ИХР РАН

VII Международная научная конференция

КИНЕТИКА и МЕХАНИЗМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ.

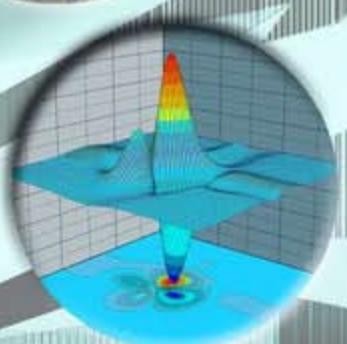
Кристаллизация и материалы нового поколения

и II Всероссийская школа молодых ученых по кинетике и механизму кристаллизации









ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

25-28 сентября 2012 г.

ИВАНОВО, Россия

Российская академия наук
Научный совет по химической технологии
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН
Министерство образования и науки РФ
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Ивановский государственный химико-технологический университет
Российское химическое общество им. Д. И. Менделеева



VII Международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения"

25 - 28 сентября 2012
г. Иваново

Оргкомитет

Председатель оргкомитета
чл.-корр. РАН Мелихов И.В.(МГУ, Москва)
Сопредседатель
проф. Захаров А.Г. (ИХР РАН, Иваново)
Ученый секретарь
к.х.н. Алексеева О.В. (ИХР РАН, Иваново)

акад. РАН Алдошин С.М.(ИПХФ РАН,Черноголовка)
чл.-корр. РАН Алымов М.И. (ИМЕТ РАН, Москва)
проф. Агеев Е.П. (МГУ, Москва)
проф. Бауэр-Брендл А. (Дания)
чл.-корр. РАН Баринов С.М. (ИМЕТ РАН, Москва)
чл.-корр. РАН Бачурин С.О. (ИФАВ РАН, Черноголовка)
д.х.н. Бердоносов С.С. (МГУ, Москва)
проф. Блиничев В.Н. (ИГХТУ, Иваново)
к.х.н. Божевольнов В.Е. (МГУ, Москва)
чл.-корр. РАН Бойнович Л.Б. (ИФХЭ РАН, Москва)
проф. Велага С. (Швеция)
чл.-корр. РАН Гудилин Е.А. (МГУ, Москва)
чл.-корр. РАН Гусаров В.В. (ИХС РАН, С.-Петербург)
проф. Дехаен В. (Бельгия)
акад. РАН Дианов Е.М. (ИОФ РАН, Москва)
акад. РАМН Егоров А.М. (МГУ, Москва)
проф. Идрисси А. (Франция)
акад. РАН Иевлев В.М. (ВГУ, Воронеж)
акад. РАН Каблов Е.Н. (ВИАМ, Москва)
проф. Каманина Н.В. (НПК "ГОИ им. Вавилова", С.-Петербург)
д.х.н. Киселев М.Г. (ИХР РАН, Иваново)
чл.-корр. РАН Койфман О.И. (ИГХТУ, Иваново)
проф. Колкер А.М. (ИХР РАН, Иваново)
проф. Кулов Н.Н. (ИОНХ РАН, Москва)
акад. РАН Лунин В.В. (МГУ, Москва)
акад. РАН Мержанов А.Г. (ИСМАН РАН, Черноголовка)
д.х.н. Перлович Г.Л. (ИХР РАН, Иваново)
проф. Рашкович Л.Н. (МГУ, Москва)
акад. РАН Саркисов П.Д. (РХТУ, Москва)
акад. РАН Солнцев К.А. (ИМЕТ РАН, Москва)
акад. РАН Третьяков Ю.Д. (МГУ, Москва)
д.м.н. Трещалина Е.М. (ГУ РОНЦ, Москва)
проф. Усольцева Н.В. (ИвГУ, Иваново)
проф. Федоров М.В. (Шотландия)
проф. Федоров П.П. (ИОФ РАН, Москва)
акад. РАН Холькин А.И. (ИОНХ РАН, Москва)
акад. РАН Цветков Ю.В. (ИМЕТ РАН, Москва)
акад. РАН Цивадзе А.Ю. (ИФХЭ РАН, Москва)
чл.-корр. РАН Чекмарев А.М. (РХТУ, Москва)
чл.-корр. РАН Чернов А.А. (ИК РАН, Москва;США)
акад. РАН Чурбанов М.Ф. (ИХВВ РАН, Н. Новгород)
проф. Шарнин В.А. (ИГХТУ, Иваново)
проф. Щеблыкин И.Г. (Швеция)
акад. РАН Шевченко В.Я. (ИХС РАН, С.-Петербург)
чл.-корр. РАН Ярославцев А.Б. (ИОНХ РАН, Москва)

Локальный оргкомитет

Елисеева О.В. (ИХР РАН, Иваново)
Ефремова Л.С. (ИХР РАН, Иваново)
Куликова Л.Б. (ИХР РАН, Иваново)
Носков А.В. (ИХР РАН, Иваново)
Потемкина О.И. (ИХР РАН, Иваново)
Пуховский Ю.П. (ИХР РАН, Иваново)
Родионова А.Н. (ИХР РАН, Иваново)
Рябова В.В. (ИХР РАН, Иваново)
Трусова Т.А. (ИХР РАН, Иваново)

Российская академия наук
Научный совет по химической технологии
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН
Министерство образования и науки РФ
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Ивановский государственный химико-технологический университет
Российское химическое общество им. Д. И. Менделеева



II Всероссийская школа молодых ученых по кинетике и механизму кристаллизации

25 - 28 сентября 2012
г. Иваново

Конференция и школа проводятся при участии и поддержке:

Российская академия наук

Научный совет по химической технологии

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН

Министерство образования и науки РФ

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Ивановский государственный химико-технологический университет

Российское химическое общество им. Д. И. Менделеева

Российский фонд фундаментальных исследований

Компания МЕТТЛЕР ТОЛЕДО

Компания INTERTECH Corp.

Компания Bruker

ЗАО "ШАГ"

Журнал "Сверхкритические флюиды: теория и практика"

МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ. ПАТОЛОГИЯ, ТЕРАПИЯ

Николаев А.Л.[1], Трещалина Е.М.[2]
[1]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*ГУ Российский онкологический научный центр имени Н.Н. Блохина РАМН*
nic@radio.chem.msu.ru

В работе суммируется опыт совместных исследований Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, Онкологического центра имени Н.Н.Блохина РАМН, в области экспериментального изучения роли кристаллизационных процессов в терапии онкологических заболеваний. Проанализированы физико-химические процессы, лежащие в основе патологий, приводящих к нарушению костных структур и возникновению петрификатов в различных системах организма. Систематизированы основные подходы к терапии атеросклероза. Предложены методы терапии онкологических заболеваний с использованием агрегатов кристаллических наночастиц – соносенсибилизаторов. Экспериментально показана возможность направленного синтеза в некоторых злокачественных опухолях твердофазных кристаллических включений, являющихся эффективными локальными преобразователями акустической энергии в тепловую и химическую. Разработана математическая модель фазообразования в поровом пространстве сосудистой системы опухоли, описывающая локализацию кристаллической фазы, скорость образования, распределение по размерам. Осуществлено полномасштабное доклиническое исследование производных фталоцианинов цинка и кобальта, синтезированных в опухоли и используемых в качестве соносенсибилизаторов. Изучены механизмы цитотоксичности, терапевтическая эффективность, острая и хроническая токсичность, влияние на метастазирование. Получены доказательные экспериментальные данные об эффективности и безопасности метода. Предложены оптимальные схемы для проведения клинических исследований в РОНЦ им. Н.Н. Блохина РАМН.

Для некоторых типов опухолей не удается синтезировать необходимое количество твердой фазы непосредственно в опухоли. В этом случае возможно введение в кровоток наночастиц, синтезированных *in vitro*. Основной проблемой при таком способе введения является проблема токсичности. Нами предложено использовать в качестве кристаллического соносенсибилизатора гидроксиапатит (ГАП). ГАП выбран по причине его биосовместимости. Для снижения риска эмболии разработана методика синтеза высокодисперсного гидроксиапатита в ультразвуковом поле с последующей адсорбцией альбумина. Полученный в таких условиях гидроксиапатит имел средние размеры 100 нм и узкое распределение частиц по размерам. Установлено, что сочетанное действие ультразвука и гидроксиапатита приводит к выраженному супераддитивному торможению роста опухоли и зависит от временного интервала между введением НЧ и УЗ воздействием.

Получено достоверное повышение эффективности в 2 раза по сравнению с действием одного ультразвука. Установлено, что сенсибилизирующая активность ГАП зависит от природы соединения, связанного с его поверхностью.

В настоящее время проводятся доклинические исследования по терапевтической эффективности комбинированного действия ультразвука и ГАП, конъюгированного с биологически активными соединениями различной природы, обеспечивающими направленный транспорт ГАП в опухолевую ткань.

НАУКА О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СТАДИИ ПОДЪЕМА

Мелихов И.В.
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
melikhov@radio.chem.msu.ru

В настоящее время информация о кристаллизации сосредоточена в 1 млн. статей и патентов. В начале 21 века темп возрастания числа статей и патентов скачкообразно увеличился в 3 раза, что указывает на новый этап развития науки о кристаллизации. На этом этапе данные о процессе кристаллизации и его результатах накапливают в объеме, достаточном для публикации 20-30 тыс. статей в год, широко используя различные методы характеризации условий и продуктов кристаллизации, начиная от атомно-силовой и электронной микроскопии нанокристаллов и кончая рентгенофазовым и химическим анализом продуктов на разных стадиях их образования. Накопленные экспериментальные данные указывают на то, что в настоящее время имеется возможность установления закономерностей объединения молекул в нанокристаллы и агрегаты путем сопоставления экспериментальных данных без произвольных предположений о поведении молекул. Имеется возможность разработать

полуэмпирическую теорию зарождения, роста и агрегирования кристаллических частиц на мезокинетическом уровне детализации указанных явлений.
Такая теория должна привести к формулированию кинетического уравнения для изменения функции распределения кристаллических частиц по состояниям в процессе выделения твердого вещества из пересыщенной среды и его использования как функционального материала. Это уравнение, обобщающее экспериментальные данные при отсутствии допущений, которые нельзя проверить независимыми опытами, должно привести к формулированию свода реальных краевых задач о кристаллизации при различных воздействиях на частицы и разнообразных краевых условиях.
Решение этих задач приведет к разработке методологии компьютерного выбора энергосберегающего маршрута проведения кристаллизации с целью получения твердого вещества, частицы которого предполагается использовать при создании материала.
Такая методология предполагает:

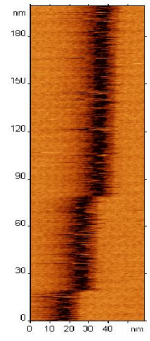
- Сопоставление априорной модели кристаллизации данного вещества, включающей кинетическое уравнение с неизвестными частотами укрупнения частиц, подлежащими экспериментальному измерению;
- Определение указанных частот и формирование апостериорной модели с учетом результатов измерений;
- Верификация апостериорной модели применительно к лабораторному, а затем промышленному кристаллизатору;
- Разработка системы компьютерного выбора оптимальной конструкции и режима кристаллизатора на основе решения краевых задач, составленных с помощью апостериорной модели.

Положительный опыт использования данной методологии уже накоплен.

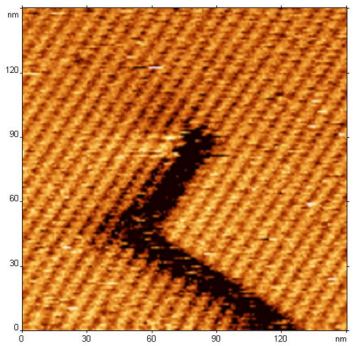
МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СЛОИСТОГО РОСТА КРИСТАЛЛОВ В РАСТВОРЕ И ВОЗМОЖНОСТИ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Рашкович Л.Н.
Физический факультет МГУ, Москва, Россия
rashk@polly.phys.msu.ru

Атомно-силовой микроскоп – пока единственный прибор, который позволяет наблюдать элементарные процессы на поверхности растущих в растворе кристаллов. Однако временное и пространственное разрешение микроскопа недостаточно, чтобы понять, что является строительной единицей кристалла, и увидеть молекулы внутри элементарной ячейки. Поэтому в докладе результаты экспериментов будут обсуждаться в рамках кристалла Косселя.
Скорость движения ступеней определяют плотность изломов (ρ, шт/см) и частоты присоединения к излому и отрыва от него строительных единиц (w^+ и w^-, шт/с).



Грани кристаллов ромбического и моноклинного лизоцима.
Слева – элементарная ступень с двумя изломами. Справа – два первых сегмента нового витка дислокационной спирали. Угол между ними не размыт, изломов нет. Очевидно, w^- меньше частоты сканирования.



Зафиксировать изломы в растворе можно лишь, при малой их плотности, но определить ρ трудно. Здесь может помочь построение функции распределения для расстояния между изломами.
Теория дает путь для определения ρ и ω^- путем вычисления корреляционных функций положения участков ступени. Для этого нужно знать координаты всех этих участков. Определение координат может быть автоматизировано. При заданном положении (y) места на ступени, отключив вертикальное движение сканера, можно вычислить временную корреляционную функцию

$$W^2(\Delta t) = \langle [x(t) - x(t+\Delta t)]^2 \rangle = (\chi \Delta t)^{1/2}, \quad \chi = 2a^6 w^- \rho/\pi.$$

Здесь x – координата участка в направлении движения ступени, усреднение ведется для всех t при постоянном значении Δt, a – параметр элементарной ячейки кристалла. Аналогично, пространственная корреляционная функция при t = const

$$W^2(\Delta y) = <[x(y) - x(y+\Delta y]^2> = \Delta y a^2 \rho$$

также может быть вычислена по координатам ступени, если известны χ, частота сканирования и размер кадра.

Практика показывает, что игла микроскопа воздействует на ступень и истинные координаты узнать не просто. Соответствующие трудности обсуждаются в докладе.

Сегодня принято считать, что величины w^- и ρ не зависят от пересыщения ($s = w^+|w^-$), но есть факты, которые этому противоречат. В частности поэтому, экспериментальное определение влияние s на обсуждаемые параметры кристаллизации весьма актуально.

ЧТО УПОРЯДОЧИВАЕТ МЕЗОКРИСТАЛЛИТЫ, КОГДА ОНИ СТРОЯТ ПСЕВДОМОНОКРИСТАЛЛ ИЛИ ТЕКСТУРУ?

Чернов А.А.
Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, 94550, USA
chernov2@llnl.gov

Мезокристаллы размером в десятки нм укладываются в псевдомонокристалл с ориентационной точностью до градусов, а в текстуру – до десятка градусов [1,2,3]. Оствальдовское созревание через раствор-содержащие поры в агломерате [3] вряд ли годится для объяснения, т.к. поры, скорее всего, изолированы друг от друга. В этом случае время созревания определяется диффузией вакансий, а не ионов в растворе, т.е. на 5 – 7 порядков длиннее, чем реальные миллисекунды.

Более вероятная возможность – это анизотропное ван-дер-ваальсово дальнодействие ***в процессе*** агрегации мезокристаллитов, задолго до вступления в игру молеулярного близкодействия. Действительно, даже субмиллиметровые кристаллики K-Al квасцов прилипали своими {111} гранями к грани (111) макрокристалла в строго параллельной или антипараллельной азимутальной ориентациях в 49% случаев [4]. Взаимная ориентация может происходить из анизотропии формы мезокристаллов и их диэлектрической постоянной ε. Для примера последней можно взять $\delta = (\varepsilon_I / \varepsilon_{II}) - 1 = 0.1$ в системе сферических частиц радиусом R=10 nm в жидкости с динамической вязкостью $\eta = 10^{-2} g/cm.s$ (вода) в поле монокристалла или текстуры на расстоянии $L = 100nm$. Тогда ориентирующее вращение релаксирует за время $\tau = 32\pi^2 L^2 R\eta(\lambda/R)^3 / \hbar\omega\delta = 14s$, примерно отвечающее скорости $L/\tau \approx 10^{-6} cm/s$ продвижения фронта текстуры $BaCO_3$ с прослойками a- SiO_2 [5]. Здесь λ есть характерная длина УФ волны, ответственной за дисперсионное взаимодействие и эквивалентная частоте $\omega = 6.10^{15} rad/s$, а постоянная Планка $\hbar = 10^{-27} erg.s$. Будут также рассмотрены другие процессы.

1. I.H.Colfen, M.Antonietti. Mesocrystals and Nonclassical Crystallization. J.Wiley, 2008.
2. И.В.Мелихов и др. Неорг. мат., 1988, **24**, 448.
3. B.Judat, M.Kind. J.Coll. Interf. Sci., 2004, **269**, 341.
4. M.Shaskolsky, A.Schubnikow. Zs. Kristallographie, 1933,**85**, 1.
5. J.M.Garcia Ruiz et al. Science, 2003, **302**, 1194; 2009, **323**, 362

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ФОСФАТ-КАЛЬЦИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИМПЛАНТАТОВ

Иевлев В.М.[1,2], Баринов С.М.[2], Комлев В.С.[2], Костюченко А.В.[1], Пугачев А.Т.[3], Стариков В.В.[3]
[1] *Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия*
[2] *Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия*
[3] *Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина*
rnileme@mail.ru

Представлены результаты комплексного исследования тонких (до 3 мкм) покрытий на основе гидроксиапатита (ГА), наносимых методами высокочастотного магнетронного распыления и ионно-лучевого распыления керамической мишени соответствующего состава. Методами рентгеновской дифрактометрии, дифракции электронов, просвечивающей электронной микроскопии, оже-электронной спектроскопии, резерфордовского обратного рассеяния, рентгено-электронной спектроскопии, растровой электронной микроскопии, ИК-спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии показана возможность синтеза компактных нанокристаллических структур ГА элементного состава, близкого к стехиометрическому, впервые выявлена дислокационная структура большеугловых межзеренных границ.

Методом наноиндентирования исследован механизм деформации покрытий, показана зависимость твердости от структуры (нанокристаллическая, аморфная, аморфно-кристаллическая), предложен механизм проявления микропластичности ГА.
Измерены макронапряжения в гетеросистеме ГА покрытие - металл, сделана оценка температурного коэффициента расширения ГА покрытия. Методом скратч-тестирования исследована адгезия покрытий, предложены способы ее повышения.
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №11-03-90426-Укр_ф_а) и ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» (госконтракты №02.513.11.3159 и №16.512.12.2011-ВГУ).

НЕАВТОНОМНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА: КЛАССИФИКАЦИЯ, ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ, ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

Альмяшева О.В., Гусаров В.В.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
victor.v.gusarov@gmail.com

Рассматриваются особенности поведения вещества в системах с пространственными ограничениями различного вида. Приводится классификация физико-химических систем с пространственными ограничениями
- по форме и характеристическим размерам областей, занимаемых веществом;
- по типам взаимодействия веществ, расположенных внутри областей, образующих ограничения;
  по физико-химическим особенностям состояния вещества в системах с пространственными ограничениями.

Теоретически и экспериментально показано влияние пространственных ограничений, формирующих наноразмерные области в системах, на переход веществ в неавтономное состояние.
Описаны особенности процессов химических и фазовых превращений и массопереноса вещества в областях, характеристические размеры которых имеют нанометровый масштаб. Показано, что такие особенности поведения вещества связаны, как правило, с его неавтономным состоянием.
Приведены примеры применения ряда оксидных веществ в неавтономном состоянии для получения материалов с перспективными для практического использования свойствами.
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00889-а)

AQUEOUS SOLUBILITY AND DISSOLUTION PROPERTIES OF PHARMACEUTICAL COCRYSTALS

Sitaram Velaga
Department of Health Sciences, Lulea University of Technology, Lulea, Sweden, SE-97632

A majority of new molecular entities nominated in recent years for development as therapeutic medicines have poor bioavailability owing to their poor solubility and often require unconventional (expensive and risk-intense) approaches in drug product development. In order to avoid complex and costly formulation approaches, it is customary to explore the possibility of altering the solid-state properties of drug molecules to significantly enhance intrinsic dissolution rate or solubility, and thereby, bioavailability. Pharmaceutical cocrystals have emerged as alternative solid forms in fine tuning drug substance physical properties including solubility and dissolution rate. Whilst good progress has been made with regards to knowledge in cocrystal design, screening and crystallization methods, our understanding of solubility and dissolution behavior of cocrystals in aqueous media is still limited, which will be the focus of presentation.
The following topics will be discussed with the help of two model cocrystal systems.

- pH-solubility models for different cocrystals
- Measurement and utility of eutectic points in estimating cocrystal pH-solubility curves
- Solubility advantage of cocrystals and relative contribution of lattice energy and solvation properties
- Solubility and dissolution mismatch in cocrystals
- Strategies to control transformation (or supersaturation) of cocrystals in aqueous media

ПРОФИЛИРОВАННЫЕ КРИСТАЛЛЫ САПФИРА ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ ХИРУРГИИ, ТЕРАПИИ И ДИАГНОСТИКИ ЗЛОКАЧЕСТВЕННЫХ ОПУХОЛЕЙ

Курлов В.Н., Шикунова И.А.
Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, Россия
kurlov@issp.ac.ru

Сапфир обладает оптическим пропусканием в широком диапазоне длин волн, высокими термостойкостью, твердостью, прочностью и теплопроводностью. Химическая инертность к крови и тканям человека, в том числе электролитическая пассивность, коррозионная стойкость делают сапфир эффективным заменителем кварца и других материалов, используемых в медицине. В ИФТТ РАН разработаны уникальные методики выращивания профилированных кристаллов сапфира с протяженными капиллярными каналами диаметром 450-600 мкм, что позволило создать новые направления в медицинских технологиях диагностики, терапии и хирургии злокачественных опухолей.
На основе сапфировых лент с капиллярными каналами разработан принципиально новый тип хирургических инструментов - скальпели с возможностью одновременной резекции и флуоресцентной диагностики состояния резецируемой ткани в окрестности режущего острия непосредственно в процессе хирургической операции. Спектроскопическая диагностика ткани с применением фотосенсибилиаторов позволяет объективно оценивать степень кровенаполненности органов для планирования коагуляции и определять наличие злокачественной опухоли для оценки ее распространенности и правильности выбора объема резецируемой ткани.
На основе сапфировых игловых капилляров разработаны новые устройства доставки лазерного излучения для внутритканевой фотодинамической терапии, лазерной термотерапии и абляции опухолей простаты, печени, щитовидной железы, мозга. Наряду с высокой химической стойкостью сапфировых защитных капилляров можно управлять распределением лазерного излучения в ткани. Установлены пороговые значения постоянных потоков и локальных флуктуаций световых и тепловых полей, приводящих к необратимым изменениям в биотканях.
Разработаны сапфировые аппликаторы для безопасной управляемой лазерной термотерапии подкожных опухолей, которые позволяют: существенно сократить продолжительность сеанса фотодинамической терапии и гипертермии в условиях применения большей мощности лазерного облучения; исключить термическое повреждение неоднородных тканей в зоне лазерного воздействия и его ореолу тканях при данных параметрах мощности излучения.
Разработан сапфировый коагулятор-аспиратор с возможностью флуоресцентной диагностики для удаления внутримозговых опухолей, который проводит одновременную лазерную коагуляцию для гемостаза, аспирацию опухоли, а также производит локальные количественные измерения накопленных флуоресцентных маркеров в мозговой ткани для выявления и более точного и полного удаления опухолевой ткани.
Разработаны сапфировые криодеструкторы для формирования одновременного или последовательного с криовоздействием лазерного температурного воздействия биоткани. Разработки проходят клинические испытания в передовых онкологических научно-исследовательских и клинических центрах.

НОВЫЕ ТРЕНДЫ В ИСПОЛЬЗОВАНИИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ В ПРОЦЕССАХ МИКРОНИЗАЦИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Покровский О.И., Паренаго О.О.
ЗАО «ШАГ», Москва, Россия
opokrovskiy@schag.ru

Сверхкритические флюидные (СКФ) технологии кристаллизации, микронизации и формирования твердых материалов интенсивно развиваются на протяжении последних нескольких десятков лет. Под данным собирательным названием принято понимать целый комплекс довольно разнообразных приемов, в которых для решения технологических задач, связанных с микронизацией твердых субстанций, используются сверхкритические флюиды, которые могут выполнять функцию растворителя, осадителя (антирастворителя), разбавителя и т.д. Они используются для получения микро- и нанопорошков с узким распределением частиц по размерам, изготовления активных фармацевтических субстанций сложного состава, напылений для создания поверхностей с заданными свойствами и проч. Преимущества этих технологий - использование низких температур, позволяющее получать порошки термолабильных и легкоплавких соединений, возможность управление распределением частиц по размерам, отсутствие загрязнения твердого продукта следами растворителей, экологичность - обуславливают их перспективы в промышленности, прежде всего в фармации.

В докладе буден дан краткий обзор последних достижений в области использования СКФ-микронизации для получения препаратов активных фармацевтических субстанций и биологически активных веществ. Будут рассмотрены примеры получения импрегнатов биорезорбируемых полимеров полярными лекарственными субстанциями методами PGSS, ASES и проч. для производства препаратов пролонгированного действия, микронизации термолабильных водорастворимых соединений, а также легкоплавких полимеров методом SAA, формирования супергидрофобных поверхностей путем распыления на поверхность восков методом RESS и ряд иных современных трендов в развитии сверхкритических технологий микронизации и кристаллизации. В завершающей части доклада будет дано описание лабораторного оборудования, производимого компаниией Waters Corp. для реализации сверхкритических флюидных технологий микронизации.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СПИНТРОНИКИ

Агафонов А.В., Виноградов В.В., Виноградов А.В.
Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия
E-mail:ava@isc-ras.ru

Разбавленные магнитные полупроводники (РМП) представляют собой перспективный класс материалов, обладающих магнитными и полупроводниковыми свойствами, являющийся элементной основой нового направления в микроэлектронике - спинтроники. РМП на основе систем CoO-TiO_2, Fe_3O_4-TiO_2, CuO-TiO_2 представляют интерес благодаря высокой температуре Кюри (выше 300К). Вместе с тем, недостатком РПМ является малое время релаксации спин-поляризованного тока. Органические материалы обладают значительными временами электронной релаксации, на 3 порядка превышающими релаксацию в керамических материалах. В основе предлагаемого исследования лежит идея создания гибридных разбавленных магнитных полупроводников на основе систем CoO-TiO_2, $Fe3O_4$-TiO_2, CuO-TiO_2 в полимерной матрице.

В спинтронных устройствах на основе полимерных материалов могут быть объединены электрические, оптические и магнитные функциональные возможности традиционных разбавленных магнитных полупроводников. Кроме того, у разбавленных магнитных полупроводников в полимерной матрице есть технологические преимущества по сравнению с неорганическими композитами, связанные с возможностью использования низкотемпературных методов получения пленок, таких как покрытие вращением, струйная печать, регулируемые электронные свойства, получение электронных устройств большой площади. Вместе с тем, получение разбавленных магнитных полупроводников в полимерной матрице имеет ряд трудностей. Это связано с тем, что традиционные методы получения разбавленных магнитных полупроводников, такие как керамический подход, связанный с предварительным тонким измельчением, смешением и обжигом компонентов, методы конденсации из газовой фазы, золь-гель процесс, методы соосаждения, гидротермального синтеза сопряжены с использованием высоких температур для синтеза. Это исключает возможность получения нанокомпозитов с равномерным распределением магнитных частиц в объеме полимера. Для получения разбавленных магнитных полупроводников в полимерной матрице необходимы новые подходы, в которых синтез разбавленных магнитных полупроводников не был бы сопряжен с воздействием высоких температур, а протекал бы непосредственно в растворе или в коллоидной системе с растворенными в них матричными полимерами. Нами разработан новый подход для получения хорошо окристаллизованных композиционных материалов структурного типа псевдобрукита и ильменита в водной среде, в процессе, основанном на взаимодействиях в коллоидных системах, не включающем стадию прокаливания выделенного порошка. Установлено, что получение окристаллизованного псевдобрукита требует тщательного подбора исходных стехиометрических соотношений реагирующих компонентов, обеспечивающих формирование кристаллитов TiO_2-Fe_2O_3 в процессе взаимодействия продуктов гидролиза изопропилата титана и продуктов пептизации гидрозоля магнетита Fe_3O_4(магнетит).

Показано, что необходимым условием формирования кристаллических фаз шпинельного типа в данном случае является использование наночастиц FeO(OH) в качестве первичных центров кристаллизации. Предложен механизм химических превращений при формировании кристаллофаз псевдобрукита. Методами динамического светорассеяния и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота исследована структура формируемых материалов, обладающих микро и мезопористой структурой. Сравнительный анализ спектров поглощения показал проявление синергетического эффекта смещения полосы поглощения псевдобрукита в красную область. Для материалов на основе титаната кобальта разработан новый подход, направленный на получение кристаллических наночастиц шпинельного типа в водном растворе с использованием гетерогенной системы, когда один из компонентов реакции является

твердофазным. Установлено, что образование фазы ильменита происходит при частичной дегидратации аквакомплекса $[Co(OH_2)_6]^{2+}$ до состояния одно- или двуводного комплекса ($[Co(OH_2)](OH)_2$; $[Co(OH_2)_2](OH)_2$). Проведен анализ состава формирующихся материалов, в зависимости от стехиометрических соотношений компонентов, с использованием рентгенофазового анализа. Исследовано влияние формирующейся предструктуры материалов, образующейся в процессе межфазного взаимодействия коллоидной системы, на рост и стехиометрическое соотношение кристаллических фаз, структурированных в результате температурной обработки. Из сформированных растворов гидрозолей магнитных материалов в присутствии полимеров и наночастиц TiO_2 получены однородные, эластичные покрытия, содержащие фазы магнитных полупроводников. С использованием низкотемпературного золь-гель синтеза получены фотохромные пленочные гетероструктуры на основе системы CuO-TiO_2, обладающие магнитными свойствами. Проведен сравнительный анализ магнитных характеристик РМП и РМП в полимерной матрице.

Работа выполнена при поддержке грантом РФФИ 11-03-12063-офи-м-2011

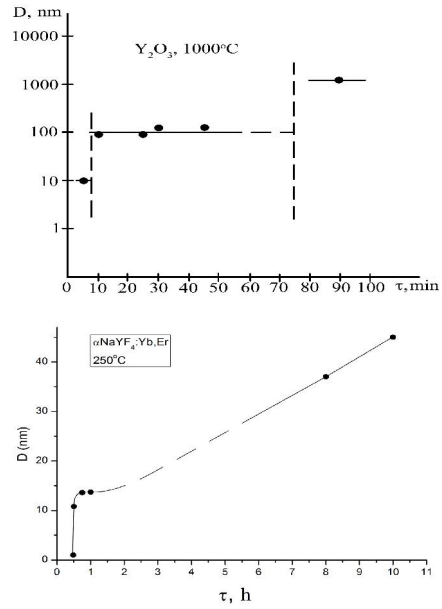
КВАНТОВАНИЕ НАНО-, МИКРО- И МАКРООБЪЕКТОВ

Федоров П.П.
Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия, ppf@lst.gpi.ru

В процессах массовой кристаллизации регулярно наблюдается ступенчатое изменение размера образующихся частиц [1, 2]. Эти явления наталкивают на мысль о дискретном энергетическом спектре ансамблей частиц. Одной из причин этого загадочного явления может быть подчинение ансамблей статистическому уравнению типа уравнения Шредингера. Попытки такого описания периодических физико-химических процессов делались давно [3-5], причем отмечалось аналогия уравнений статистики и квантовой механики.

Многочисленные эксперименты продемонстрировали выполнение соотношения типа $\lambda v = const$, где λ - характерная длина, v – скорость диффузии, которое соответствует уравнению де Бройля, описывающему «волны материи». Понятие «волны диффузии» было введено еще Ледюком [6]. Описание квантовых эффектов при механической обработке твердых тел содержится в [7].

Характерным отличием поведения нано- микро- и макросистем от квантовой механики является отсутствие универсальной постоянной типа постоянной Планка.



Увеличение размера наночастиц в процессе синтеза [1, 2].



Агат (Забайкалье) – формирование колец Лизеганга в природной пробирке.

1. П.П. Федоров, В.В. Воронов, В.К. Иванов и др. *Росс. нанотехнологии*, 2010, **5,** 37.
2. P.P. Fedorov, A.A. Luginina, S.V. Kuznetsov, V.V. Osiko. *J. Fluorine Chem.* 2011, **132**, 1012.
3. R. Furth. *Z. Physik*, 1933, **81**, 143.
4. J.A. Christiansen, I. Wulff. *Z. Phys. Chem.*, B, 1934, **26**, 187-194.
5. Ф.М. Шемякин, П.Ф. Михалев. Физико-химические периодические процессы. Изд.АН СССР,1938,184.
6. S. Leduc. Theorie phisico-chimique de la vie et generations spontanies. Paris, 1910. 202p.
7. А.В. Шубников. Труды Ломоносовск. ин-та геохим., кристаллогр., и минерал. Кристаллогр. сер., 1936, вып. 8, 23-44.

DESIGN OF DRUG MOLECULES AND PHARMACEUTICAL SYSTEMS FOR IMPROVEMENT SOLUBILITY

Perlovich G.L.
Division of Physical Chemistry of Drugs, Krestov's Institute of solution chemistry of the Russian Academy of Sciences, Akademichesky str., 1, 153045 Ivanovo, Russia
glp@isc-ras.ru

Poor solubility of drugs in aqueous medium is one of the key problems at the design of drug molecules. The analysis of last decade literature data showed that novel drugs on the market become more lipophilic and, as a consequence, less soluble in water. Approximately 40 % of drugs on the market of European countries, US and Japan are practically insoluble. Therefore a lot of researcher's efforts are addressed to solve the problem. Around 30 % of drugs on the market and 70 % in the drug research and development pipeline correspond to the compounds with high permeability and low solubility characteristics (II class of substances corresponding to the Biopharmaceutical Classification System introduced by Amidon with co-workers [1]). This class of compounds is especially a subject of scrupulous attention of pharmaceutical companies, because most of the compounds have passed through preclinical and clinical trials, therefore it is not necessary to waste money and time before the drug will come to the market.

It will be considered various ways to improve solubility active pharmaceutical ingredients (API). Especial attentions will be paid on the design of individual drug molecules, their thermodynamic characteristics in aqueous solutions and analysis of impact of structural drug modification (without disturbing pharmacological site) on the different physico-chemical properties.

At the last decade to improve API solubility properties it was developed a new pharmaceutical systems based on cocrystal technologies. One of the cocrystal advantages is their high thermodynamic stability and essential improvement of solubility and permeability characteristics in comparison with individual component (API). The considerable deficiency of the cocrystal technology can be attributed with low predictability of cocrystal formation. Another deficiency consists in impossibility to predict situations connected with improvement or impairment of drug solubility properties in cocrystal in comparison with individual compound (API). In other words, the successful cocrystal preparation for the assumed drug and co-former does not guarantee drug solubility improvement. We like to analyze more carefully the noted problems with point of view of thermodynamic aspects and propose some new algorithms screening procedures.

This work was supported by BioSol project (2010-1.1-234-069) and Federal Agency for Science and Innovations (N 02.740.11.0857)

[1] Amidon et al. Pharm. Res. 1995,12:413–420.

СОЛЬВАТИРОВАННЫЙ ЭЛЕКТРОН КАК РЕАГЕНТ ГОМОГЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Колесников А.А., Заремба В.И.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
wisekaa@bk.ru

Многолетний опыт практического применения и теоретического осмысления метода тензоимпульсной регуляции [1] обнаружил ещё одну его весьма полезную функцию – эвристическую. Тонкая регуляция макроскопически гетерогенных процессов в конденсированных средах обеспечивает синхронизацию самоорганизующихся диссипативных структур (ДС), не затрагивая механизма, термодинамики и кинетической топологии контролируемых процессов. Наблюдается лишь селективное резонансное возрастание константы скорости вдоль соответствующей траектории химической реакции при существенном ускорении массотеплообмена.

Наиболее эффективно метод реализуется для регуляции и исследования электрохимических процессов, где скорость совокупных окислительно-восстановительных реакций пропорциональна гальваническому электротоку. Маршрут процесса определяется значением электродного потенциала, адекватное значение коего близко к измеренному лишь в квазистатическом режиме, когда формирование ДС спорадично и фрагментарно, и регуляция неэффективна. Однако реальные высокоинтенсивные электрохимические процессы в тензоимпульсном регулятивном режиме дают специфическую информацию, которая не может быть получена традиционными инструментальными методами.

Объектом представляемого здесь анализа послужил первый в истории гальваностегии метод электрохимического хромирования катодов в кислых хромато-сульфатных ваннах, отточенный за полтора столетия, казалось бы, до совершенства, но показывающий самую низкую в гальваностегии материало- и

энергоэффективность. При этом и механизм, и кинетика хромирования остаются загадкой, несмотря на обилие всё возрастающего количества новых экспериментальных данных и частных трактовок [2, 3], не только не способствующих решению проблемы, но, наоборот, усугубляющих её. Выход был найден в сопоставлении материалов публикаций и эффектов регуляции гальваники хромирования с отказом от традиционных моделей, в частности, – от рассмотрения геометрической двумерности реакционной зоны – адсорбированного слоя компонентов жидкой фазы на «поверхности» электрода с заменой его на тонкий (в пределах микрона) слой мезофазы вихревых ДС, самоорганизующихся во встречных потоках электромассопереноса. И главное: только привлечение к анализу «enfant terrible» химии – термоэмиттированных из металла в мезофазу т.н. сольватированных электронов [4] как непременных участников транспортных и окислительно-восстановительных процессов образования атомов, их слияния в частицы гидрозоля в объёме мезофазы и дальнейшей эволюции позволило согласованно объяснить практически все наблюдаемые эффекты промышленных технологий [2] и специальных лабораторных исследований [3] гальванического хромирования. Обсуждаемые здесь материалы могут быть полезными в анализе и объяснении механизма широкого круга процессов кристаллизации в разных средах.

1. А.А.Колесников, В.И.Заремба. *Альтернативная энергетика и экология*, 2011, **6**, 99–108.
2. Л.Н.Солодкова, В.Н.Кудрявцев. Электролитическое хромирование. – Красноармейск: ООО «ГЕО-ТЭК», 2007. – 191 с.
3. Вопросы теории хромирования / Ред. Ю.Ю. Матулис. – Вильнюс: ГИПНЛ, 1959. – 194 с.
4. Р.Р.Салем. Начала теоретической электрохимии. – М.: КомКнига, 2005. – 320 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ПОМОЩИ ТЕХНОЛОГИЙ ИЗМЕРЕНИЙ В РЕЖИМЕ РЕАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ FBRM® и PVM®

Хейли И.[1], Орлов И.С.[2], Арсеньев В.В.[2]
[1]*Mettler Toledo Ltd. 64 Boston Road, Beaumont Leys Leicester, LE4 1AW, United Kingdom*
[2]*ЗАО «Меттлер-Толедо Восток», 101000 Россия, Москва, Сретенский бульвар 6/1, офис 6*
Ivan.Orlov@mt.com

В процессе кристаллизации происходит целый ряд процессов, которые влияют как на ход процесса, так и на конечный продукт. Среди них зарождение и рост частиц, агломерация, разрушение, растворение, изменение формы. Понимание процесса кристаллизации и контроль за формой и размером частиц имеют особую важность для получения хорошего выхода, чистоты, фильтруемости, насыпной плотности.
Технологии FBRM® (Focused Beam Reflection Measurement, Измерение отражения сфокусированного луча) и PVM® (Particle Vision Microscopy, Видеомикроскопия частиц) позволяют в режиме реального времени наблюдать за распределением частиц и капель в растворе и получать визуальную информацию о форме частиц. Технологии FBRM® и PVM® запатентованы фирмой МЕТТЛЕР ТОЛЕДО, имеющей более чем 20 летний опыт применения данных технологий в науке, исследованиях и в производстве. Преимущества измерения в режиме реального времени заключаются в том, что во-первых, применяемая технология не использует допуска о форме частиц, и во-вторых, позволяет напрямую наблюдать за изменениями размеров, формы и количества частиц.

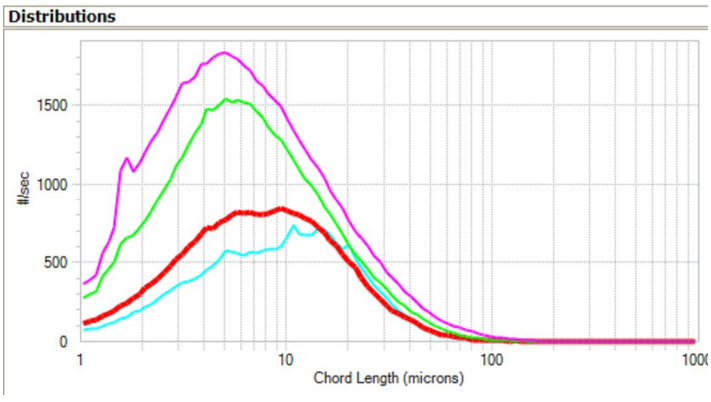


Рис.1. Пример распределения частиц по размерам в зависимости от времени (получено с помощью FBRM®)

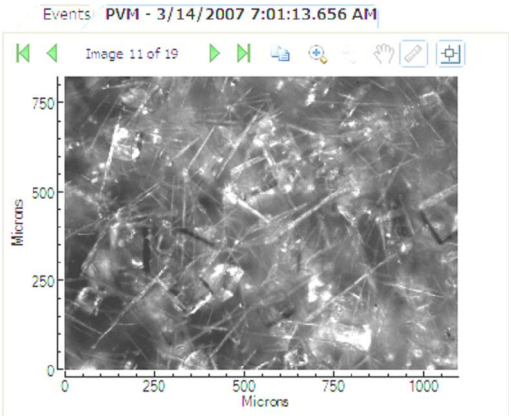


Рис.2. Пример изображения, полученного по технологии PVM®

В докладе описываются основы технологий FBRM® и PVM® и возможности применения для наблюдения за кристаллизацией.

РОЛЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПРОСТРАНСТВЕННО-НЕОДНОРОДНЫХ И ПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Агеев Е.П., Матушкина Н.Н., Струсовская Н.Л.
Химический факультет Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
ageev@phys.chem.msu.ru

При испарении растворов поверхностно активных и поверхностно инактивных веществ через асимметричную (с активным гомогенным слоем толщиной 0,2 мкм) мембрану из поливинилтриметилсилана обнаружен новый эффект, состоящий в когерентных автоколебаниях проницаемости и селективности, продолжающихся несколько часов.
Автоколебания возникают, когда имеется непериодический источник энергии, а в самой системе можно выделить подсистемы с обратной динамической связью. В данном случае источником энергии является поле внутренних напряжений в активном слое мембраны, а подсистемами служат каналы переноса массы по сплошной структуре полимера и по периодически возникающим и исчезающим микропорам вследствие проявления эффекта Ребиндера в бинарной адсорбционно-активной среде. Обратимые структурные переходы играют роль «реле» обратной связи, дающие команды на включение и отключение стадий течения по порам, что и приводит к образованию пространственной (микропористой) и периодической (колебательной) структурам. Аналогичные структуры были получены с участием аморфно-кристаллического полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Механически напряженное состояние полимера, являющиеся необходимым непериодическим источником энергии, обеспечивающим обратимые структурные перестройки, получали кристаллизацией аморфно-кристаллического полиэтилентерефталата (ПЭТФ) в растворах ПАВ. Локальное возрастание плотности за счет появления кристаллической фазы возможно лишь при локальном уменьшении плотности аморфных областей, что приводит к образованию микрогетерогенной структуры полимера, которая, как было показано, может быть микропористой. Это обстоятельство вызывает изменение механизма массопереноса в процессе первапорации и инверсию селективности разделения.
С участием ПЭТФ был реализован новый процесс введения в полимерную матрицу твердых низкомолекулярных соединений (ТНМС) с сохранением их первоначальных целевых свойств. Процесс состоит в том, что модифицирующий при кристаллизации структуру полимера раствор содержит ТНМС и выполняет при сорбции функцию транспортного средства. После десорбции растворителей ТНМС оказывается иммобилизованным в матрице полимера в целом и подвижным в объеме микродефектов. Показано, что азометины и производные стильбенов, введенные таким образом в ПЭТФ, сохраняют присущий им фотохромизм и свои спектральные свойства, наблюдаемые в растворах.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ В ПРОЦЕССАХ ИХ «САМОСБОРКИ» В ЖЕЛАТИНОВОЙ МАТРИЦЕ

Михайлов О.В.[1], Казымова М.А.[2]
[1]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*
[2]*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*
ovm@kstu.ru

Согласно данным, представленным в монографии [1] и обзорах [2-5], биополимер-иммобилизованные матричные системы, в частности тонкослойные желатин-иммобилизованные имплантаты на полиэтилен-терефталатной подложке, являются удобной средой для реализации целого ряда таких процессов синтеза макроциклических металлокомплексов, которые часто не удается осуществить в традиционных условиях проведения химических реакций, а именно в изобарных процессах в растворах и твердой фазе. Формирование соединений указанного типа является одним из ключевых направлений бурно развивающейся в настоящее время т.н. молекулярной нанотехнологии, основной концептуальной идеей которой является создание целевого объекта по принципу «снизу вверх». Вышеуказанные матричные системы содержат межмолекулярные полости, которые представляют собой своеобразные «молекулярные нанореакторы» и в которых в принципе могут реализовываться самые разнообразные химические процессы вообще и комплексообразования в частности. При протекании химических реакций в подобных «нетрадиционных» условиях имеет место, с одной стороны, предварительное снижение энтропии реакционной системы и, как следствие – существенное расширение тех температурных диапазонов, в которых они термодинамически разрешены. С другой стороны, в этих же условиях происходит своего рода «самоорганизация» возникающих в желатиновой матрице химических соединений и образование специфических фаз, слагающихся из наноразмерных кристаллов различных металлокомплексов или продуктов их дальнейших превращений.

В настоящем докладе детально рассмотрены физико-химические аспекты формирования нанокристаллических фаз из макроциклических металлохелатов, возникающих в ходе процессов «самосборки» в металлгексацианоферрат(II)ных желатин-иммобилизованных матричных имплантатах при их контакте с водными растворами, содержащими хелатообразующие азотсерусодержащие органические соединения и органические соединения с одной или двумя C=O- группами, которые выполняют роль своеобразных «строительных блоков».
Выявлены также основные закономерности этих реакций и структурные особенности образующихся в их результате металлмакро-циклических соединений.

1. О.В. Михайлов. Желатин-иммобилизованные металлокомплексы. М., Научный Мир, 2004. 236 с.
2. О.В. Михайлов. *Успехи химии*, 1995, **64**, 704-720.
3. O.V. Mikhailov. *J. Coord. Chem.,* 2008, **61**, 1333-1384.
4. O.V. Mikhailov. *Nanotechnologies in Russia*, 2010, **5**, 18-34.
5. O.V. Mikhailov. *Revs. Inorg. Chem.,* 2010, **30**, 199-273.

ПРОЦЕСС НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ И ОБЪЁМНЫЕ СВОЙСТВА ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Каманина Н.В.[1,2,3*]
[1] ФГУП «НПК «ГОИ им.С.И.Вавилова»
[2] Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, 197101, Санкт-Петербург
[3] Санкт-Петербургский государственный технический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург
**Corresponding author (Dr.Sci.) e-mail: nvkamanina@mail.ru*

В связи с интенсивным развитием Критических технологий РФ, например, по номинации «Нанотехнологии и наноматериалы», поиск и изучение новых композитов, допускающих модификацию своих свойств при наностурктурировании поверхности или объёма среды, становится своевременным и актуальным.
На основе ранее проведённых исследований [1-3] и ныне сделанного анализа, показано влияние углеродных наноструктур на изменение спектральных, прочностных, фоторефрактивных, фотопроводниковых и динамических свойств неорганических и органических материалов. Акцент сделан на структурирование композитов углеродными нанотрубками, хотя часть данных приведена для сред, структурированных фуллеренами, квантовыми точками, шунгитами и графенами.
Исследования и обработка результатов данных исследований были поддержаны грантом РФФИ №10-03-00916, а также ФЦП НТБ программой, проект «Модулятор с ПЭВ».

[1] Н.В. Каманина, В.Е.Ваганов, «Влияние углерод-содержащих наноструктур на оптические и физические свойства материалов, включая жидкие кристаллы», Жидкие кристаллы и их практическое использование, Вып.2 (32), с.5-24, **2010.**
[2] Н.В. Каманина, П.Я. Васильев, В.И.Студёнов, «Особенности наноструктурированных покрытий при использовании лазерной технологии и ориентированных углеродных нанотрубок», Письма в ЖТФ, том 37, вып. 3, с. 23-29, **2011.**
[3] N. V. Kamanina, S. V. Serov, N. A. Shurpo, S. V. Likhomanova, D. N. Timonin, P. V. Kuzhakov, N. N. Rozhkova, I. V. Kityk, K. J. Plucinski, D. P. Uskokovic, "Polyimide-fullerene nanostructured materials for nonlinear optics and solar energy applications", J Mater Sci: Mater Electron, DOI 10.1007/s10854-012-0625-9, published on-line 26 January **2012**

СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР КАК ИНСТРУМЕНТ ИЗУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Качала В.В.
ООО «Брукер», Москва, Россия, kachala@bruker.ru

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является одним из молодых и быстроразвивающихся методов исследования вещества. За прошедшие 30 лет метод стал одним из основных благодаря прогрессу в развитии аппаратной базы спектрометров и вычислительных мощностей компьютеров. Двумерная корреляционная спектроскопия ЯМР получила очень широкое распространение благодаря разнообразию методик для определения расположения атомов в молекуле. При сравнимых затратах экспериментального времени, двумерные методики предоставляют намного больший объем информации о строении молекулы: определение атомов углерода/азота и связанных с ними протонов, отнесение соседних протонов, определение пространственно близких протонов, и т.д. В ряде задач более оправдано использование ряда одномерных селективных методик вместо двумерных.

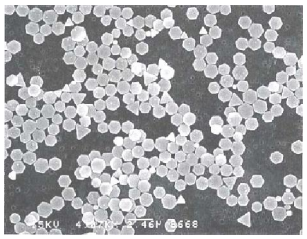
За последние годы появляется все большее число публикаций, посвященных исследованиям процессов диффузии молекул методом ЯМР, также как и спектроскопии ЯМР твердого тела.
В настоящем докладе рассмотрены возможности современной спектроскопии ЯМР в исследовании строения молекул, свойств материалов, а также наблюдения протекания различных процессов, в том числе химических реакций, на примерах, а также показаны эффективные способы решения таких задач с привлечением современных методик.

1. T. Claridge. High-resolution NMR spectroscopy in organic chemistry. 2nd edition. Elsiever, 2009.
2. R. Marek, A. Lyska. ^{15}N NMR Spectroscopy in Structural Analysis. *Current organic chemistry*, 2002, №6, 35-68
3. Klaas Nicolay, Kees P. J. Braun, Robin A. de Graaf, Rick M. Dijkhuizen and Marijn J. Kruiskamp. Diffusion NMR spectroscopy. *NMR Biomed.* 2001;14: 94 -111
4. Valentine P. Ananikov, Sergey S. Zalesskiy, Vadim V. Kachala, Irina P. Beletskaya. "NMR approach for the identification of dinuclear and mononuclear complexes: The first detection of [Pd(SPh)2(PPh3)2] and [Pd2(SPh)4(PPh3)2] The intermediate complexes in the catalytic carbon–sulfur bond formation reaction". *Journal of Organometallic Chemistry*, Volume 696, Issue 1, 1 January 2011, Pages 400-405.
5. Khokhlova E. A., Kachala V. V., Ananikov V. P., "The First Molecular Level Monitoring of Carbohydrate Conversion to 5-Hydroxymethylfurfural in Ionic Liquids. B2O3 - An Efficient Dual-Function Metal-Free Promoter for Environmentally Benign Applications", *ChemSusChem*, 2012, 5, 783 - 789.

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ И КИНЕТИКА РОСТА АНИЗОТРОПНЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ

Бреслав Ю.А.
Общество с ограниченной ответственностью «Научно-производственное предприятие «Тасма», Москва, Россия, Гороховский пер. 15/6,
e-mail: yubreslav@mail.ru

Кристаллизация галогенидов серебра представляет как академический, так и сугубо прикладной интерес. Кристаллы AgHal являлись и являются классической моделью для исследования различного рода кристаллических дефектов: точечных – межузельных ионов Ag_0^+ и ионных вакансий, структурных – дислокаций, плоскостей двойникования и пр. Интенсивный импульс к развитию фундаментальных и прикладных исследований кристаллов и кристаллизации AgHal дала химико-фотографическая промышленность. Усилиями учёных разных стран были получены особо однородные изотропные микрокристаллы (МК) AgHal всех семи форм кубической сингонии – кубы, октаэдры, ромбододекаэдры, тригонтриактаэдры, тетрагонтриоктаэдры, тетрагексаэдры и гексаоктаэдры. В настоящее время особый прикладной интерес вызывают анизотропные МК AgHal, и прежде всего особо однородные (C_V≤15%) плоские МК - (Т-кристаллы) с отношением диаметра к толщине 5 ≤d/h≤200, представленные на микрофотографиях.





В связи с этим фундаментальные исследования механизма образования и кинетики роста Т-кристаллов являются крайне насущными. В настоящем сообщении обсуждается уникальный механизм образования гранулометрически и кристаллографически однород-ных Т-кристаллов. Он состоит в образовании на стадии зародышеобразования нанораз-мерных октаэдрических зародышей (5-10 нм) и последующей самоорганизации зароды-шей путём коалесценции в плоские зародыши (100-500 нм). Последующая штабельная коалесценция плоских зародышей приводит к образованию двойниковых зародышей. Обсуждается детальный механизм и движущие силы самоорганизации и двойникования наноразмерных зародышей. Полученные плоские зародыши затем подвергаются росту, который может осуществляться как дальнейшей коалесценцией с вновь образованными зародышами, так и в результате ионного латерального и/или ламинарного роста Т-кристаллов. Обсуждаются различные модели роста – сферическая диффузионная модель, латеральная цилиндрическая модель и конкурентная латерально-ламинарная модель, и связанные с ними практические аспекты кинетики массовой кристаллизации Т-кристаллов. Работа проводилась в рамках Постановления Правительства РФ №218 от 09.04.2010 г. и финансировалась Министерством образования и науки РФ.

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОЙ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ КРИСТАЛЛ-ЖИДКОСТЬ

Байдаков В.Г., Типеев А.О., Проценко С.П.
ФГБУН Институт теплофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия, ул. Амундсена 106
baidakov@itp.uran.ru

Поверхностная свободная энергия кристалл-жидкость γ_∞, которая определяется как обратимая работа, необходимая для формирования единицы площади межфазной границы, играет ключевую роль во многих процессах, в частности в кинетике зарождения и роста кристаллической фазы в переохлажденной жидкости. Отсутствие простых способов экспериментального определения этой величины порождает многочисленные дискуссии как о величине γ_∞, так и о ее температурной зависимости. Новые возможности здесь открывают методы компьютерного (молекулярно-динамического) моделирования, где существуют, по крайней мере, три подхода к расчету γ_∞ на плоской межфазной границе.

Нами методом молекулярной динамики в системе из 100000 леннард-джонсовских частиц с радиусом обрезания потенциала взаимодействия $r_c = 6.78\sigma$ (σ – параметр потенциала), рассчитана поверхностная свободная энергия кристалл-жидкость на плоской межфазной границе при трех ориентациях кристаллической фазы по отношению к жидкой. Расчеты проведены в интервале температур $T^* = k_B T / \varepsilon = 0.6 - 2.0$ с использованием двух методов – метода разделяющих стенок, для определения величины γ_∞ в тройной точке леннард-джонсовской системы ($T_t^* = 0.692$), и метода термодинамического интегрирования для расчета γ_∞ при температурах ниже и выше T_t^*.

Наряду с поверхностной свободной энергией плоской межфазной границы γ_∞ были определены значения γ на искривленной границе кристалл-жидкость. Эти данные получены в процессе компьютерного моделирования кинетики гомогенной кристаллизации леннард-джонсовской жидкости при давлении $p = 0$. Величина γ в этом случае является не только функцией температуры, но и радиуса кривизны разделяющей поверхности R.

Показано, что в случае плоской межфазной границы $\gamma_\infty(T)$ является монотонно возрастающей функцией температуры. Анизотропия в величине γ_∞ не превышает 6%. Уменьшение γ_∞ при понижении температуры отвечает приближению к конечной критической точке кривой плавления, где заканчивается метастабильное равновесие кристалл-жидкость. Отсутствие тождественности фаз в этой точке предполагает сохранение конечного значения γ_∞ при $T = T_K$. При постоянном давлении эффективная поверхностная энергия кристаллических зародышей γ является слабо возрастающей функцией температуры (радиуса зародыша), причем $d\gamma_\infty / dT \square d\gamma / dT$. Величина γ(R, $p = 0$) меньше, чем γ_∞ ($p = 0$). В отличие от поверхностной свободной энергии на плоской межфазной границе γ_∞ величина γ кристаллических зародышей определена и при $T < T_K$.

Работа выполнена в рамках программы Президиума РАН №2 при поддержке УрО РАН (проект 12-П-2-1008).

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАРОЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ В ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ЖИДКОСТИ

Байдаков В.Г., Типеев А.О.
ФГБУН Институт теплофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия, ул. Амундсена 106
baidakov@itp.uran.ru

Кристаллизация расплава начинается с появления и последующего роста зародыша кристаллической фазы. При отсутствии затравки или “слабых” мест зародыши образуются в результате термических флуктуаций. Этот процесс описывается теорией гомогенной нуклеации, которая формулируется на феноменологической основе. В данной работе основные идеи и уравнения теории тестируются в молекулярно-динамических экспериментах, позволяющих получить микроскопическую информацию о

начальной стадии фазового перехода, недоступную в натурном эксперименте. В качестве модельной жидкости выступает леннард-джонсовский флюид.
В компьютерном эксперименте методами среднего времени жизни и среднего времени первого выхода на заданный размер рассчитана частота нуклеации, которая согласно классической теории зародышеобразования прямо пропорциональна среднему числу критических зародышей в единице объема и средней скорости перехода кристалликов через критический размер. Для выделения кристаллических фрагментов в переохлажденной жидкости записывались координаты всех частиц, которые затем анализировались с использованием локального параметра порядка Q6. Прослежена эволюция образующихся кристалликов, определена стационарная функция их распределения по размерам, оценены размеры критических кристаллических кластеров и параметр их неравновесности – фактор Зельдовича. Рассмотрена динамика роста кристалликов и визуализирован процесс их зарождения и дальнейшего роста. Рассчитан коэффициент диффузии зародышей вдоль фазовой оси их размеров в критической области потенциального барьера. Результаты расчетов сопоставлены с моделью Фишера-Тарнбалла, согласно которой определяющим процессом вблизи растущего кристаллика является частота элементарных актов присоединения – оттока частиц с поверхности зародыша. Из условия равенства химических потенциалов переохлажденной жидкости и критического кристаллического зародыша определено давление в зародыше и его плотность. Из данных о частоте нуклеации, фактора Зельдовича и коэффициента диффузии зародышей оценена работа образования критического зародыша.
Показано, что классическая теория гомогенной нуклеации не только по конечному результату (частоте нуклеации), но и в деталях качественно правильно описывает характер протекания процесса зарождения кристаллов в простых системах при больших переохлаждениях. В случае кристаллизации макроскопическое описание свойств зародышей новой фазы оказывается более оправданным, чем, например, при вскипании перегретой (растянутой) жидкости. Данным компьютерного эксперимента не противоречит и главенствующая идея теории – рассмотрение эволюции кристаллика как процесса случайного присоединения или оттока единичных молекул, то есть как процесса диффузионного движения зародыша в пространстве его размеров.
Работа выполнена в рамках программы Президиума РАН №2 при поддержке УрО РАН (проект 12-П-2-1008).

УСТОЙЧИВОСТЬ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ Fe(II), Fe(III), Al(III), SO_4^{2-}, $Cl^- - H_2O - OH^-$ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛА

Сорокина И.Д., Петрова Е.В., Камалиева А.Р., Дресвянников А.Ф.
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия, sd_irena@mail.ru

Устойчивость дисперсных систем определяется свойствами дисперсной фазы, в частности размером частиц и дисперсионной средой, ее агрегатным состоянием. Результаты измерений на анализаторах размера частиц и дзета-потенциала способствуют изучению такого важного параметра, как стабильность. При разработке прекурсоров композиционных материалов в виде суспензий, эмульсий или коллоидов, это является важным моментом. Ключевой особенностью коллоидно-дисперсных систем неорганических соединений в водных растворах, является полидисперсный характер распределения частиц по размерам. Размеры и рост частиц твердой фазы в жидкой среде характеризуются значениями ξ-потенциала.
Целью данной работы является определение дзета-потенциала и размера частиц систем на основе Fe(II), Fe(III), Al(III), SO_4^{2-},$Cl^- - H_2O - OH^-$ в зависимости от pH для возможного определения поведения продукта в различных условиях и оценка дзета-потенциала в условиях агрегирования и коагуляции дисперсных систем.
Ионы Fe^{2+} и Al^{3+} вызывают коагуляцию в определенном диапазоне концентраций, ее скорость может падать с ростом концентрации. Это объясняется способностью многовалентных ионов перезаряжать поверхность частицы и менять знак ξ-потенциала. С возрастанием радиусов ионов увеличивается их поляризуемость, уменьшается гидратация, а адсорбционная способность возрастает. Следовательно, соотношение между силами диффузии и электростатическими силами сдвигается в сторону электростатических. Это означает, что толщина диффузного слоя уменьшается, а ξ-потенциал падает. Присутствие Fe^{2+} и Al^{3+} может привести к адсорбции противоионов в сверхэквивалентных количествах. В этих условиях может происходить перезарядка поверхности и изменение знака ξ-потенциала.
В ходе данной работы было проведено определение дзета-потенциала и размера частиц систем на основе Fe(II), Fe(III), Al(III), SO_4^{2-}, $Cl^- - H_2O - OH^-$ в зависимости от pH, оценено влияние ξ-потенциала на процесс коагуляции и область pH, в которой коагуляция проходит наиболее эффективно. Агрегативная

устойчивость системы может быть сохранена за счет снижения поверхностного натяжения. Как правило, рост ξ-потенциала наблюдается с уменьшением размеров частиц, что связано с увеличением удельной поверхности.
Для раствора сульфата железа(II) оптимальной областью коагуляции является интервал pH 5,2-8,5; изоэлектрическая точка (ξ = 0) наблюдается при pH 6,91. Для раствора сульфата алюминия(III) оптимальная область коагуляции достигается при pH 4-8, изоэлектрическая точка при pH 4,62. Наименьший размер агрегированных частиц (< 1 мкм) для модельных растворов наблюдается в кислой среде, такая же тенденция характерна и при переходе в сильнощелочную среду pH > 11. Исследуемый реагент на основе системы Fe(II), Fe(III), Al(III), $Cl^- - H_2O - OH^-$ эффективно работает в диапазоне pH 8,3-11,7; изоэлектрическая точка равна pH 9,81. Также можно отметить существенное отличие размера агрегированных частиц системы, наименьшие размеры наблюдаются в интервале pH 4-7 и составляют 100-300 нм.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СМОЛ НА КИНЕТИКУ АГРЕГАЦИИ АСФАЛЬТЕНОВ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Курьяков В.Н., Городецкий Е.Е., Юдин И.К., Дешабо В.А., Косов В.И., Юдин Д.И.
Институт проблем нефти и газа Российской академии наук, Москва, Россия
kouryakov@ogri.ru

Асфальтены и смолы представляют собой наиболее высокомолекулярные компоненты нефти. Физико-химические и реологические свойства нефтей могут существенно меняться при нарушении устойчивости нефтей по отношению к выпадению этих тяжелых фракций.
Нарушение устойчивости нефтей и кинетика агрегации асфальтенов исследовалась нами ранее [1], [2]. В данной работе методом динамического рассеяния света (DLS) исследована кинетика агрегации асфальтенов в нефтяных системах при различных концентрациях смол. Данный экспериментальный метод позволяет измерять размеры наночастиц от 1 нм до нескольких микрон в жидких средах [3]. Метод основан на анализе спектра рассеянного на частицах света. Экспериментальный метод динамического рассеяния света является наиболее подходящим инструментом для исследований коллоидной структуры на субмикронном уровне «in vivo» в нефтях и нефтяных системах.
В работе показано, что смолы могут замедлять процесс агрегации асфальтенов, являясь естественным ингибитором. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что зависимость скорости агрегации асфальтенов имеет линейную зависимость от концентрации добавленного осадителя, нарушающего устойчивость системы.
Метод ДРС может быть использован для подбора растворителя, закачиваемого в пласт и для оценки эффективности промышленных ингибиторов выпадения АСПО на субмикронном уровне.

1. I.K.Yudin, M.A.Anisimov. In Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics. (Eds O.C.Mullins, E.Y.Sheu, A.Hammami, A.G.Marshall). Springer, New York, 2007. P. 439
2. Городецкий Е.Е., Курьяков В.Н. Дешабо В.А., Косов В.И., Юдин И.К., Юдин Д.И., Григорьев Б.А., Петрова Л.М. Исследование устойчивости и кинетики агрегации тяжелых фракций в нефтях Урус-Тамакского месторождения // Вести газовой науки. сб. науч. статей. 2010.
3. Научно-популярный сайт о микроскопии и рассеянии света: http://www.microscopeworld.ru

АНАЛИЗ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ НАНОЧАСТИЦ ГЦК МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
nsdobnyakov@mail.ru

В рамках настоящей работы нами произведен анализ эволюции структуры ГЦК металлов (золото, медь, алюминий, кобальт) в процессе их нагревания до температуры выше температуры плавления для данного размера нанокластера и последующего охлаждения. В целях реализации компьютерного эксперимента нами была разработана компьютерная программа, в основу работы которой был положен метод Монте-Карло [1]. Для описания взаимодействия между атомами в кластере использовался многочастичный потенциал Гупта, который хорошо зарекомендовал себя для описания металлических систем:

$$U = \sum_{i=1}^{N}\left\{\sum_{j\neq i}^{N} A\exp\left(-p\left(\frac{r_{ij}}{r_0}-1\right)\right)-\left[\sum_{j\neq i}^{N}\zeta^2\exp\left(-2q\left(\frac{r_{ij}}{r_0}-1\right)\right)\right]^{1/2}\right\}.$$

Здесь r_{ij} - расстояние между атомами *i* и *j* в кластере, параметр *A* - экспериментальное значение энергии когезии, r_0 - параметр кристаллической решётки, p и q - значения упругих постоянных кристаллической структуры при $T = 0$ К, данные параметры взяты из работы [2]. Ранее нами была установлена область температурного гистерезиса термодинамических и структурных характеристик для нанокластеров золота [3]. Для исследования эволюции структуры нанокластеров ГЦК-металлов в области температурного гистерезиса необходимо анализировать температурные зависимости первого координационного числа. Для нанокластеров имеет смысл находить среднее значение данной величины по всем N атомам, содержащихся в нанокластере. Оно определяется формулой $< Z_1 >= \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} Z_1^{(i)}$, где $Z_1^{(i)}$ - значение первого координационного числа i-ого атома. Очевидно, что среднее значение координационного числа кластера $< Z_1 >$ должно, как и потенциальная часть внутренней энергии в момент фазового перехода испытывать скачок и соответственно в процессе плавления нанокластера его структуры становиться более «рыхлой». С увеличением температуры происходит плавная перестройка атомов металла, приводящая к разрушению первоначальной ГЦК структуры. Анализ поведения потенциальной части внутренней энергии в области температурного гистерезиса показывает, что нанокластеры ГЦК металлов могут претерпевать ряд структурных изменении, в частности возможно появление кластеров плотноупакованной (ГПУ), декаэдрической (Dh) и икосаэдрической (Ih) структурами, что согласуется с результатами молекулярно-динамического моделирования [4].

1. N. Metropolis at el. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**(16), 1087-1092.
2. R.P. Gupta. *Phys. Rev. B*, 1981, **23**(12), 6265-6270.
3. Н.Ю. Сдобняков и др. *ФММ*, 2011, **111** (1), 15-22.
4. Ж.В. Головенько, С.Л. Гафнер, Ю.Я. Гафнер. *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*, 2008, **5**(20), 22-27.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОНДА СКАНИРУЮЩЕГО ТУННЕЛЬНОГО МИКРОСКОПА С ПОВЕРХНОСТЬЮ ОБРАЗЦА

Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Антонов А.С., Зыков Т.Ю., Колосов А.Ю., Новожилов Н.В.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
nsdobnyakov@mail.ru

С помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) возможно проводить исследования локальной электронной структуры проводящих поверхностей с атомных разрешением. Знание структуры зонда СТМ важно для качественной интерпретации данных СТМ с атомным разрешением, улучшения параметров пространственного разрешения, поскольку электронная структура острия зонда влияет на условия туннелирования электронов в разных участках образца. Несмотря на тот факт, что к настоящему времени существует способ получения зондов с заданной электронной структурой при использовании ориентированных монокристаллических игл с заранее известной кристаллографической структурой [1], актуальной задачей является моделирование процессов, происходящих при технологическом использовании зонда. В рамках настоящей работы нами произведено моделирования взаимодействия острия зонда (медь) с поверхностью образца (золото) в процессе нагревания зонда при прохождении туннельного тока (см. рис. 1). При изменении напряжения между острием и образцом может происходить термический разогрев острия, вызванный энергией, выделяющейся в приповерхностной области острия в процессе туннелирования электронов (термическое расширение острия, связанное с выделением энергии Джоуля-Ленца и энергии Ноттингама) [2]. Этот эффект может оказать влияние на вольт-амперные характеристики туннельного барьера, т.к. ширина зазора зависит от приложенного напряжения. Для описания взаимодействия использовался многочастичный потенциал Гупта:

$$U = \sum_{i=1}^{N}\left\{\sum_{j\neq i}^{N} A\exp\left(-p\left(\frac{r_{ij}}{r_0}-1\right)\right)-\left[\sum_{j\neq i}^{N}\zeta^2\exp\left(-2q\left(\frac{r_{ij}}{r_0}-1\right)\right)\right]^{1/2}\right\}.$$

Здесь r_{ij} - расстояние между атомами *i* и *j* в кластере, параметр *A* - экспериментальное значение энергии когезии, r_0 - параметр кристаллической решётки, p и q - значения упругих постоянных кристаллической структуры при $T = 0$ К, данные параметры для системы медь-золото взяты из работы [3].



Рис. 1. Система острие-образец до (левый рисунок) и после проведения (правый рисунок) проведения измерений.

1. А.Н. Чайка и др. *Металлы*, 2011, **4**, 3-10.
2. О.А. Корнилов. Тезисы ВНКСФ-7, 2001, 187.
3. R.P. Gupta. *Phys. Rev. B*, 1981, 23(12), 6265-6270.

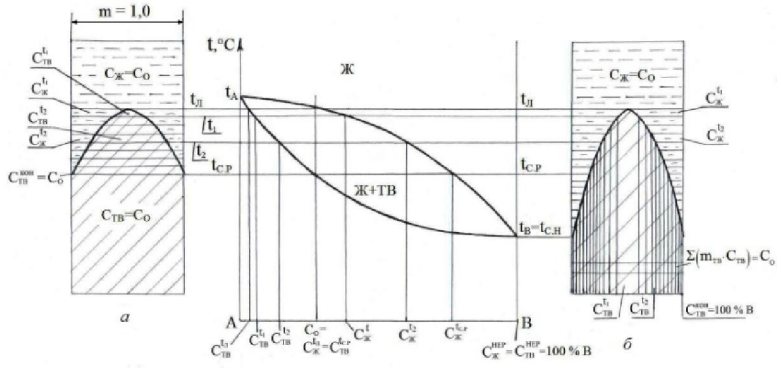
ОБРАЗОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ В ПЕРЕХОДНОЙ ЖИДКО-ТВЕРДОЙ ОБЛАСТИ В ОБРАЗЦАХ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ, ЭВТЕКТИЧЕСКОГО, ПЕРИТЕКТИЧЕСКОГО И МОНОТЕКТИЧЕСКОГО ТИПОВ

Сидоров Е.В.[1], Пикунов М.В.[2], Драпала Я.[3]
[1] *Владимирский государственный университет, Владимир, Россия*
sidorov.ev@mail.ru
[2] *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия* misistlp@mail.ru
[3] *Vysoká škola báňská – Technická universita Ostrava, Ostrava – Poruba, Czech Republic*
jaromir.drapala@vsb.cz

Образование микроструктуры является одним из главных факторов, определяющих свойства готового металлического изделия. Конечная микроструктура при кристаллизации предопределяется фазовым составом сплава и временем изменения внешних условий – скоростью охлаждения.

При кристаллизации металлических сплавов изменение фазового состава связано с реализацией диффузионных процессов в жидкой, твердой и между жидкой и твердой фазами. В данной работе рассматривается процесс образования микроструктуры в переходной жидко-твердой области при кристаллизации металлических сплавов различного типа для случая реализации диффузионных процессов во всех фазах ($D_Ж \to \infty$, $D_{ТВ} \to \infty$) и случая полного отсутствия диффузии в твердой, а также между твердой и жидкой фазами ($D_Ж \to \infty$, $D_{ТВ}=0$).

На рисунке показано строение переходной области и распределение компонентов в затвердевающем образце с температурным градиентом из двухкомпонентного сплава твердого раствора C_O для случая $D_Ж \to \infty$, $D_{ТВ} \to \infty$ (*а*) и $D_Ж \to \infty$, $D_{ТВ}=0$ (*б*). Второй вариант наиболее близок к реальному процессу кристаллизации сплавов при получении литых заготовок. Показано, что в подобных условиях процесс кристаллизации заканчивается при температуре плавления самого легкоплавкого компонента, а микроструктура состоит из неоднородных по составу слоев.



Подобные построения были выполнены для двух- и трехкомпонентных сплавов с эвтектическим, перитектическим и монотектическим превращениями. Наиболее интересные результаты были получены при кристаллизации трехкомпонентных сплавов. Было установлено изменение равновесных коэффициентов распределения в процессе кристаллизации сплавов, что соответствует изменению направления диффузии компонентов.

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ МАССООБМЕНА ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ С ВОДНЫМ РАСТВОРОМ

Линников О.Д.
Институт химии твёрдого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия, 620990, ул. Первомайская, д. 91, linnikov@mail.ru

Рассмотрен механизм массообмена ионных кристаллов с водным раствором при их росте и растворении. Приближённая оценка (на основе электростатических расчётов) показала, что переход вещества гетерополярных (ионных) кристаллов в раствор должен осуществляться преимущественно за счёт отрыва от их поверхности нейтральных молекул, а не отдельных ионов. Например, согласно расчётам Странского, полные энергии притяжения молекулы и отдельного иона в изломе простого кубического кристалла равны соответственно $0{,}75q_z^2/4\pi\varepsilon\varepsilon_0 a_0$ и $0{,}87q_z^2/4\pi\varepsilon\varepsilon_0 a_0$. Отсюда можно сделать оценку соотношения между потоком отрывающихся ионов $j_1 \sim n^*_1 \exp(-0{,}87q_z^2/4k_B T\pi\varepsilon\varepsilon_0 a_0)$ и молекул $j_2 \sim n^*_2 \exp(-0{,}75q_z^2/4k_B T\pi\varepsilon\varepsilon_0 a_0)$ от поверхности кристалла:

$$\Theta = \frac{j_1}{j_2} \approx \exp\left(-\frac{0{,}87q_z^2 - 0{,}75q_z^2}{4k_B T\pi\varepsilon\varepsilon_0 a_0}\right) = \exp\left(-\frac{0{,}12q_z^2}{4k_B T\pi\varepsilon\varepsilon_0 a_0}\right)$$

где Θ - соотношение между потоком отрывающихся ионов и молекул; n^*_1 и n^*_2 – поверхностная концентрация ионов и молекул вещества кристалла в его кристаллической решётке, м$^{-2}$; q_z – заряд иона в кристаллической решётке кристалла, Кл; $q_z = Z_z \cdot e$; Z_z – валентность иона в данной кристаллической решётке; $e = 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Кл – заряд электрона; $k_B = 1{,}3805 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура, К; a_0 – параметр кристаллической решётки кристаллизующегося вещества (соли), м; ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды (раствора); $\varepsilon_0 = 8{,}85418782 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая постоянная вакуума. Отношение n^*_1/n^*_2 имеет значение порядка единицы. В вакууме при T=300 К, Z_z=1, $a_0 \approx 10^{-10}$ м и ε=1 получим $\Theta \approx 10^{-29}$. Следовательно, при низких температурах испарение ионных кристаллов в вакууме протекает путём отрыва ионных пар (молекул) от их поверхности. В водных растворах на межмолекулярных расстояниях значение величины ε должно отличаться от её макроскопического значения для воды $\varepsilon \approx 80$. Принимая согласно литературным данным $\varepsilon \approx 10$ при T=300 К, Z_z=1 и $a_0 \approx 10^{-10}$ м имеем $\Theta \approx 10^{-3}$, а для Z_z=2 получаем $\Theta \approx 10^{-12}$. Таким образом, и в водных растворах переход вещества ионных кристаллов в раствор осуществляется также в основном за счёт отрыва ионных пар (молекул) от их поверхности.

В результате более детального анализа процесса массообмена ионных кристаллов с раствором получено уравнение, описывающее растворимость простых бинарных солей от температуры:

$$[C_0] = \frac{0{,}25n^*_2 f_0 \Omega(1 + 0{,}25 f_0 \tau_{AB_n})}{N_A k_1^{**}} \exp\left(-\frac{E_9 - E_4}{RT}\right)$$

где $[C_0]$ – растворимость соли в растворе, моль/л; E_9 – энергия активации процесса перехода молекул вещества кристалла из твёрдой фазы в раствор, Дж/моль; E_4 – энергия активации процесса роста кристаллов, Дж/моль; τ_{ABn} – среднее время пребывания молекулы кристалла в положении адсорбции на его поверхности, с; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(К·моль); N_A – число Авогадро, моль$^{-1}$; f_0 – частота тепловых колебаний частиц кристаллизующегося вещества, с$^{-1}$; k_1^{**} - константа.

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В СИСТЕМАХ $Ln_2O_2SO_4 – H_2$ (Ln = Nd, Sm)

Сальникова Е.И., Петрова М.А., Андреев О.В.
ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный университет», Тюмень, Россия
elenasalnikova213@gmail.com

Изучение механизмов реакций кристаллов имеет сильную прикладную мотивацию: совершенствование технологий твердофазных материалов и дизайн принципиально новых материалов. Проблема корректной интерпретации кинетических результатов относится к числу наиболее спорных даже для значительного числа публикаций последних лет. Разнообразие экспериментальных методов в сочетании с большим числом кинетических уравнений, используемых для обработки данных, не позволяет получать значимые кинетические параметры [1]. В [2] по уравнению Аррениуса определены эффективные значения энергии активации. Для реакции превращения $La_2(SO_4)_3 + 6H_2 \rightarrow La_2O_2S + 2SO_2 + 6H_2O$ энергия активации равна 84,6±2,7 кДж, для превращения $La_2O_2SO_4 + 4H_2 \rightarrow La_2O_2S + 4H_2O$ составляет 50,9±0,4 кДж.

Цель работы состоит в определении кинетических параметров процессов, протекающих в системах $Ln_2O_2SO_4 – H_2$ (Ln = Nd, Sm).

Для описания кинетики химических реакций использовались следующие уравнения: Аврами-Ерофеева: $\alpha = 1 - \exp[-(kt)^n]$, геометрические модели: модель сжимающейся поверхности: $\alpha = 1 - (1 - kt)^2$ и

сжимающегося объема: $\alpha = 1-(1-kt)^3$, а также модель трехмерной диффузии (модель Яндера): $\alpha = 1-(1-\sqrt{kt})^3$, где k – константа скорости реакции, n – показатель степени реакции. Уравнение Аврами-Ерофеева описывает процессы, протекающие с образованием зародышей. Уравнение сжимающейся поверхности применимо для реакций, протекающих только на краях частицы, имеющей форму диска или пластины (зародышеобразование, ограниченное определенными кристаллографическими поверхностями). Если реакция протекает одинаково на всех гранях куба с ребром a, то применимо уравнение сжимающегося объёма (куба или сферы) [3]. Наиболее подходящей оказалась модель Аврами-Ерофеева. После нахождения констант скорости реакции k, по уравнению Аррениуса: $k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ определялась энергия активации E_a. Значения эффективной энергии активации для процесса $Nd_2O_2SO_4 \rightarrow Nd_2O_2S$ составляет 42,9±2,9 кДж/моль, для превращения $Sm_2O_2SO_4 \rightarrow Sm_2O_2S$ – 40,7±1,7 Дж/моль.

Предположен механизм роста кристаллов фазы Ln_2O_2S от места их зарождения, что не приводит к образованию в частицах затрудняющих слоев фаз. Предположение коррелирует с корректностью аппроксимации кинетических зависимостей по уравнению Аврами-Ерофеева и низкими значениями критерия Фишера при использовании уравнения Яндера (2÷10).

1. А.И. Коробов // *Вестник Харьк. нац.ун-та*, 2004, **626**, 115-154.
2. Е.И. Сальникова, Д.И. Калиев, П.О. Андреев // *Ж. физ. химии*, 2011,. **85**, 121-2125.
3. М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей. Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983. 360 с.

МОДЕЛИ МЕХАНИЗМА ПОЛИМОРФНЫХ ПЕРЕХОДОВ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Петропавлов Н.Н.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт биофизики клетки РАН, Пущино, Россия, petrop@icb.psn.ru

Для описания молекулярно-атомного механизма полиморфных переходов (ПП) существуют две принципиально разные модели. Первая рассматривает ПП как однородную деформацию всего объёма матричной решетки в конечную с сохранением одного или нескольких параметров элементарной ячейки. Предполагается закономерная ориентационная связь решеток полиморфов, граница фаз описывается как инвариантная линия или плоскость с рациональными индексами в обеих решетках. Процесс ПП считают бездиффузионным, быстрым, идущим со скоростью распространения упругой волны в твердом теле, его чаще всего называют дисплейсивным или мартенситным. Эта модель носит название **р е ш е т о ч н о й** и разработана, в основном, теоретически, чему способствовали представления о решеточном строении кристаллов, сферической форме атомов и ионов, плотноупакованной компоновке сфер или тетраэдров. В основе этой модели лежит концепция идеального кристалла.

Другая модель основана на результатах экспериментальных исследований ПП в реальных молекулярных кристаллах, рассматривающих процесс как рост кристалла дочерней фазы внутри матричной, аналогичный таковому из жидкостей и газов, но с учетом анизотропии свойств твердой среды. Процесс проводится в условиях, приближенных к равновесному состоянию фаз [1].

Фазовая граница представляет собой каскад ступеней роста[2], в пределе мономолекулярной толщины, т.е. предполагается помолекулярный механизм перестройки решетки на границе фаз, которая является гранью дочернего кристалла с низкими индексами в его решетке и с иррациональными индексами в решетке матрицы [3].

Встречающееся ориентационное однообразие прямолинейных фазовых границ при ПП характерно только для слоистых кристаллов с выраженной спайностью и объясняется эпитаксиальным ориентирующим влиянием матрицы на нуклеацию дочерней фазы и анизотропией механических свойств матрицы [4,5].

В литературе такой механизм ПП называют **н о р м а л ь н ы м** а модель считают **м о л е к у л я р н о й** .

1. Н.Н.Петропавлов. Ж. физ. химии, 1995, **69**, 52-56.
2. Ю.В.Мнюх, Н.Н.Петропавлов, А.И.Китайгородский. ДАН СССР, 1966, **166**, 80-83.
3. Н.Н.Петропавлов, С.Б.Яранцев. Кристаллография, 1983, **28**, 1132-1139.
4. Yu.V.Mnyukh, N.A.Panfilova, N.N.Petropavlov and N.S.Uchvatova. J.Phys.Chem.Solids, 1975, **36**, 127-144.
5. Н.Н.Петропавлов, Н.Ф.Костин. Кристаллография, 1976,**21**, 168-172.

К ВОПРОСУ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ

Дрикер Б.Н., Тарасова С.А., Тарантаев А.Г., Обожин А.Н.
Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия
boris.driker@yandex.ru

Для предотвращения образования минеральных отложений малорастворимых солей (сульфатов кальция, стронция, бария, карбоната кальция), имеющих место в металлургии, теплоэнергетике, химической и нефтяной промышленности, широкое распространение получили органические фосфонаты (ОФ), низкомолекулярные полимеры и композиции их содержащие. Их производством и поставкой потребителям являются ПО «Химпром» (г. Чебоксары), ХК «Нитон» (г. Екатеринбург), компании Nalco, General Electric, Guilini Chemie и другие. В качестве критериев для потребителей при проведении тендеров на поставку является цена продукции и её оптимальная эффективная концентрация. Последнее обстоятельство, имеющее к тому же коммерческую составляющую, не позволяет в должной степени оценить технологическую и экономическую целесообразность применения реагента как композиции, поскольку паспорт и технические условия на поставляемую продукцию защищают интересы поставщика.

Целью данной работы является разработка единых критериев оценки эффективности реагентов, которые бы позволяли проводить их осознанный выбор для конкретных технологических систем.

Сопоставительный анализ различных реагентов и их влияние на кристаллизацию малорастворимых солей предлагается проводить в динамических условиях кристаллизации. В качестве основных параметров эффективности реагентов предлагается использовать продолжительность индукционного периода кристаллизации и скорости роста кристаллов. По величине продолжительности индукционного периода рассчитываются основные параметры зародышеобразования (удельная поверхностная энергия - σ, порядок реакции зародышеобразования - n, радиуса зародыша критического размера - r, константы скорости зародышеобразования - K) по уравнениям Гиббса-Фольмера, Оствальда-Фрейндлиха, Христиансена-Нильсена. Сравнительная оценка рассчитанных параметров позволяет оценить эффективность предлагаемых реагентов с относительной погрешностью не более 10%.

С учетом предлагаемой методики оценки эффективности ингибиторов осуществлен выбор реагентов для ряда предприятий металлургии («Северский трубный завод», завод «Ижсталь», «Березовский электрометаллургический завод»), нефтяной промышленности, теплоэнергетики («Облкоммунэнерго» г. Екатеринбург) из числа предлагаемых отечественными производителями.

Продолжительность периода индукции оценивали химическим (в случае кристаллизации сульфата и карбоната кальция) методом или оптическим (в случае кристаллизации сульфатов стронция и бария) методом в кристаллизаторе периодического действия при перемешивании ($Re_ц$=12500), при температуре 20-80 ^{0}C на воде заинтересованных предприятий. Пересыщение создавали вводом в раствор соответствующих солей.

ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СТРОЕНИЯ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ

Тарасова С.А., Дрикер Б.Н., Тарантаев А.Г., Обожин А.Н.
Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия
boris.driker@yandex.ru

Предотвращение образования минеральных отложений является одной из важнейших задач в системах теплоснабжения, оборотного и замкнутого водоснабжения. Для решения данной проблемы известен ряд способов, одним из которых является обработка воды ингибиторами солеотложений на основе органофосфонатов (ОФ) и полимерных соединений (чаще на основе акриловой, малеиновой и т.п. кислот).

Целью данной работы стало сравнение эффективности ингибиторов минеральных отложений на основе органофосфонатов и низкомолекулярных полимеров, по их влиянию на параметры зародышеобразование малорастворимых солей.

Объектами исследования стали НТФ (нитрилтриметилфосфоновая кислота), ГМДТФ (гексаметилендиаминотетраметиленфосфоновая кислота), гидролизованный ангидрид полималеиновой кислоты (ГАПК), сополимер малеиновой и акриловой кислот (СМАК), полиакриловая кислота (ПАК) и фосфорнокислый эфир полиэтиленгликоля (ЭФПГ).

Выяснение влияния данных реагентов на кристаллизацию малорастворимых солей изучали в динамических условиях на примере классической модели сульфата кальция. Обработку

экспериментальных данных и определение параметров зародышеобразования (σ – удельная поверхностная энергия, r – радиус критического зародыша, n – порядок реакции зародышеобразования) проводили по уравнениям Гиббса-Фольмера, Христиансена-Нильсена, Оствальда-Фрейндлиха.
Все исследуемые реагенты эффективные ингибиторы солеотложений, т.к. увеличивают радиус критического зародыша, период индукции, удельную поверхностную энергию и порядок реакции, т. е. происходит адсорбция на зародышах кристаллизующейся соли, в результате чего их рост прекращается. На основании полученных значений параметров зародышеобразования и периода индукции, изученные реагенты можно расположить в следующий ряд по повышению эффективности ингибирования солеотложений: ПАК < НТФ < ГАПК < СМАК < ЭФПГ < ГМДТФ.
По нашему мнению, ингибирующие свойства ОФ обусловлены созданием гидрофилированного защитного слоя на поверхности ультрамикрозароышей, в результате чего их рост прекращается. В конечном итоге это приводит к смещению термодинамического равновесия в сторону ассоциатов и молекул исходного вещества.
Низкомолекулярные полимеры кроме воздействия на зародыши кристаллизующейся соли, влияют также на процесс их роста. Их ингибирующее действие обусловлено созданием защитного эффекта с действием конфискующей постоянной.
С учетом проведенных исследований, были разработаны рекомендации по предотвращению солеотложений в системах оборотного водоснабжения ряда металлургических предприятий, а также в теплоэнергетике.

СТРУКТУРА ИНФОРМАЦИИ О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ, НАКОПЛЕННОЙ ЗА ПОСЛЕДНИЕ ДЕСЯТИЛЕТИЯ

Симонов Е.Ф., Мелихов И.В.
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
efs@radio.chem.msu.ru

По данным поисковой системы «Scirus» с 1990 по 2010 год было опубликовано 300 тыс. статей и 450 тыс. патентов, связанных с изучением и использованием кристаллизации. За последние десять лет произошло увеличение темпа публикаций статей и патентов по кристаллизации от 10-12 тыс./год до 30 тыс./год. При этом проблемы лабораторной кристаллизации рассматривались в 15 %, промышленной – в 12 %, природных кристаллизационных процессов – 19 %, а биокристаллизации – в 0,1 % публикаций. Вопросы теории кристаллизации затрагивались в 10 % от числа статей, хотя накоплению и обобщению экспериментальных данных, в достаточной мере пригодных для построения количественной теории, имеющей прогностическую силу, было посвящено не более статей.
Проблемы зарождения твердых частиц в пересыщенной среде на качественном уровне обсуждались в 25 %; проблемы роста кристаллов - в 36 %, а образование агрегатов – в 19 % статей. При этом экспериментальные данные о росте и агрегировании получены методами атомно-силовой, электронной и оптической микроскопии, а также рассеянию света (10 %). Характеризацию продуктов кристаллизации проводили методами рентгенофазового (17 %), химического (25 %) и морфологического анализа (0,3 %), оптической, рентгеноэлектронной спектроскопии и авторадиографии, а также путем определения скоростей растворения и термического разложения. В ряде статей приведены установленные экспериментальные зависимости скоростей нуклеации, роста и агрегирования частиц некоторых веществ от условий кристаллизации, изменяющихся в узких интервалах варьирования. Однако условия кристаллизации, как правило, охарактеризованы лишь частично.
В целом, накоплен большой объем прецизионных данных о кристаллизации, которые трудносопоставимы из-за неполной характеризации изученных систем и узких интервалов варьирования условий опытов.

КИНЕТИКА РОСТА КЛАСТЕРОВ ФУЛЛЕРЕНА В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРА C_{60}/NMП

Тропин Т.В.[1], Жаргалан Н.[1], Авдеев М.В.[1], Кизима О.А.[1,2], Еремин Р.А.[1], Санга Д.[1], Аксенов В.Л.[3,1]
[1]*Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия*
[2]*Киевский государственный университет им. Т. Шевченко, Киев, Украина*
[3]*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*
ttv@nf.jinr.ru

Процессы образования и роста кластеров в растворах фуллерена C_{60} интересны как с точки зрения прикладных задач, так и фундаментальных исследований. Коллоидные растворы C_{60} в полярных азот-содержащих растворителях (например, N-метил-2-пирролидон (NMП) и пиридин [1]) можно

рассматривать как «модельные» для проверки теоретических подходов к описанию процессов кластерообразования. В перспективе это позволит решить важную для практических применений задачу описания роста кластеров в водных растворах фуллеренов. С другой стороны, сами полярные растворы C_{60}, в которых наблюдается медленный рост крупных кластеров из макромолекул фуллерена сферической формы и фиксированного размера, представляются удобным объектом для описания с помощью кинетических уравнений [1].

В настоящей работе представлены теоретические модели для описания кинетики роста кластеров фуллерена в растворах C_{60} в NMП. Дается подробный обзор текущего состояния в экспериментальных исследованиях раствора C_{60}/NMП. Обсуждается связь между образованием комплексов C_{60}-NMП, ростом кластеров C_{60} и их влиянием на сольватохромизм. Предложенный теоретический подход к описанию роста кластеров основан на кинетических уравнениях сегрегации частиц. Две развиваемые в работе модели подразумевают модификацию базового подхода. В первой модели рассматривается рост кластеров в пересыщенном растворе C_{60}, ограничиваемый постепенным образованием новых комплексов [2]. Во второй модели рассматривается двухступенчатый процесс: образование комплексов и рост кластеров [3]. Раствор комплексов C_{60}-NMП пересыщен (комплексы агрегируют между собой) в то время как «свободные» молекулы C_{60} не образуют кластеров. Для каждой из моделей предложена процедура оценки параметров в применении к исследуемым системам.

1. М.В. Авдеев, В.Л. Аксенов, Т.В. Тропин. *ЖФХ*, 84 (8), 1405-1416, 2010.
2. T.V. Tropin, M.V. Avdeev, O.A. Kyzyma, V.L. Aksenov. *Phys. Stat. Solidi B*, 247 (11-12), 3022-3025, 2010.
3. T.V. Tropin, M.V. Avdeev, O.A. Kyzyma, R.A. Yeremin, N. Jargalan, M.V. Korobov, V.L. Aksenov. *Phys. Stat. Solidi. B*, 248 (11), 2728-2731, 2011.

СОГЛАСОВАННОСТЬ ДВУХСТРУКТУРНОЙ МОДЕЛИ И КОНЦЕПЦИИ ХАОТИЗИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ ДЛЯ РАСПЛАВОВ

Сулейменов Т., Бектурганов Н.С., Сулейменов Т., Кабдылова Д.Д., Уразбаева Л.Т.
Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева
г. Астана, ул. Мунайтпасова, 5, suleymenov_ts@enu.kz

Согласно двухструктурной теории расплавов можно представить для жидких металлов, что каждый атом остаётся в состоянии 1, для которого характерна более низкая энергия и меньший объём, и пусть существует состояние 2, которое характеризуется более высокой температурой и большим объёмом. Меньший объём соответствует структуре твёрдого состояния, а больший объем – структуре с равным числом атомов и дефектов, тогда объём структуры в состоянии 2 можно записать как

$V_2 = V_1 + Nv_V$, где v_V - объём одного дефекта, а N – общее число молекул на сторонах кристаллической решётки.

Тогда, как известно свободную энергию Гиббса в расплавах можно записать как

$G = G_0(P,T) + n_2NE – k\,T \ln W$

Величина W – число способов, с помощью которых дефекты n могут распределяться на сторонах решётки N, которое равняется согласно статистике Ферми- Дирака $W=N!/[(N-n)!n!]$ при условии, что дефекты неразличимы. Для равновесного состояния можно записать

$$n_2 = n / N = \left(1 + e^{E/kT}\right)^{-1}. \qquad (1)$$

Вторая производная G по n может быть записана как

$$\left(\frac{d^2G}{dn^2}\right)_{P,T} = kTN / n(N-n) = \frac{kT}{(n_2 + n_1)(n_1 n_2)},$$

где $n_1 = 1 – n_2$, и это выражение будет далее рассмотрено для объяснения термодинамического поведения расплавов.

Формулу (1) при условии E/kT>1 можно переписать следующим образом

$$n/N = \exp(-E/kT). \qquad (2)$$

Но, с другой стороны, доля хаотизированных частиц [1], в частности кристалоподвижных, в расплавах может быть определена как

$$P_{crm}=1- n/N. \qquad (3)$$

Тогда формулу (3) можно переписать следующим образом:

$$P_{crm}= 1- \exp(-E/kT).$$

Принимая во внимания результаты работы по концепции хаотизированных частиц [1], т.е. выражая энергию E как тепловой барьер

$$E=kT_m,$$

можем получить

$$P_{crm} = 1- \exp(-T_m/T).$$

Это формула совпадает с соотношением, полученном в работе [1].

Таким образом, теория расплавов, основанная на теории дефектов, оказалась согласованной с концепцией хаотизированных частиц. Это согласие состоит в тождестве понятий дефектов и виртуальных вакансий, образующихся в решетке за счет виртуальных жидкоподвижных и пароподвижных частиц, которые являются сверхбарьерными по величине RT_m , в отличие от кристаллоподвижных частиц, которые остаются подбарьерными.

1 Малышев В.П, Толымбеков М.Ж., Турдукожаева А.М., Кажикенова А.Ш., Акуов А.М. Течение расплавов- разрушение ассоциатов кластеров// Расплавы, 2010, №6, с.43-49.

ПЛОТНОСТЬ ЖИДКОСТИ КАК КОМБИНАЦИЯ ПЛОТНОСТИ ВИРТУАЛЬНОЙ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ (КЛАСТЕРОВ) И СИСТЕМЫ СВОБОДНЫХ ЧАСТИЦ

Малышев В.П., Турдукожаева А.М.
Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева,
г. Караганда, Республика Казахстан, 100009, ул. Ермекова, 63
e-mail: eia_hmi@mail.ru

Как показано ранее [1], доля кластеров $P_к$, образованных из двух и более кристаллоподвижных частиц, равна квадрату общей доли этих частиц, P_{crm}^2. Отсюда доля одиночных (свободных) частиц составит с учетом выражения температурной зависимости P_{crm}

$$P_{fr} = 1 - P_к = 1 - P_{crm}^2 = 1 - \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right)\right]^2,$$

где ΔH_m – теплота плавления вещества.

Обозначая плотность кластеров в жидкости как $\rho_к$, а свободных частиц – как ρ_{fr} и имея в виду, что $P_к + P_{fr} = 1$, из балансовых соотношений получим плотность жидкости равной

$$\rho_ж = \rho_к P_к + \rho_{fr} P_{fr}.$$

В правой части этого равенства находятся четыре переменные по температуре величины, и если $P_к$ и P_{fr} могут быть непосредственно найдены, то $\rho_к$ и ρ_{fr} остаются неизвестными для каждой температуры, так что по известным значениям $\rho_ж$ математически определить их напрямую невозможно.

Однако эту задачу можно решить при некоторых допущениях. Приняв отношение $\rho_{fr}/\rho_{тв}$ практически неизменным при любой температуре и зная это отношение в точке плавления, получим уравнение для плотности кластеров при любой температуре

$$\rho_к = \rho_ж \left(P_к + P_{fr}\rho_{fr,m}/\rho_{тв,m}\right)^{-1} =$$

$$= \rho_ж \left(\left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right)\right]^2 + \left\{1 - \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right)\right]^2\right\}\rho_{fr,m} \Big/ \rho_{тв,m}\right)^{-1}.$$

С увеличением температуры доля кластеров убывает, а свободных частиц – синхронно возрастает, становясь подавляющей вблизи точки кипения. Этим определяется динамика изменения плотности кластеров и свободных частиц, из которых последняя создает доминирующий вклад в плотность жидкости, становясь практически неотличимой от нее после точки кипения, что свидетельствует о возможности независимого отображения внутренних свойств жидкости на основе бесструктурного подхода к рассмотрению строения вещества в рамках концепции хаотизированных частиц.

1. В.П. Малышев, А.М. Турдукожаева. *Энциклопедия инженера-химика*, 2011, **7**, 28-32.

РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ КИНЕТИКИ СОУДАРЕНИЙ

Турдукожаева А.М., Малышев В.П.
Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева,
г. Караганда, Республика Казахстан, 100009, ул. Ермекова, 63
e-mail: eia_hmi@mail.ru

Детализирована кинетика измельчения в шаровых мельницах на основе молекулярной теории соударений для бимолекулярных последовательных необратимых реакций с неограниченным числом стадий. Константа скорости (k_j, $с^{-1}$) с учетом частного, стерического, активационного и

концентрационного факторов и доля неразрушенных зерен P_n рассчитываются по предлагаемым уравнениям:

$$k_j = \frac{8d_j\left(d_{ш} - d_j\right)\omega G_{ш}}{d_{ш}^2\left(1 - 2\omega\sqrt{2D/g}\right)\left(G_{ш}/\gamma_{ш} + G_{з}/\gamma_{з}\right)\gamma_{ш}} \exp\left(-\frac{E_б}{RT + \frac{3mgD}{\pi d_j^3 \gamma_{з}}}\right),$$

$$P_n = \sum_{j=1}^{n-1} P_{0j} \prod_{j}^{n-1} k_j \sum_{j}^{n} \frac{e^{-k_j\tau}}{\prod_{\substack{j,i=1 \\ i\neq j}}^{n} (k_i - k_j)} + P_{0n} e^{-k_n\tau},$$

где τ – продолжительность цикла, с; ω – частота вращения мельницы, $с^{-1}$; D – внутренний диаметр мельницы, м; g – ускорение силы тяжести, $м/с^2$; d_j – размер зерна j-ой фракции, м, $\gamma_з$ – плотность зерна, $кг/м^3$, $d_ш$ – размер шаров, м; $\gamma_з$ – плотность материала шаров, $кг/м^3$, $G_ш$ – масса шаров в мельнице, кг; $G_з$ – масса измельчаемого материала (зерен), кг; M – молекулярная масса, n – номер рассчитываемой фракции, j – номера предыдущих фракций и соответствующих стадий.

Полученная формула от ранее предложенных принципиально отличается тем, что в ней механическая энергия удара не вычитается из энергии активации (в числителе), что приводит к получению абсурдных результатов (например, $P_p > 1$ при $E_{мех} > E_б$), а **прибавляется** к тепловой энергии (в знаменателе), ввиду чего вероятность разрушения остается в математически и физически строгих пределах.

Результаты применения предложенной теории измельчения на модельных объектах (в частности, простом примере измельчения монофракции кварцевого песка при работе промышленной мельницы МШЦ 3,6×4,0) позволяют объяснить ранее недостаточно обоснованные особенности кинетики процесса: низкий энергетический кпд, «неизмельчаемость» тонких классов, формирование двойных максимумов по выходу фракций на начальных стадиях и логарифмически нормальное их распределение.

Модель по своей структуре удобна для программирования и дальнейшей адаптации к более сложным вариантам практической реализации измельчения путем вариации параметров, в том числе для лабораторных препаративных работ с измельчением кристаллов.

HOW TO DESIGN THE PERFECT CRYSTAL GROWTH TECHNOLOGY FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Kidyarov B.I.
A.V. Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, SB RAS, Novosibirsk, Russia
kidyarov@isp.nsc.ru

The crystal taxonomy is based on a relationship «structure-property», and full 32 point symmetry of the crystal set can be divided into 11 affined groups: ferro-elastics and para-elastics, pyro-electrics (ferroelectrics) and non-polar piezoelectrics and others [1]. The crystal genesis is a stadial transition from disorder dynamic structure in liquid to regular lattice order in solid phase. The real experimental sequence of these stages is dependent on solution and salt properties [1]. Therefore we must know the set of real values «solubility product – limit of solution supercooling» (SP-ΔT_l), which must be presented for various symmetry crystals, Fig. Here, the line 1 (strip B) correspond to ideal electrolytes by Debye-Hückel theory, while

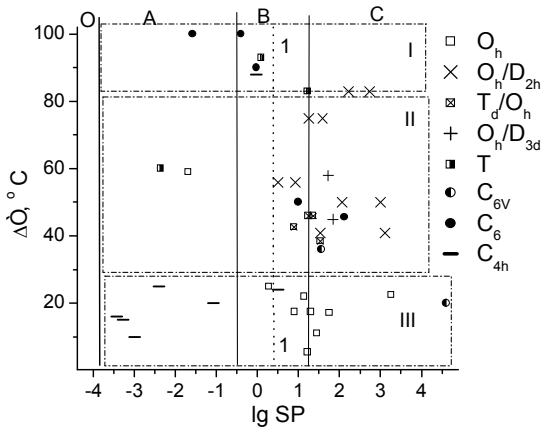


Fig. Indistinct set of the pair values {lg (*SP*) - ΔT_m} for paraelastic crystals of 1-1, 2-1 and1-2 electrolytes, and its taxonomy.

other stripes have negative (A) or positive (C) deviation from non-ideality, Fig. The solid points are noncentrosymmetric (NCS) phases, open – centrosymmetric CS) phases, It is shown that at very small ΔT_l = 6 - 28 °C (field III) CS cubic (O_h, T_h), and tetragonal (C_{4h}) phases are formed, then ferroelastic rhombic phases of rubidium, potassium, ammonium, cesium salts (iodides and perchlorates) (D_{2h}), thallium and potassium nitrates. At middle ΔT_l = 30 –79 °C (field II), it is crystallized the same and other NCS, CS phases, including strong ferroelectrics. But, at ΔT_l > 80-100 °C, it is mainly observed a formation of NCS phase of moderate and strong ferro- and piezo-electrics, and also some

strong CS – ferroelasics (field I). Owing to high stability of the supersaturated solutions of I group the crystals can be easily grown from pure solutions by different methods, including accelerated ones. In pure solution of II group, it is observed usually the growth of imperfect crystals, having many solution inclusions, non-perfect faces, twins. The perfect crystals of II salts group can be grown only in multi-component solutions, which contain certain macro- and micro-constituents. Owing to low stability of supersaturated solutions of the III type the perfect crystals of this salts group can be grown only at precise temperature stabilization ~ 0.01-0.001 ^{o}C, or also from multi-component solutions. The crystals with weak acentric properties, or paraelastic crystals are preferentially in this group. So, if we can predict, or estimate salts SP and ΔT_m for different solutions, then we can divide all set of electrolytes into 9 taxons according to values of {lg(SP)-ΔT_m}, Fig. On this basis we can a priory design of the perfect crystal growth technology from aqueous solutions for novel promising nonlinear optical, piezoelectric, ferroelectric and others materials [1].

1 B.I. Kidyarov. *Mechanism, kinetics of crystals formation and nonlinear crystals growth for opto-electronics. Doctoral thesis.* Novosibirsk, 2011, 196 p. (In Russian).

DATA SYSTEMATIZATION ON MELT SUPERCOOLINGS OF DIFFERENT SUBSTANCES

Kidyarov B.I.
A.V. Rzhanov Institute of Semiconductor Physics of SB RAS, Novosibirsk, Russia
kidyarov@isp.nsc.ru

The criterion of the limiting boundary for homogeneous nucleation from melts has been early proposed by D. Turnbull as $K_T = \Delta T_m/T_m$. Here: T_m – melting temperature, ΔT_m – the most supercooling of melt. The K_T data systematization for elementary substances has been early carried out in paper [1]. It was shown that this set of K_T values form a concave quadrangle (lines 1, 2, 7, 4), which contain on figures with co-ordinates {K_T - T_m} some sub-regions A, B, D, Fig. So the values of K_T are changed in large interval from 0.05 to 1. On the left side all set {K_T, T_m} is restricted by line 1 from an origin of coordinates to K_T values of helium (K_T = 1), and on the right side – by our estimation K_T = 0.125 for the most refractory elements, carbon, graphite (point - *, Fig.). Inside of sub-region A, it is contained low boiled elements (inert and other gases), in sub-region B – low melting elementary substances, C – sub-region with one element - Re, and in sub-region D – average melted, and refractory elements with low and average value K_T. Line 8 is a median for sub-regions B, and D. So, the criterion K_T is not simple function on T_m, but it is indistinct, fuzzy, non-sub-definite function, the permissible values of which are restricted with some regions for substances with different T_m, and chemical bond. All organic substances are arranged into B-region, the substances, melted at average temperature, and refractory inorganic substances - into C, or D- regions, Fig. There are points of hydroquinone $C_6H_4(OH)_2$, K_T = 0,02, $P2_1/c$), Al_2O_3 ($R\bar{3}m$) and carbon (O_h) on lowest line 4. So, it is necessary more detailed further study on general regularities of the crystal nucleation, taking into account the real data on the limit of the melt supercoolings.

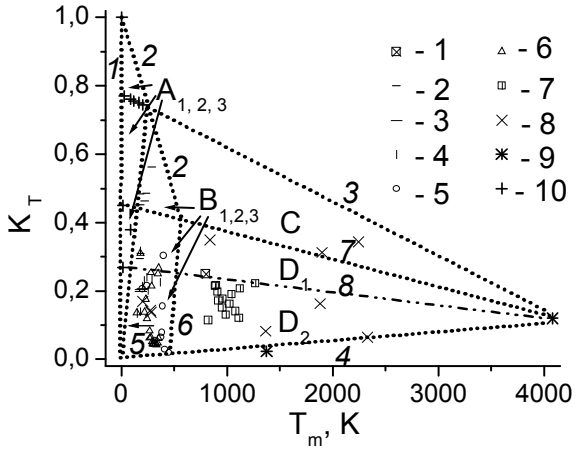


Fig. The set of «arbitrary melt supercooling (K_T) – melting temperature (T_m)» for different substances. 1- InSb –T_d, 2- crystallization of organic glasses; 3- ammonium, methyl-amine; 4 - methyl-halide, 5- different organic substances; 6 – hydrocarbons, paraffine, 7- alkali halogenides, O_h; 8- oxides, 9- carbon, graphite; 10 – inert gases, O_h.

1. B.I. Kidyarov. *Vestnik Kazan' Technology University,* 2010, №1, 128 - 131. (In Russian).
2. B.I. Kidyarov. *Mechanism, kinetics of crystals formation and nonlinear crystals growth for opto-electronics. Doctoral thesis.* Novosibirsk, 2011, 196 p. (In Russian).

СОСТОЯНИЕ ТИТАНА В СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ

Щукина Е.С., Герасимова Л.Г.
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН г. Апатиты, Россия
shuki_es@chemy.kolasc.net.ru

Сульфатные соединения титана(IV) и, в частности, комплексная соль состава – $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$ – аммонийный оксосульфат титана, используются в кожевенном производстве в качестве нетоксичных и эффективных дубителей. Несмотря на экологические преимущества технологии дубления с применением титанового дубителя, практическое применение этого метода связано с определенными трудностями, обусловленными склонностью сульфата титана(IV) к гидролизу при низком содержании в растворе свободной серной кислоты. Этот факт требует корректировки pH титанового дубителя, которую можно проводить в процессе его синтеза. Для определения оптимального значения pH дубителя авторы исследовали изменение состояния титана(IV) в его сульфатных растворах с различной концентрацией основных компонентов и при различной выдержке раствора.

Объектом исследования были свежеприготовленные растворы аммонийного оксосульфата титана с концентрацией в пересчёте на TiO_2 5-100 $г \cdot л^{-1}$. Содержание свободной серной кислоты (pH) изменяли от 1,5 до 3. Определение форм титана(IV), существующих в растворе (реакционно-активные, полимерные и коллоидные) проводили по известной методике, основанной на измерении оптической плотности растворов с использованием фотоколориметра КФК-2. Идентификацию полученных данных проводили по изменению значения динамической вязкости, для определения которой использовали жидкостной вискозиметр ВПЖ-2 с диаметром капилляра 2мм (постоянная вискозиметра К=0.009146).

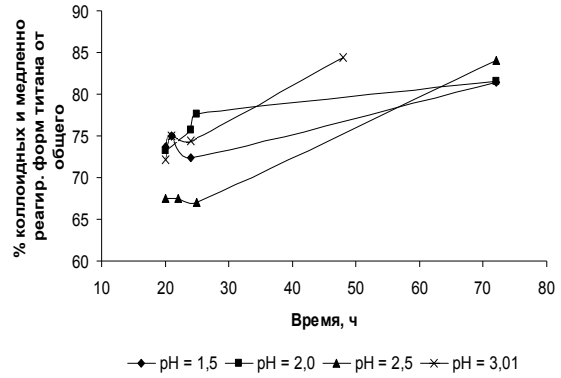


Рис.1 Зависимость содержания коллоидных и медленно реагирующих форм титана от времени выдержки растворов

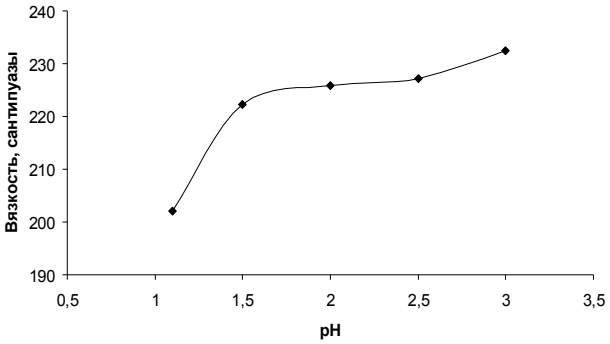


Рис. 2 Изменение вязкости раствора при различных значениях pH раствора

Показано, что с повышением pH раствора вязкость растворов увеличивается, в связи с увеличением коллоидных форм титана в растворе (рис.2). Увеличение доли коллоидных форм титана наблюдается при выдерживании растворов во времени при различных значениях pH (рис.1).

ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НАНО-И МИКРОКРИСТАЛЛОВ КАК ИСТОЧНИК ИНФОРМАЦИИ О КИНЕТИКЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Божевольнов В.Е.
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
bozh@radio.chem.msu.ru

Опытные данные указывают на то, что сложные системы вдали от равновесия подвержены флуктуациям макроскопического масштаба. В любой сложной системе одновременно протекает множество «конкурирующих» микропроцессов, взаимное влияние которых приводит к тому, что на любое направленное изменение состояния системы налагаются случайные отклонения (флуктуации). Вследствие флуктуаций состояние системы в любой момент t ее участия в каком-либо процессе определяется функцией распределения

$$\varphi(\vec{x}_j,t)=\frac{\partial^p N_x(t)}{\partial x_i.....\partial x_p},$$

где x_i - один из параметров состояния системы, $\vec{x}=x_1.....\partial x_p$, $N_x(t)$ - число реализаций процесса, в которых к моменту t параметры состояния системы не превысили значений x_i, p - число параметров состояния, вовлеченных в рассмотрение.

У систем, подверженных флуктуациям макроскопического масштаба, функция распределения $\varphi(\vec{x}_i,t)$ является, на наш взгляд, основной характеристикой системы.

В настоящее время существует достаточное количество экспериментальных методов определения функций распределения нано-и микрокристаллов по свойствам, например, различные варианты электронной, атомно-силовой и туннельной микроскопии, позволяющие судить не только о размерах, но и о морфологии и структуре частиц.

Основой для анализа функций распределения может являться сформулированное и развитое нами в последнее время кинетическое уравнение для изменения функции распределения кристаллических частиц по состояниям в процессе выделения твердого вещества из пересыщенной среды [1,2]. Это уравнение, обобщающее экспериментальные данные, должно привести к формулированию некоторого свода реальных краевых задач о кристаллизации при различных воздействиях на частицы и разнообразных краевых условиях, решение которых обеспечит развитие методологии компьютерного выбора энергосберегающих маршрутов проведения кристаллизации при создании функциональных материалов.

В настоящее время способы описания процессов, приводящих к выявлению функций распределения частиц вещества и его атомов по свойствам, настолько детализированы, что можно ожидать их широкого использования в системах разного масштаба от нанодисперсного вещества до организма человека.

1. I.V. Melikhov, V.E. Bozhevolnov. *J. of Nanoparticle Research*, 2003, **5**, 465-475.
2. И.В. Мелихов, В.Е. Божевольнов. *Вестн. Моск. ун-та, сер. «Химия»*, 2009, **50**, 297-302.

СХЕМЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КАК ГЕНОТИП МАТЕРИАЛА

Луцык В.И.[1,2]
[1]*Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ, Россия*
[2]*Бурятский государственный университет, Улан-Удэ, Россия*
vluts@pres.bscnet.ru

Поле $Ae_{AB}FS$ разбивается [1,2] линиями Ke_{AB} и KA на фрагменты $e_{AB}FK$, $Ae_{AB}K$ и ASK (рис. 1а). В верхнем фрагменте - $e_{AB}FK$ - в микроструктуру входит матрица $M=R^Q+B^Q+B^e$ и кристаллы A^e, в нижнем фрагменте ASK – матрица M и кристаллы A^1. Микроструктура промежуточного фрагмента $Ae_{AB}K$ включает оба типа кристаллов A: $M+A^1+A^e$. На фрагменте UH≡(A-Q)(e_{AB}Q) изоплеты BV построены горизонтальные (изотермические) материальные балансы до и после реакции $L+A^Q=B^Q+R^Q$ (рис. 1б-в), на которых в интервалах UH и (e_{AB}-K)(A-K) выполнено разделение доли кристаллов: A на A^e, A^1 и $A^и$ - на $A^{ие}$, $A^{и1}$ ("и" – избыток после реакции $L+A^Q=B^Q+R^Q$).

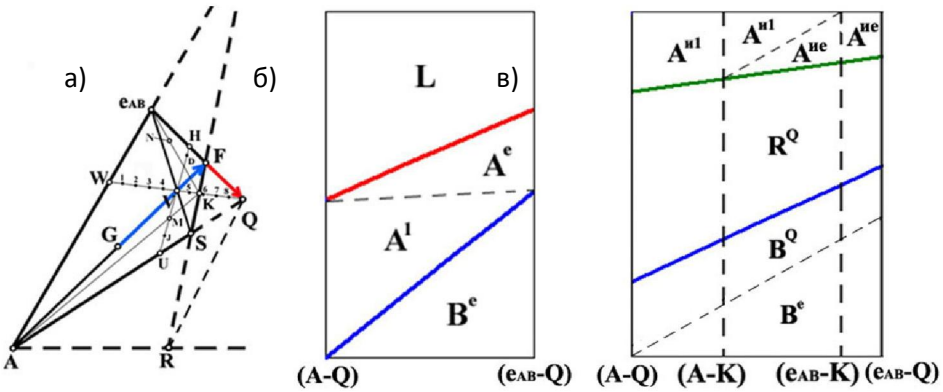


Рис. 1. Поле $Ae_{AB}FS$ диаграммы с инконгруэнтно плавящимся соединением A_3C - а); горизонтальные материальные балансы на изоплете UH при $T_Q+\delta$ - б) и $T_Q-\delta$ - в)

В поле QFS протекают реакции $L^1 \rightarrow A^1$, $L^e \rightarrow A^e + B^e$, $L^Q + A^{1,e} \rightarrow B^Q + R^Q$, $L^{en} \rightarrow B^{en} + R^{en}$, $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$ с выделением элементов микроструктуры B^e, B^Q, R^Q, B^{en}, R^{en}, B^E, C^E, R^E. Так как реакция заканчивается на эвтектическом симплексе BCR, то кристаллы A^1 и A^e не входят состав микроструктуры. Поле QF обладает той же микроструктурой, но отличается отсутствием реакции $L^1 \rightarrow A^1$, т.к. является частью моновариантной линии ликвидуса. Таким образом, в дополнение к тому, что было известно о концентрационных полях в этой системе ранее, можно добавить, что необходимо учитывать два аспекта в различии концентрационных полей: различие по количеству происходящих реакций (и пересекаемых центром масс поверхностей), и различие по набору элементов конечной микроструктуры. В данном случае, по первому признаку поля QF и QFS уникальны, а по второму признаку – поле QF принадлежит полю QFS, т.е. $QF \in QFS$.

1 Lutsyk V.I. Heterogeneous design: phase diagram – microstructure - materials genotype //Phase Diagrams in Materials Science. Stuttgart, Germany: Materials Science International Services, GmbH. 2004. P. 304-306.
2 Луцык В.И. Кристаллизационный путь как генотип многокомпонентного материала //Вестник БНЦ СО РАН. 2012. № 1(5). С. 78-97.

ВЛИЯНИЕ АТМОСФЕРЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И УСЛОВИЙ СПЕКАНИЯ СМЕСЕЙ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Nb-Al

Прохоров Д.В.[1], Карпов М.И.[1], Коржов В.П.[1], Желтякова И.С.[1], Строганова Т.С.[1], Кийко В.М.[1], Колобов Ю.Р.[2], Голосов Е.В.[2]
[1] *Россия, Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, Россия*
[2] *Россия, Белгородский государственный университет, г. Белгород, Россия*
prohorov@issp.ac.ru

Методом порошковой металлургии были приготовлены сплавы из смеси Nb + 7,4 вес.% Al состава. Методом механического легирования в течение 20 часов размола в шаровой планетарной мельнице в атмосфере воздух и атмосфере аргона готовили изначальную гомогенизированную смесь. Масса размалываемой смеси и размалывающих шаров обоих случаях составляла соотношение ≈ 1 : 10.
Далее полученные смеси подвергались компактированию двумя методами. Первый метод заключался в одностороннем прессовании смесей под нагрузкой 250 МПа в металлической разборной пресс-форме и последующем спекании образцов в высокотемпературной вакуумной печи при T = 1800 °C в течение 30 минут. Второй метод методом заключается в одновременном спекании под давлением. Образы смесей необходимого состава массой 25-28 г засыпали в пресс-форму из высокопрочного графита диаметром 42 мм и спекали под нагрузкой 10,6 МПа при температуре 1700 °C в течение 30 минут.
В результате получали диски диаметром 42 мм и толщиной 2,5-3 мм из которых нарезали образцы для механических испытаний. Причем, в первом случае, наблюдалась усадка линейных размеров скомпактированных образцов в следствии спекания до 12 %.
Структуры приготовленных образцов представлены на рисунке 1. По результатам рентгеноспектрального микроанализа структуры сплавов состоят из ниобиевой матрицы с дисперсным распределением интерметаллидной фазы Nb_3Al и/или порами, частицами Al_2O_3 сложными окислами типа $(Al,Nb)_2O_3$.

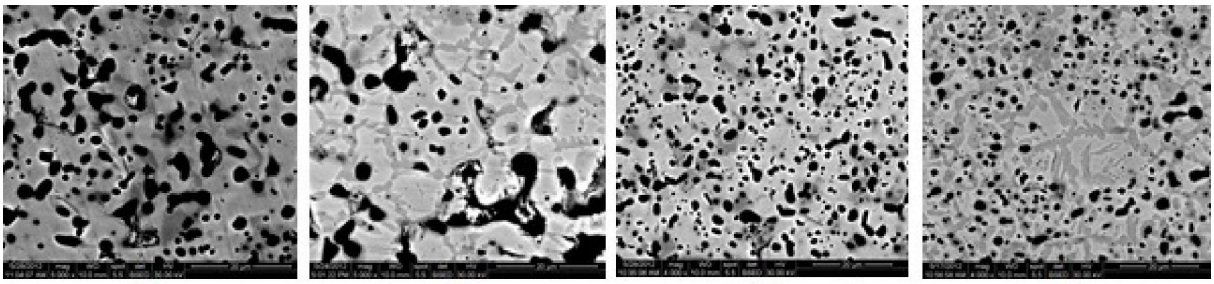


Рис. 1 Микроструктура сплава системы Nb-Al. (а) Размол 20 часов на воздухе, спекание без давления; (б) Размол 20 часов в атмосфере аргона, спекание без давления; (в) Размол 20 часов на воздухе, спекание под давлением; (г) Размол 20 часов в атмосфере аргона, спекание под давлением. РЭМ изображение в обратно-рассеянных электронах.

САМООРГАНИЗАЦИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ ГИДРОКСИДОВ

Широков Ю.Г.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: tis@isact.ru

Исследование нейтрализации азотнокислых солей Fe (III), Al (III), Pb (II), $NH_3 \cdot H_2O$ (25°C) было проведено в тонкой пленке раствора в отсутствии желатиноподобных веществ и фиксировалось на фото под микроскопом (200^x). Скорость реакции оценивалась из перемещения границы раздела фаз (Т:Ж). На основании данных кинетики были установлены возможные стадии химических реакций. Начальный участок реакции в условиях большого пересыщения представляет плотный скоагулированный продукт предположительно $FeOOH \cdot nH_2O$, который является, в нашем случае, пористой мембраной (кольцо Лизеганга). Дифундирующие через осадок гидроксида анионы и катионы в условиях молекулярной диффузии и малого пересыщения образуют зольполимерные коллоидные частицы гидроксида железа (желтого цвета). Мицеллы неустойчивы и распадаются с образованием твердой фазы (процесс оляции и далее процесс оксоляции), которая в дальнейшем переходит в гидроксосоединения, из которых образуются зародыши кристаллической фазы. В реакционной зоне скорость периодически повторяющихся химических реакций составляет: полимеризации ~ $3{,}0 \cdot 10^{-5}$, оляции ~ $2{,}0 \cdot 10^{-5}$, оксоляции ~ $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ м/с. Движущей силой перемещения флюидной фазы является величина химических потенциалов и химическое сродство. После завершения названного цикла химических реакций и выравнивания концентраций, в условиях большого пересыщения с учетом встречной диффузии Fe(III) образуется второе кольцо Лизеганга. Система между двумя кольцами Лизеганга неустойчива и цикл, приведенных выше химических реакций, повторяется. Наблюдения за последовательными реакциями продолжалось 20 с. Из кинетических кривых можно предположить, что скорость оксоляции, самая медленная, гетерогенные процессы могут продолжаться, нарушая последовательность чередования в их стадиях. Фазовый состав реакционной зоны, независимо от стадии не нарушает своей сплошности. Увеличение концентрации осаждаемого вещества приводит к тому, что «фиксированная» форма осадителя в условиях скорости молекулярной диффузии при выходе из «мембраны» и поступающего в зону высокого пересыщения, сохраняет свою цилиндрическую «форму» и может быть измерена. При осаждении $Al(OH)_3$ кроме колец Лизеганга, твердая фаза приобретает и форму «саматоид», а скорость химических стадий на два порядка выше, чем для $Fe(OH)_3$. Кольца Лизеганга при образовании $Pb(OH)_2$ представлены не сплошной твердой фазой, а глобулами с диаметром ~ $5 \cdot 10^4$Å.
Итак, скорости химических последовательно протекающих стадий, носят периодический, саморегулирующийся характер. Результат периодических изменений обусловлен диффузионными затруднениями в пористом продукте гетерогенной реакции. Потоки реагирующих веществ в жидкой и каналах твердой фазы носят ламинарный характер. Не исключено влияние на скорость диффузии в щелевом реакционном пространстве и каналах гетерогенной системы пристеночного торможения.

OPTIMAL CLOSURE FOR 3DRISM CALCULATIONS

Sergiievskyi V.P.
Max Planck Institute for Mathematics in the Sciences, Leipzig, Germany
voov.rat@gmail.com

Integral equation theory of liquids (IETL) is a powerful method for the description of structural and thermodynamical parameters of liquids. The most important relation in the theory is the Ornstein-Zernike (OZ) equation, which for molecular liquids is a six dimensional integral equation. To decrease the dimensionality of the problem in practice one usually uses simplified models such as the Reference Interaction Sites Model (RISM) or more precise 3D-RISM model.
Although OZ equation is the exact relation, it is comprised by the closure relation which contains unknown Bridge functional. There were proposed many different approximate closures for OZ equations, such as Perkus-Yevik, Hypper Neted Chain, Matynov-Sarkisov and others.
However, only a few of these closures were tested for the 3DRISM calculations.
In fact, the most of 3DRISM calculations nowdays are perfromed with Hypper Netted Chain or Kovalenko-Hirata (KH) closures. However, neither HNC nor KH closure gives satisfactorily quantitative results, which prevents the wider spreading of the method in the community.
In the current work the extensive benchmarking of different closures on the set of polar and non-polar organic molecules is performed and the optimal closures for 3DRISM calculations which reproduce the solvent structure and exegetical parameters of the system are determined.

МЕХАНИЗМЫ СИНТЕЗА И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ В РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМАХ

Коновалов М.В[1], Гурин В.Н.[1], Буркхардт У.[2], Гринь Ю.[2]
[1] *Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт Петербург, Россия*
[2] *Институт химической физики твёрдого тела Общества Макса Планка, Дрезден, Германия*
vladimir.gurin@mail.ioffe.ru

Новый метод синтеза и кристаллизация тугоплавких соединений в расслаивающихся системах был описан ранее [1,2]. В настоящей работе приводятся возможные варианты механизмов синтеза и кристаллизации таких соединений при различных взаимоотношениях компонентов в системах. Исследование проводилось в расслаивающихся системах **Al/Pb** и **Zn/Pb**. Исходными взаимодействующими компонентами были: в слое **Al – B**, в слое **Zn – Sn** и в слое **Pb – Co** и **La**. Изучали образование прекурсоров – AlB_2, AlB_{12} и $LaPb_3$, а также продуктов синтеза – LaB_6, $CoSn_3$. Приготовление навесок и заполнение ампул навесками осуществляли в аргоновом шкафу. В системе **Al/Pb** использовали порошок кристаллического бора с размером частиц в интервале **63 – 80 мкм**. Прутки **La, Al** и **Pb** механически очищали от окислов и измельчали до частиц, размером **2 ~ 4 мм** в диаметре. В системе **Zn/Pb** использовали гранулы **Zn, Co** которые предварительно травили разбавленной **HCl** (**1:4**). Прутки **Sn** и **Pb** механически очищали от окислов и измельчали до частиц, размером **2 ~ 4 мм** в диаметре. Образцы нагревали до **700°C, 800°C и 1000°C**, выдерживали определённое время и затем закаляли. После предварительной полировки их исследовали с помощью оптического микроскопа **Zeiss Axioskop 40 Pol** и растрового электронного микроскопа (РЭМ) **Quanta 200F** с **EDX** анализатором, а также микрозонда **Cameca SX 100** с **WDX** анализатором.

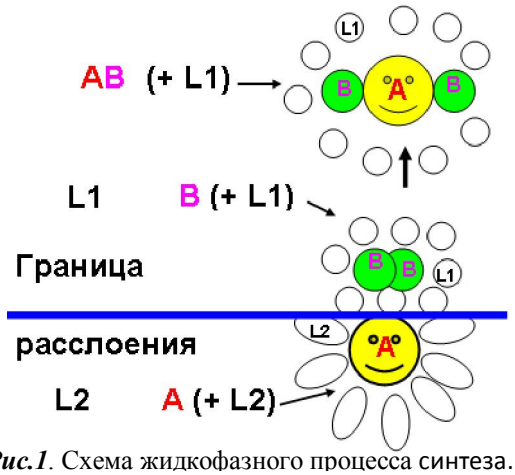


Рис.1. Схема жидкофазного процесса синтеза.

На рис.1 показана схема жидкофазной реакции. Типичный пример синтеза LaB_6 из растворённых AlB_{12} или (**La-Al**)Eutectic (в **Al**) и $LaPb_3$ (в **Pb**). Эксперименты с участием только **B** или **La** в **Al/Pb** показали, что в верхнем слое **Al** образуются кристаллы янтарного цвета α-AlB_{12} (**a=8.93Å**, **c=5.07Å**), а также гексагональные пластины AlB_2. Конкретные реакции образования этих соединений ($Al + 12B = AlB_{12}$; $Al + 2B = AlB_2$) подтверждены данными химического и рентгеновского анализов. В нижнем слое – **Pb** может растворяться лишь **La**, с образованием соединения $LaPb_3$ (**EDX** анализ показал содержание **Pb = 78.98 at. %**). Таким образом, из прекурсоров образуется растворённая фаза LaB_6 (кластеры), которая перемещается в верхний слой **Al** (в соответствии со своей плотностью) и из него кристаллизуется (с характерным малиновым цветом кристаллов; **XRD, WDX** анализы). На рис.2 показана схема гетерофазного синтеза, когда один из компонентов нерастворим в своём слое. Типичный пример – система **Zn/Pb** (**Co** нерастворим в **Pb,** см. вставку**).** Тем не менее, в этой системе вырастают при **T= 700°C** хорошие кристаллы $CoSn_3$ (до **1-2** мм). **Co** с плотностью (**8.89 g/cm^3**) будет находиться лишь в слое **Pb (10.21),** так как он тяжелее **Zn (6.26)**, в котором будет находиться растворенное **Sn (7.29)**. Таким образом, вышеприведённые схемы синтеза, подтверждённые результатами **XRD, WDX и EDX** анализов, показывают, что синтез и кристаллизация соединений различных классов (тугоплавких соединений, интерметаллидов) могут протекать по различным схемам, включая гетерофазные процессы. Т.е. реально синтез протекает по следующим реакциям: в **Al/Pb:** AlB_{12} (AlB_2) + $LaPb_3$ (**La – Pb**)**Eutec** = LaB_6 (**a = 4.157Å**); в **Zn/Pb: Sn** (растворим в **Zn**) + **Co** (растворим в **Zn,** фазы **δ, γ, γ$_1$, γ$_2$**, богатые **Zn**) + **Co** (нерастворим в **Pb**) = $CoSn_3$ (***a*** **= 5.282Å** , ***c*** **= 4.249Å**). В последней системе рост кристаллов $CoSn_3$ возможен также за счёт предшествующего частичного растворения **Co** в **Zn**. Нельзя исключить в этих системах также и прямые реакции между исходными элементами (**B + La = LaB_6; Co + Sn = $CoSn_3$**), однако их долю установить практически невозможно.

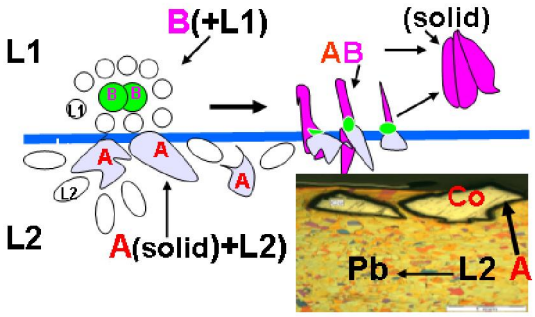


Рис.2. Схема гетерофазного процесса синтеза.

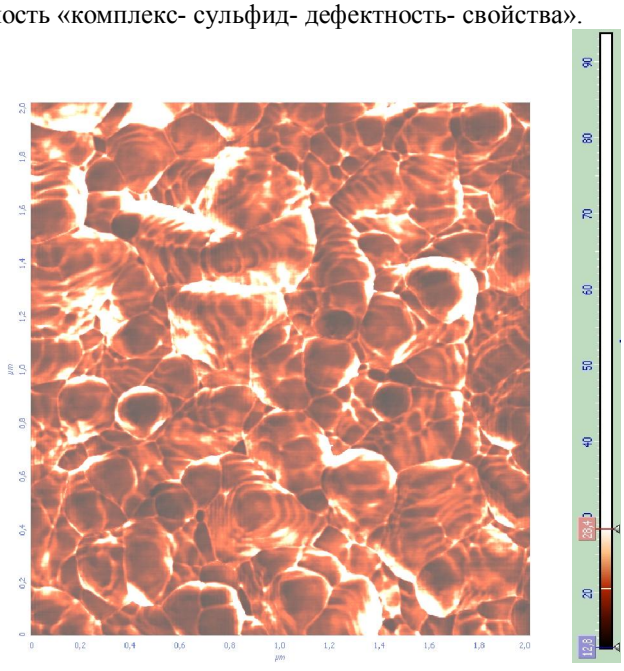
В заключение следует подчеркнуть, что установленные схемы реакций при синтезе соединений имеют значение для последовательной загрузки компонентов в тигель, корректировке процессов нагревания и выдержки, а также при охлаждении системы.

1. Vladimir N Gurin, Ulrich Burkhardt and Yuri Grin, Binary immiscible metal systems for preparation of borides, Proc. 16 Int. Symp. “Boron, Borides and Related Materials”, Journal of Physics: Conference Series, 176, N 1 (2009) 012012.
2. В.Н. Гурин, Ю. Гринь, У. Буркхардт, М.В. Коновалов. Физико-химические особенности бинарных расслаивающихся металлических систем в новом методе синтеза и кристаллизации, Изв. РАН. Серия Физическая, 2009, Т. 73, № 10, стр. 1470-1474.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем, Справочник, п/р Н.П. Лякишева, Т. 1-3. М. Машиностроение. 1996 - 2000.

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК PbS ИЗ ПРЕКУРСОРОВ $[Pb(N_2H_4CS)_2Cl_2]$

Овечкина Н.М.[1], Семенов В.Н.[2], Самофалова Т.В.[2], Харин А.Н.[2]
[1]*Воронежская государственная медицинская академия им. Н.Н.Бурденко, Воронеж, Россия*
[2]*Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия*
nadezhda.ovechkina@rambler.ru

Существенное влияние на структуру, а также свойства полупроводниковых пленок сульфидов металлов оказывают их состав и микроструктура, а эти параметры зависят от условий синтеза образцов. С этой точки зрения одним из удобных способов получения слоев сульфидов металлов с регулируемой структурой и свойствами является метод пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений (ТКС). Сущность этого метода заключается в термодеструкции тиомочевинных комплексов. Задачей настоящего исследования являлось установление влияние химической природы прекурсора и температуры синтеза на структуру и свойства пленок PbS, полученных из ТКС.
Было показано, что процесс превращения ТКС в сульфид свинца является топохимическим. Его механизм определяется природой прекурсора и моделируя внутреннюю координационную сферу комплекса, можно управлять свойствами пленок PbS. Проведенные исследования позволили найти корреляционную зависимость «комплекс- сульфид- дефектность- свойства».

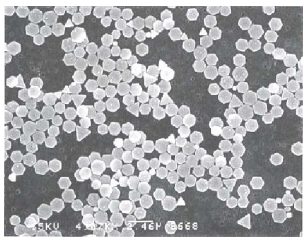


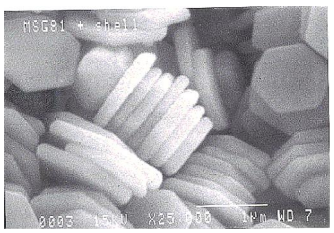
На рис. представлен АСМ-скан поверхности пленки PbS, осажденной из прекурсора $[Pb(N_2H_4CS)_2Cl_2]$ при температуре 350^0C. Размер поверхности слоя образован блоками с латеральным размером от 150 до 300 нм. Поверхность отдельных блоков характеризуется волнистым переходом высот, который может быть обусловлен процессом испарения растворителя, протекающем параллельно с нанесением последующих слоев материала.

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ И КИНЕТИКА РОСТА АНИЗОТРОПНЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ AgHal

Бреслав Ю.А.
Общество с ограниченной ответственностью «Научно-производственное предприятие «Тасма», Москва, Россия, Гороховский пер. 15/6,
e-mail: yubreslav@mail.ru

Кристаллизация галогенидов серебра представляет как академический, так и сугубо прикладной интерес. Кристаллы AgHal являлись и являются классической моделью для исследования различного рода кристаллических дефектов: точечных – межузельных ионов Ag_0^+ и ионных вакансий, структурных – дислокаций, плоскостей двойникования и пр. Интенсивный импульс к развитию фундаментальных и прикладных исследований кристаллов и кристаллизации AgHal дала химико-фотографическая промышленность. Усилиями учёных разных стран были получены особо однородные изотропные микрокристаллы (МК) AgHal всех семи форм кубической сингонии – кубы, октаэдры, ромбододекаэдры, тригонтриактаэдры, тетрагонтриоктаэдры, тетрагексаэдры и гексаоктаэдры. В настоящее время особый прикладной интерес вызывают анизотропные МК AgHal, и прежде всего особо однородные ($C_V \leq 15\%$) плоские МК - (Т-кристаллы) с отношением диаметра к толщине 5 $\leq d/h \leq 200$, представленные на микрофотографиях.





В связи с этим фундаментальные исследования механизма образования и кинетики роста Т-кристаллов являются крайне насущными. В настоящем сообщении обсуждается уникальный механизм образования гранулометрически и кристаллографически однород-ных Т-кристаллов. Он состоит в образовании на стадии зародышеобразования нанораз-мерных октаэдрических зародышей (5-10 нм) и последующей самоорганизации зароды-шей путём коалесценции в плоские зародыши (100-500 нм). Последующая штабельная коалесценция плоских зародышей приводит к образованию двойниковых зародышей. Обсуждается детальный механизм и движущие силы самоорганизации и двойникования наноразмерных зародышей. Полученные плоские зародыши затем подвергаются росту, который может осуществляться как дальнейшей коалесценцией с вновь образованными зародышами, так и в результате ионного латерального и/или ламинарного роста Т-кристаллов. Обсуждаются различные модели роста – сферическая диффузионная модель, латеральная цилиндрическая модель и конкурентная латерально-ламинарная модель, и связанные с ними практические аспекты кинетики массовой кристаллизации Т-кристаллов. Работа проводилась в рамках Постановления Правительства РФ №218 от 09.04.2010 г. и финансировалась Министерством образования и науки РФ.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ ЗА СЧЕТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СУБЛИМАЦИОННО-ДЕСУБЛИМАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Бердоносов С.С.
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет
Россия, 119991, г. Москва, ГСП-2. Ленинские горы, МГУ. Д.1. стр.3
berd@radio.chem.msu.ru

Модифицирование твердых фаз за счет проведения сублимационно-десублимационных процессов может решать следующие задачи: 1. Повышение содержания в десублимате основного компонента (повышение чистоты того или иного продукта); 2. Снижение содержания в получаемом продукте той или иной примеси или группы примесей; 3. Допирование десублимата нужными веществами; 4. Изменение химического состава вещества при десублимации за счет введения в газовую фазу подходящего химического реагента; 5. Изменение кристаллического строения целевого продукта; 6. Изменение дисперсности и других текстурных характеристик твердого вещества.

Теоретическому анализу и практическому использованию сублимационно-десублимационного цикла для улучшения потребительских характеристик различных органических и неорганических веществ посвящено большое число публикаций отечественных и зарубежных авторов. Из российских ученых

здесь можно отметить работы школы академика Г.Г.Девятых, работы Д.Н.Суглобова, М.Ф.Чурбанова, А.Г.Горелика, А.В.Сидоренко, Г.А.Носова, А.В.Емяшева и др.
Работы по изучению сублимационно-десублимационных процессов, которые проводятся в МГУ в лаборатории проф. И.В.Мелихова, включают исследования, направленные на выяснение того, где именно – на поверхности стенок десублиматора или в объеме пересыщенного пара происходит зарождение и последующий рост частиц фазы десублимата. Кроме того, для ряда систем были проведены исследования того, в какой именно химической форме происходит захват примеси десублиматом и как добавление химических реагентов в газовую фазу может способствовать улучшению чистоты целевого продукта. Были проведены работы, направленные на выяснение связи состава и строения продуктов термогидролиза и условий его проведения за счет реакций галогнидов металлов с парами воды. Поведение микрокомпонентов при десублимации проводили с использованием различных радионуклидов (фосфор-32, хлор-35, железо-55 и др.).
При исследовании превращения белого фосфора в красный за счет перегрева паров фосфора была разработана методика выявления того, где именно – в объеме газовой фазы или на поверхности стенок десублиматора происходит зарождение и рост частиц твердой фазы. Из полученных результатов следовало, что около 80% красного фосфора формировались на поверхности стенок аппарата, а остальная часть – в объеме газовой фазы. Это соотношение изменялось при изменении температуры пересыщенного пара и скорости потока пара и влияло на захват десублиматом примеси из пара (например, примеси фосфида железа).
При изучении десублимации тетрахлорида циркония установлено, что в десублимат переходит преимущественно железо(П), возникающее при контакте паров $FeCl_3$ с твердым $ZrCl_4$
Установлено также, что введение в газовую фазу водорода при термогидролизе паров $AlCl_3$ приводит к резкому снижению содержания железа в получаемом оксиде алюминия.

РАСХОЖДЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ H_2O-$Na_2S_2O_3{\cdot}5H_2O$

Александров В.Д., Соболь О.В.
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка, Украина
cluck@mail.ru

Из классической литературы известно, что плавление растворов начинается при температуре солидуса T_S и заканчивается при температуре ликвидуса T_L. Кристаллизация, наоборот, начинается при T_L и заканчивается при T_S. Соответственно поглощение теплоты фазового превращения и ее выделение должно происходить непрерывно от T_S до T_L, либо от T_L до T_S. Вместе с тем имеются данные об автономном характере тепловыделения либо поглощения вблизи температур ликвидуса и солидуса. Для проверки подобного «автономного» характера экзо-эффектов при кристаллизации и установления их характера в зависимости от концентрации компонентов термическими методами (ЦТА, ДСК, ДТА) [1,2] была изучена заэвтектическая область в системе H_2O-$Na_2S_2O_3{\cdot}5H_2O$, в которой формируются кристаллогидраты пятиводного тиосульфата натрия.
Из ДТА-грамм следует отметить примечательный факт: тепловыделение при кристаллизации растворов, далеких от эвтектического, наблюдается не непрерывно от температуры ликвидуса T_L до температуры солидуса $T_э$, а автономно – первый вблизи T_L, второй вблизи $T_э$. Это свидетельствует о том, что вначале (вблизи T_L) кристаллизуется основной компонент: в заэвтектической области – $Na_2S_2O_3{\cdot}5H_2O$, а при $T_э$ – эвтектика. При этом первая часть общей кристаллизации начинается вблизи T_L и завершается при некоторой температуре T_i $\left(T_L > T_i > T_э\right)$, т.е. далеко от температуры $T_э$. Получается, что между двумя экзо-эффектами никакой кристаллизации при охлаждении не происходит. И лишь охладившись до температур, близких к эвтектической $T_э$, происходит второй этап кристаллизации. Наличие двух экзо-пиков на кривых ДТА для растворов можно увязать с их кристаллизацией в два этапа. При этом наблюдается устойчивая закономерность: с увеличением концентрации тиосульфата натрия как эндо- так и экзо-эффекты уменьшаются относительно эвтектической температуры и увеличиваются относительно температур ликвидуса. Для эвтектического состава фиксируется один экзотермический эффект при $T_Э$.
Установленный эффект «раздвоения» наблюдается лишь при охлаждении растворов и их кристаллизации. Например, при нагревании эндотермический эффект плавления происходит по «классическим» канонам, т.е. начинается при температуре солидуса T_S и заканчивается при температуре ликвидуса T_L, хотя и здесь имеются признаки раздвоения.

По приведенным ДТА-граммам были подсчитаны энтальпии кристаллизации на каждом этапе: относительно линий ликвидуса ΔH_L, солидуса ΔH_S, суммарная ΔH_{SL}.

1. В.Д. Александров, О.В. Соболь. *Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія,* 2008, **В. 134(10)**, 26-32.
2. В.Д. Александров, О.В. Соболь. *Вестник ДонНАСА*, 2008, **В. 1 (69)**, 64-72.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЭТИЛЕНДИАМИН-N,N-ДИ(3-ПРОПИОНАТО)ЦИНК(II) ДИХЛОРИДА

Подмарева О.Н.[1], Цирульникова Н.В.[1], Старикова З.А.[2], Фетисова Т.С.[1]
[1]ФГУП «ИРЕА», 107076 Москва, Россия
[2]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия, olga.podmareva-irea@rambler.ru

Координационные соединения производных этилендиамина, содержащих пропионовые группы, представляют значительный интерес, о чем свидетельствуют многочисленные исследования, проводимые, в том числе в последние десятилетия. Это связано с наличием в структуре молекулы лиганда пропионовой группировки, которая обеспечивает определенную специфику и селективность поведения по сравнению с ацетатной группой в аналогичных соединениях. В настоящее время известно единственное координационное соединение этилендиамин-N,N-ди-3-пропионовой кислоты (ас.ЭДДП) - биядерный Ni(II) комплекс [1], получение которого в условиях осуществляемого M. Badea и соавторами синтеза с использованием основного карбоната никеля(II) оказалось для них неожиданным.

В продолжение исследований нами впервые синтезировано новое координационное соединение этилендиамин-N,N-ди-3-пропионовой кислоты. Структура комплекса была установлена на основании результатов рентгеноструктурного анализа и соответствует (этилендиамин-N,N-ди-3-пропионато)цинк(II) дихлориду.

Монокристаллы для рентгеноструктурного анализа получены кристаллизацией комплекса из его насыщенного водного раствора за счет медленной диффузии растворителя.

Все измерения проведены по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker APEX II CCD area detector при температуре 100 К с использованием молибденового излучения (λ=0.71073 Å).

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что комплекс $C_8H_{16}N_2O_4Cl_2Zn$ кристаллизуется в моноклинной сингонии: a=9.7792(4) Å, b=9.9805(4)Å, c=13.1130(5)Å, β=101.5620(10)°, V=1253.88(9)Å^3, пр. гр. P 2_1/c, Z=4, ρ(выч) = 1.804 мг/м^3.

В нейтральном лиганде обе карбоксильные группы депротонированы, оба атома азота протонированы. Удивительным представляется тот факт, что, несмотря на кажущуюся возможность образования шестичленных β-аланинатных хелатных циклов, подобные циклы в структуре комплекса отсутствуют. Координационный тетраэдр $\{ZnCl_2O_2\}$ образуют атомы хлора и карбоксильные атомы кислорода 3-пропионовых групп двух лигандов, создавая полимерный слой, параллельный кристаллографической плоскости 0xz. Длины связей Zn–O 1.970(1) и 1.976(1) Å, Zn–Cl 2.2600(4) и 2.2693(4) Å.

Полученный Zn(II) комплекс этилендиамин-N,N-ди-3-пропионовой кислоты охарактеризован также методами ИК- и ^{1}H, ^{13}C-ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, данными элементного анализа. Температура плавления 218°C (с разложением).

1 M. Badea, R. Olar, D. Marinescu. *Inorganic Chemistry Communications*, 2009, **12**, 555-557.

ПОКАЗАТЕЛИ АКТИВНОСТИ ГОМОГЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Сливченко Е.С., Исаев В.Н.
Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия, 153460, пр. Ф.Энгельса, 7
E-mail: piaxt@isuct.ru

Сравнивая кристаллизующиеся системы (КС) по каким либо признакам (в рассматриваемом случае – по скорости образования б и роста в кристаллов), мы прежде всего указываем ее температуру насыщения T_0 и переохлаждение ДТ в качестве параметров, якобы характеризующих условия проведения процессов. Такой подход к описанию условий не единственный и видимо не лучший для характеристики активности КС, так как разные системы по разному “чувствительны” к одним и тем же абсолютным условиям. В связи с этим представляется рациональным, сравнивая КС учесть их индивидуальные свойства. Это можно сделать, используя понятие “приведенных” характеристик, считая состояние КС при одинаковых “приведенных характеристиках” соответственными.

Останавливаясь на таком подходе выбор индивидуальных единиц меры возможен на основе классической теории стационарного гомогенного образования новой фазы Фолмера-Френкеля, например, согласно которой б и в в функции ДТ имеют максимум. Положение этого максимума $\Delta T_{max_{\alpha,\beta}}$ и величину $б_{max}$ ($в_{max}$) удобно выбрать в качестве соответствующих единиц ДТ и б (в). Тогда показателями соответственности КС в смысле величины ДТ целесообразно считать безразмерное отношение $\omega_{\Delta T_{\alpha,\beta}} = \Delta T / \Delta T_{max_{\alpha,\beta}}$, а ее активности $\omega_\alpha = \alpha / \alpha_{max}$, $(\omega_\beta = \beta / \beta_{max})$. Аналогичные соображения можно развить и для других признаков фазообразования, в частности валовой скорости образования $бв^3$ твердой фазы, гранулометрии ее частиц – дисперсности б/в, чистоты б/$бв^3$, однородности в/б, плотности упаковки кристаллической решетки в/$бв^3$, нано ($ДТ_1$) и мезо ($ДТ_2$) фазы, а с принципиальной стороны для любого типа фазового перехода и модели кристаллизации, в которых зависимость б (в) от ДТ отвечает виду кривой с максимумом функции.

Обработка обширного физического эксперимента по б (в) системы “кристалл-водный раствор” без учета внешних и внутренних воздействий на КС показала нам, что $\Delta T_{max_{\alpha,\beta}}$, $б_{max}$ ($в_{max}$) и $щ_в$ прямо пропорциональны T_0, а $щ_б$- обратно пропорционален. При этом увеличение мольной доли жидкого “высаливателя”, неограниченно растворимого в воде и снижающего растворимость кристаллизуемого вещества повышает $щ_в$, уменьшает $\Delta T_{max_{\alpha,\beta}}$ и $в_{max}$, $б_{max}$ претерпевает экстремум.

ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТЫ(III) КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ(Ш) С ε-КАПРОЛАКТАМОМ, ПОЛУЧЕННЫЕ В РАЗНЫХ УСЛОВИЯХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Черкасова Е.В.
Кузбасский государственный технический университет, Кемерово, Россия
ctg.htnv@kuzstu.ru

Двойные комплексные соединения (ДКС), являются предшественниками для получения функциональных материалов, в частности, молекулярных магнитов, сенсоров, полиметаллических, смешанных оксидных, фото- и термохромных материалов. [1,2] . Известно также, что эти соединения обладают противоопухолевой активностью[3]. Для создания функциональных материалов с заданными свойствами необходимо изучение структур и физико-химических свойств прекурсоров.

Изучена зависимость составов и структур ДКС, синтезированных при взаимодействии водных растворов солей лантаноидов(III), гекса(изотиоцианато)хромата(III) калия и ε-капролактама в разных условиях кристаллизации. Получены ДКС $[Ln(ε\text{-}C_6H_{11}NO)_x(H_2O)_4][Cr(NCS)_6]\ yH_2O\ z\ (ε\text{-}C_6H_{11}NO)$, где x =4,6,8: y=0;1,5; z=0,2 ; $ε\text{-}C_6H_{11}NO$-ε-капролактам.

Комплексы составов $[Ln(ε\text{-}C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$ кристаллизуются в различных структурных типах. Соединения La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Gd^{3+} изоструктурны, кристаллизуются в триклинной сингонии, пр. гр. $P\bar{1}$, соединение эрбия(III) кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. *C*2/c. Несмотря на различную симметрию, кристаллические упаковки комплексов подобны NaCl. Кристаллы $[Lu(ε\text{-}C_6H_{11}NO)_4(H_2O)_4][Cr(NCS)_6]\cdot 1{,}5H_2O$ и $[Lu(ε\text{-}C_6H_{11}NO)_6][Cr(NCS)_6]\cdot$ триклинные, пр. гр. $P\bar{1}$ (рис.).

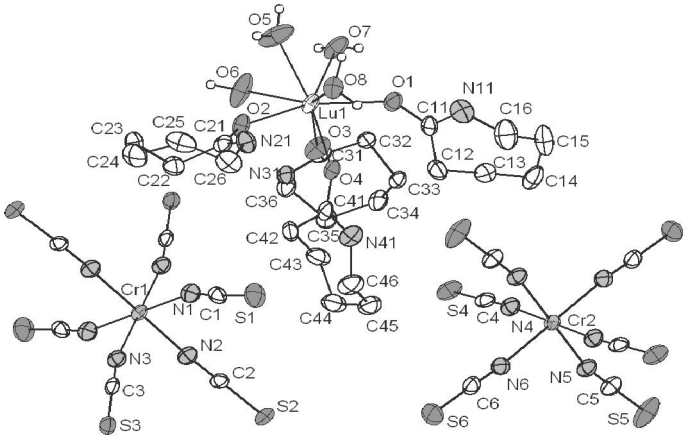


Рис. Фрагмент структуры комплекса $[Lu(ε\text{-}C_6H_{11}NO)_4(H_2O)_4][Cr(NCS)_6]$.

1 С.И. Печенюк, Д.П. Домонов. *Ж. структ. химии*, 2011, **52**, 419-435.
2 Е.В. Черкасова, Ю.Ф. Патраков, Б.Г. Трясунов и др. *Ж. неорган. химии*, 2009, **54**, 1700-1704.
3 Ю.Н. Шевченко, Е.А. Писарев, Н.Ф. Гамалея, И.А. Михалкин. *А.с.СССР*, №1646266, 1991.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ЗАТВЕРДЕВАНИЕ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Иванов И.А., Шамров Е.В.
Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения, Москва, Россия
ia_ivanov@mail.ru

В работе исследуются теоретические основы влияния постоянного электрического поля на кристаллизацию металлов из расплава на основе железа. Затвердевание рассматривается как последовательный стохастический самоорганизующийся процесс. Предполагается, что перед фронтом кристаллизации существует предкристаллизационный слой, состоящий из групп упорядоченных частиц (кластеров), которые при затвердевании присоединяются к твердой фазе.
С использованием расчетов из первых принципов проведено теоретическое исследование энергетических характеристик и зарядового состояния кластеров серы, находящихся в расплаве железа. Изучались кластеры, имеющие различную упаковку атомов: икосаэдрическую, объемо- и гранецентрированную. На основе результатов расчета было показано, что вне зависимости от структуры, кластеры имеют положительный заряд. Оказалось, что наибольший заряд, равный 2e (e – модуль заряда электрона), имеет ГЦК кластер, состоящий из 14 атомов серы. Таким образом, можно ожидать, что внешнее постоянное поле, в том числе его полярность, должно оказывать влияние на формирование первичной кристаллической структуры.
В ОАО НПО ЦНИИТМАШ был проведен промышленный эксперимент по изучению влияния постоянного электрического поля на развитие внецентренной ликвации. В результате этого эксперимента было продемонстрировано влияние полярности на величину эффективного коэффициента распределения серы. В случае, когда отрицательное напряжение подводилось к твердой фазе, а положительное – к жидкой, эффективный коэффициент распределения уменьшался более чем в четыре раза, по сравнению со случаем без поля.
Положительный заряд кластера серы объясняет зависимость эффективного коэффициента распределения серы от полярности электрического поля. В случае, если положительное напряжение подведено к твердой фазе, сила Кулона будет притягивать (не будет отталкивать) положительнозаряженный кластер серы к фронту затвердевания, что приведет к увеличению вероятности присоединения кластера к формирующейся твердой фазе, и как следствие, к подавлению сегрегационных эффектов.

PRODUCTION OF REGULAR γ-Al_2O_3 NANOSTRUCTURES USING INTENSE LASER RADIATION

Savruk E.V.
Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, Russia
savruk@mail.ru

Fusion is an effective method of creation regular nanostructures on α-Al_2O_3 surface. For this purpose are used laser radiation with density of capacity $10^5 – 10^6$ W/cm^2 by means of pulse radiation and scanning by a laser beam on a surface. These treatment modes allow to reduce processes of material evaporation up to a minimum and to consider the surfaces melting mechanism as movement of a liquid phase due to surface tension forces. In present work the influence of a melt bath geometry and the current directions of a liquid phase and movement of crystallization front on nanotexture of new phases formed on α-Al_2O_3 surface, in particular γ-Al_2O_3, was investigated using raster electronic microscopy.
Samples of polycrystalline alumina ceramics type “VC-94-1” with the maintenance of impurity MgO 0,1 – 0,2 weight% in the form of plates in the size 30 x 24 x 0,5 mm have been taken for experiments [1-2]. Continuous treatment of ceramics surface was executed using “LTN-102” laser with average radiation capacity of 10 W. Speed of laser beam movement has made 10 cm/sec. The laser beam was focused in a spot in diameter 20 μm. The pulse surface treatment was made by “Quantum-12” laser with impulses duration for $4 \cdot 10^{-3}$ sec and energy for 4 J. The beam of the laser was focused in a spot in diameter 50 μm. The research of nanotextures formed on a samples surface was spent on raster electronic microscope Raith150^{TWO} (Germany).
Typical bath sizes at scanning a beam of the continuous laser changed within the limits of 70 μm $\geq$ w $\geq$ 40 μm and 50 μm $\geq$ h $\geq$ 30 μm. The bath surface had wavy structure with the period of 1 – 2 μm, caused by step-type behaviour of moving of the sample by means of the linear step-by-step engine. At scanning a beam of the continuous laser there is a crystallization of the fused layer along a surface of a material. The characteristic nanotextures size makes 200 nm. Absence of a correct crystals facet specifies instability of crystallization process. The result of melt solidification is formations like epitaxial films γ-Al_2O_3 which orientation depends on orientation of grain, to which surfaces it grow. The hypothesis about epitaxial growth is confirmed by X-ray diffraction method made earlier [3]. At pulse treatment the melt bath has the conic form in diameter of 500 μm

and depth for 250 μm. Formed structures have the correct cubic form that testifies to formation of a new γ-phase of Al_2O_3. The average grain size makes 150 nm. Crystallization of a material depends on orientation of grains. It is also proved by the results of X-ray diffraction method [3]. It is shown, that using laser treatment it is possible to form nanotextures on a polycrystalline materials surface. Thus the form and the size of crystallites depend both on a direction and speed of melt current, and from orientation of separate grains. Thus, there is an opportunity of control of optical, mechanical and electric properties of a surface due to the structural formations focused definitely. Nanotexturing can be used for creation of highly effective semi-conductor light sources and diffraction optical devices.

This work was sponsored by Bortnik's Grant from U.M.N.I.K of the Russian Federation (Government contract № 8725r/13139 from 14.01.2011) and with support of The Ministry of Education and Science of the Russian Federation in accordance with Contract 73/10 from 15.07.2010 for realization Government Russian Federation Decision № 218.

1. E.V. Savruk, S.V. Smirnov, A.S. Shvaitser. *Reports of institutes of higher education. Phys.*, 2008, **51**, 114-117.
2. E.V. Savruk. *Reports of TUSUR*, 2010, **22**, 204-206.
3. E.V. Savruk, S.V. Smirnov. *Reports of TUSUR*, 2010, **21**, 123-127.

СОЗДАНИЕ КВАЗИПЕРИОДИЧЕСКИХ КОНВЕКТИВНЫХ СТРУКТУР В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ α-Al_2O_3 С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Саврук Е.В.
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск, Россия
savruk@mail.ru

В данной работе представлены результаты экспериментов по получению поверхностных наноструктурных роликовых образований путем возбуждения в расплаве α-Al_2O_3 капиллярных волн с длиной волны порядка 1 мкм с последующей дифракцией на них падающего лазерного излучения. Капиллярные волны с малой длиной волны возбуждались за счет непрерывно-периодического перемещения плоского образца из алюмооксидной керамики под лучом лазера с помощью двухкоординатного линейного шагового двигателя (ЛШД). Особенностью работы ЛШД является обеспечение движения индуктора с образцом с дискретностью шага 2 – 10 мкм и шаговой частотой от 1 до 10 кГц. Таким образом, при достаточной для плавления материала плотности мощности лазерного излучения на поверхности ванны расплава формируются колебания с длиной волны равной шагу перемещения ЛШД. Методика эксперимента описана в работах [1, 2].

В работе рассмотрены особенности структурообразования в поликристаллическом α-Al_2O_3 при обработке поверхности лазерным излучением. Проведены эксперименты по исследованию полученного рельефа и установлено, что наряду с образованием капиллярных волн с длиной волны 0,8 – 1,5 мкм образуется квазипериодическая ячеистая структура в виде образований гексагональной формы размером 200 – 400 нм, определенным образом ориентированных относительно направления движения волн. На основании модели Акопяна Р.С. и Зельдовича Б.Я. [3, 4] о возможности возбуждения регулярных конвективных движений в жидкости при воздействии лазерного излучения с пространственно-периодической структурой его интенсивности, выдвинуто предположение о возможном механизме структурообразования.

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. Квазипериодические конвективные структуры в поликристаллическом α-Al_2O_3 образуются при сканировании луча лазера (образца) с помощью ЛШД в диапазоне скоростей 1 – 20 см/с.

2. Ориентация и форма конвективных ячеек на поверхности связана как с направлением движения капиллярных волн, так и с кристаллографической ориентацией отдельных зерен образца.

3. Использование моделей расчета параметров капиллярных волн, дифракционной картины распределения интенсивности лазерного излучения по поверхности и конфигурации теплового поля позволят прогнозировать свойства создаваемой квазипериодической наноструктуры.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в соответствии с договором 73/10 от 15.07.2010 в порядке реализации Постановления №218 Правительства РФ и в рамках гранта «У.М.Н.И.К.» фонда Бортника (ГК № 8725р/13139 от 14.01.2011).

1. Е.В. Саврук, С.В. Смирнов. *Известия вузов. Физика*, 2011, **54**, 204-207.
2. Е.В. Саврук. *Доклады ТУСУРа*, 2011, **24**, 52-54.
3. Р.С. Акопян, Б.Я. Зельдович. *Прикл. матем. и мех.*, 1985, **49**, 176-180.
4. Р.С. Акопян, Р.Б. Алвердян, Л.Х. Мурадян, Г.Е. Сеферян, Ю.С. Чилингарян. *Квант. эл.*, 2003, **33**, 81-89.

СОВМЕСТНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ХРОМАТА И СУЛЬФАТА СВИНЦА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ СВИНЦОВОГО КРОНА

Еремеева Т.В., Хранилов Ю.П.
ФГБОУ ВПО «Вятский государственный университет, Киров, Россия
vgu_tep@mail.ru

При получении свинцовых кронов из отходов гальванических производств [1] необходимо для соблюдения ГОСТа [2] выдерживать определённое содержание хромата и сульфата свинца в продукте. Основу свинцовых кронов составляет хромат свинца, причём по ГОСТ содержание Cr (VI) в пересчёте на CrO_3 должно быть в лимонных и жёлтых кронах марок КЛ и КЖ не менее 17 и 22 % соответственно. В состав кронов может входить сульфат свинца (не более 35,4 – 45,1 % в марках КЛ и не более 9,6 – 28,9 % в марках КЖ).

Произведение растворимости (ПР) $PbSO_4$ ($1{,}6\cdot10^{-8}$) на 6 порядков превосходит ПР $PbCrO_4$ ($1{,}8\cdot10^{-14}$), что, на первый взгляд, делает невозможным соосаждение $PbSO_4$ и $PbCrO_4$ при соизмеримых концентрациях анионов-осадителей. Однако химический анализ кронов, полученных электрохимическим способом в электролите, стабилизированном по pH (диапазон 4,1 – 4,7) введением уксусной кислоты, показал наличие значительных количеств $PbSO_4$ (табл.).

Зависимость состава крона от состава электролита

Мольное соотношение SO_4^{2-} / Cr (VI) в электролите		0,1	0,2	0,3	0,4
Мольное соотношение SO_4^{2-} / Cr (VI) в кроне		0,071	0,111	0,144	0,186
Концентрация в кроне, масс. %	$PbCrO_4$	93,8	90,6	88,1	85,1
	$PbSO_4$	6,2	9,4	11,9	14,9

В определённой степени это объясняется тем, что при pH ≤ 6 концентрация аниона-осадителя (CrO_4^{2-}) намного ниже общей концентрации Cr (VI). Так, согласно расчётам ионных равновесий по [3] преобладающими формами Cr (VI) являются анионы $Cr_2O_7^{2-}$ и $HCrO_4^-$, а мольная доля CrO_4^{2-} при pH 4 и 5 составляет соответственно лишь $1{,}53\cdot10^{-3}$ и $1{,}52\cdot10^{-2}$. В прианодном же слое (где за счёт пересыщения по ионам Pb^{2+} и образуются первичные кристаллы $PbCrO_4$ и $PbSO_4$) доля ионов CrO_4^{2-} ещё меньше из-за подкисления электролита по электродной реакции: $2Pb + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightarrow 2PbCrO_4 + 2H^+ + 4e$.

Следует также отметить, что концентрация Cr (VI) в электролите, во избежание пассивации свинцового анода, не должна превышать 0,1 моль/л, а сульфат-ионов – 0,04 моль/л.

1. Т.В. Горева, Ю.П. Хранилов. *Журн. прикл. химии,* 2007, **80**, 1, 63 – 66.
2. ГОСТ 478-80. Крона свинцовые. Технические условия. – Изд. стандартов, 1981. 3.
3. Дж.Н. Батлер. Ионные равновесия. Пер. с англ. Л.: Химия, 1973. - 425 с.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЛЬДА В ПРИСУТСТВИИ ПРИМЕСИ ε-ПОЛИ-L-ЛИЗИНА

Воронцов Д.А.[1], Сазаки Г.[2], Хьон С.Х.[3], Мацумура К.[4], Фурукава Е.[2]
[1] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Институт прикладной физики, Нижний Новгород, Россия*
[2] *Институт низких температур, Университет Хоккайдо, Саппоро, Япония*
[3] *Факультет биоматериаловедения, Технологический институт Киото, Киото, Япония*
[4] *Японский институт науки и технологий, Ишикава, Япония*
vorontsovda@mail.ru

Применение определенных биологических веществ дает возможность контролировать процессы образования и роста льда. Так, в природе некоторые организмы (полярные рыбы, насекомые) вырабатывают антифриз-протеины, которые помогают им существовать при отрицательных температурах. В медицине используется ряд веществ для хранения и трансплантации клеток и тканей [1]. ε-поли-L-лизин (PLL) является одним из новых криопротекторов, обладающих меньшей цитотоксичностью [2].

В данной работе изучается влияние примеси ε-поли-L-лизина на кристаллизацию льда в переохлажденной воде. Затравочные кристаллы льда гексагональной модификации (пространственная группа $P6_3/mmc$) формировались в стеклянном капилляре, а затем разращивались в ростовой кювете, заполненной переохлажденной водой с концентрацией PLL в интервале 0–150 мг/мл H_2O. Точность поддержания температуры в кювете составляла ± 0.02 °C. Измерение скоростей роста проводилось на интерферометре Маха-Цандера при переохлаждениях от 0 до 1.5°C. Изображения растущего кристалла

регистрировались видеосистемой через заданный промежуток времени и потом обрабатывались с помощью специально разработанной компьютерной программы. При малых переохлаждениях (до 0.2–0.3°C) кристалл льда имеет форму диска, верхняя и нижняя плоскости которого представляют собой грани пинакоида {0001}. С дальнейшим увеличением переохлаждения наблюдается образование дендритов с плоскостью ветвей параллельной граням {0001}. В присутствии примеси PLL переход к дендритному росту происходит при меньших переохлаждениях, чем в деионизованной воде. С повышением концентрации PLL скорость роста граней кристаллов льда уменьшается при фиксированном переохлаждении. Существует область критических переохлаждений (мертвая зона), в которой рост льда отсутствует. Когда переохлаждение достигает критического значения, скорость роста скачкообразно возрастает. Понижение точки плавления льда в воде с добавками PLL не обнаружено. Получена экспериментальная зависимость величины мертвой зоны от концентрации PLL. Блокирующее рост влияние примеси объяснено на основе эффекта Гиббса-Томсона в предположении лэнгмюровской динамики адсорбции PLL. Рост грани отсутствует до тех пор, пока расстояние между адсорбированными молекулами примеси меньше или равно критическому размеру двумерного зародыша. Рассчитанные значения критического переохлаждения для разных концентраций примеси согласуются с экспериментальными данными. На основе предложенной модели оценена плотность изломов на грани кристалла льда.

1. K. Matsumura, J.Y. Bae, S.H. Hyon. *Cell Transplantation*, 2010, **19**, 691-699.
2. K. Matsumura, S.H. Hyon. *Biomaterials*, 2009, **30**, 4842-4849.

О КРИТЕРИИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА КРИСТАЛЛ-ЖИДКОСТЬ

Магомедов М.Н.
ФБГУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,
Махачкала, Россия, 367030, пр-т Шамиля 39-а, E-mail: mahmag4@mail.ru

Поверхностное давление в наносистеме из N одинаковых атомов при температуре T, удельном объеме $v = V/N$ и площади поверхности Σ равно [1, 2]:

$$P_{sf} = [\partial (\sigma \Sigma /N) / \partial v]_{T,N} = P_{ls}(1 - \Delta_p) , \qquad (1)$$

где σ – удельная (на единицу площади) поверхностная энергия, P_{ls} – давление Лапласа,

$$\Delta_p = -\left[\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(\Sigma / N)}\right]_{T,N} . \qquad (2)$$

Для жидкой фазы выполняется: $(\partial\sigma / \partial\Sigma)_{T,N} = 0$. Это обусловлено динамической природой жидкого состояния, где большая доля атомов находится в делокализованном состоянии. Изотермическое растяжение площади поверхности жидкой фазы вызывает приток к ее поверхности новых атомов из объема. Если приток атомов в поверхностный слой происходит со скоростью, достаточной для того, чтобы поверхностная плотность атомов сохранялась неизменной, то величина σ для жидкой фазы не будет меняться с ростом Σ, и значение Δ_p можно считать равным нулю. Что касается твердой фазы, то здесь считать величину Δ_p равной нулю уже нельзя [1, 2]. Наличие функции Δ_p в (1) приводит к эффектам, присущим только для твердой фазы наносистемы [1, 2]: для нанокристалла всегда $P_{sf} < P_{ls}$, и при определенных условиях поверхностное давление нанокристалла становится растягивающим: $P_{sf} < 0$. Таким образом, **при фазовом переходе кристалл-жидкость должно выполняться: $\Delta_p = 0$.**

Пусть взаимодействие атомов в нанокристалле простого однокомпонентного вещества описывается парным потенциалом Ми-Леннарда-Джонса:

$$\varphi(r) = [D / (b - a)][\, a(r_o / r)^{\,b} - b(r_o / r)^{\,a}\,] , \qquad (3)$$

где D и r_o – глубина и координата минимума потенциала, b и a – параметры: $b > a > 2$.

Тогда для модели нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда с варьируемой формой поверхности [1-3], получено выражение для функции Δ_p из (2), из которого получено условие выполнения неравенства $\Delta_p \geq 0$:

$$\frac{c}{r_o} \leq \left(\frac{c}{r_o}\right)_S = \left[\frac{a(b-2)}{b(a-2)}\right]^{1/(b-a)} \left[1 - \frac{16 H_w}{b(a-2) k_n(N,f)^*} \frac{T}{\Theta(1)}\right] , \qquad (4)$$

где c – среднее (по всему объему нанокристалла) расстояние между центрами ближайших атомов, $\Theta(1)$ – температура Дебая при $c/r_o = 1$ (т.е. при $P = P_{sf} = 0$) и $N = \infty$, $H_w = [3\, k_b\, \Theta(1) / 8\, D\, k_n(\infty)] \sim 10^{-3}$, k_b – постоянная Больцмана, $k_n(N, f)$ – среднее (по всему нанокристаллу) нормированное значение первого координационного числа:

$$k_n(N,f)^* = k_n(N,f) / k_n(\infty) = 1 - Z_s(f)\,[\pi / (6 k_p)]^{2/3} / N^{1/3}, \qquad Z_s(f) = (1 + 2f) / (3f^{2/3}) ,$$

$f = N_{ps} / N_{po}$ – параметр формы, равный отношению числа атомов на боковом ребре N_{ps} к числу атомов на

ребре основания N_{po} параллелепипеда.
Расчеты величины $[(c/r_o)_S]^3$ для кристаллов инертных газов показали, что эта величина хорошо согласуется с экспериментальным значением относительного увеличения объема кристалла до температуры фазового перехода кристалл-жидкость.
Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № П-2.1) и РФФИ (гранты № 12–08–96500-р-юг-а и № 10–02–00085-а).

1 *Магомедов М.Н.* // Письма в ЖТФ. 2005. Т.31. №1. С.24–33; 2007. Т.33. № 5. С.62–70.
1 *Магомедов М.Н.* // Поверхность. 2011. № 7. С. 104–110; 2012. № 5. С. 59–71.

О ТОЧНОСТИ УРАВНЕНИЯ КЛАПЕЙРОНА-КЛАУЗИУСА

Магомедов М.Н.
ФБГУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,
Махачкала, Россия, 367030, пр-т Шамиля 39-а, E-mail: mahmag4@mail.ru

Известно, что фазовый переход первого рода (ФП1) является необратимым процессом, ибо при определенной температуре T_m и давлении P_m энтропия системы при ФП1 изменяется на заметную величину ΔS_m , которую никак нельзя считать бесконечно малой. Исходя из этого факта получено неравенство, которое обобщает уравнение **Клапейрона-Клаузиуса** (УКК) на случай необратимости ФП1, имеющее вид:

$$\frac{dT_m}{dP} \le \frac{\Delta V_m}{\Delta S_m} \le T_m \frac{\Delta V_m}{\Delta Q_m} \ , \qquad (1)$$

где ΔV_m – изменение объема при ФП1, а скрытая теплота ФП1 в случае наличия необратимости при ФП1 имеет вид: $\Delta Q_m \le T_m \Delta S_m$. Использование равенства в (1) допустимо только в пределе обратимости ФП1, т.е. при условии:

$$\Delta V_m \to 0 \quad \text{и} \quad \Delta S_m \to 0 \ , \ \text{при} \ \ \Delta V_m / \Delta S_m = \text{const} \ . \qquad (2)$$

Анализ экспериментальных данных для плавления простых веществ из [1] показал, что неравенство (1) выполняется в большинстве случаев. Для веществ с достаточно заметными скачками объема при плавлении из [1, 2] (кристаллы инертных газов: $\Delta V_m / V_s$ = 0.11 ÷ 0.12, щелочно-галоидные кристаллы (ЩГК): $\Delta V_m/V_s$ = 0.105 (CsCl) ÷ 0.294 (LiF)) показал, что для них хорошо выполняется именно неравенство (1), а не УКК. Ошибка, связанная с заменой неравенства (1) на равенство, может достигать для указанных веществ 50 %. Указано, что отклонение от УКК для ФП1 кристалл-жидкость было замечено и ранее, и об этом ясно сказано в справочниках [1, стр. 186; 2, стр. 181]. На выполнении (1) для ФП1 жидкость-газ было указано в [3, стр. 171]. Исходя из отклонения от УКК предложен метод оценки величины необратимости ФП1.
Необратимость ФП1 доказывает и экспериментально обнаруженный эффект **«фазовопереходного излучения» (ФПИ)** [4]. Суть его состоит в том, что при конденсации или кристаллизации ряда веществ (воды, металлов, и особенно заметно для ЩГК) наблюдается яркая вспышка инфракрасного излучения. Наличие ФПИ не учитывается ни одной теорией ФП1. Между тем, энергия вспышки ФПИ может быть больше (при кристаллизации ЩГК) или равной скрытой теплоте ФП1.
Ясно, что при наличии ФПИ процесс ФП1 в прямом и в обратном направлении не может проходить через последовательность одних и тех же термодинамических состояний. В связи с этим, предложено использовать обнаруживаемое в экспериментах отклонение от УКК как термодинамическую индикацию наличия ФПИ при ФП1.
Указано, что получаемые из УКК уравнения Эренфеста, которые описывают фазовый переход второго рода (ФП2), могут быть легко получены и из неравенства (1). При этом необходимо учесть, что при ФП2 всегда выполняются условие обратимости (2), т.е. ФП2 всегда является обратимым процессом.
Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № П-2.1) и РФФИ (гранты № 12–08–96500-р-юг-а и № 10–02–00085-а).

1 *Тонков Е.Ю.* Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, 1979. 192 с.
2 *Уббелоде А.Р.* Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969. 420 с.
3 *Рид Р., Прауснищ Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982,592 с.
4 *Татарченко В.А.* // Кристаллография. 1979. Т. 24. № 2. С. 408 – 409.
5 *Салль С.А., Смирнов А.П.* // Журнал Технической Физики. 2000. Т. 70. № 7. С. 35–39.

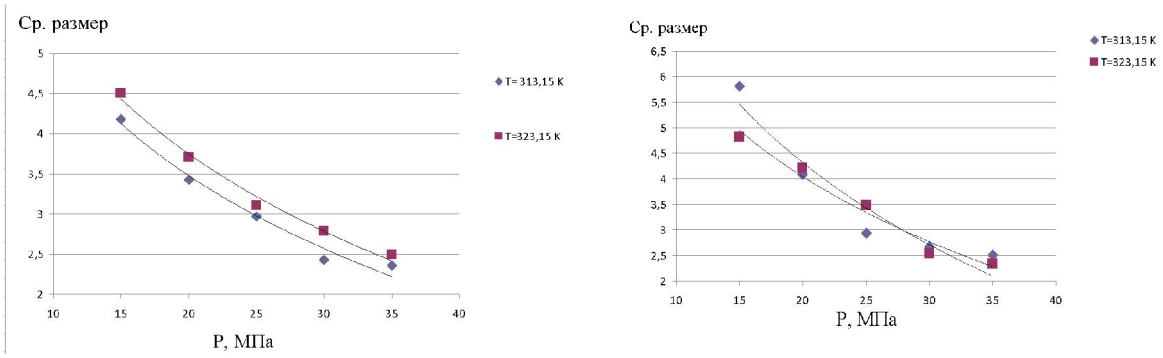
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ СРЕД

Гильмутдинов И.М., Гильмутдинов И.И., Кузнецова И.В., Мухамадиев А.А., Сабирзянов А.Н.
Казанский национальный исследовательский технологический университет
gilmutdinov@kstu.ru

Процессы получения микронных, субмикронных и наночастиц сверхкритическими флюидными методами позволяют получать частицы состоящие из двух и более компонентов. Одним из методов получения наноразмерных объектов сложного состава является процесс получения частиц из газом насыщенных растворов (Particles from Gas Saturated Solutions – PGSS). Процесс PGSS двухступенчатый: на первом этапе исследуемые вещества и сверхкритический флюид поступают в смесительный сосуд, далее создаются термодинамические условия для плавления измельчаемых веществ. На втором этапе процесса происходит расширение смеси через канал микронных размеров в атмосферные условия, где за счет дроссель-эффекта температура падает ниже температуры плавления измельчаемых веществ, в результате чего начинается процесс кристаллизации. Изменяя термодинамические параметры процесса, а также геометрию канала микронных размеров можно управлять средним размером, морфологией и составом получаемых частиц.

Для исследования PGSS процесса был создан экспериментальный стенд, который позволяет работать в диапазоне температур от 20 ^{0}C до 300 ^{0}C и в диапазоне давлений от 6 до 40 МПа с номинальным массовым расходом сверхкритического флюида до 50 г/мин. Анализ полученных частиц на морфологию проводился при помощи растрового электронного микроскопа марки РЭМ-100, а анализ среднего размера частиц при помощи методов оптической микроскопии. Анализ состава проводился на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) SDT Q 600 и на ИК-спектрометре Perkin Elmer FT-TR System.

В настоящей работе проведены эксперименты по получению композитных частиц полиэтиленгликоля-4000 с ибупрофеном. Исследована зависимость среднего размера композитных микрочастиц от давления в каналах с диаметром 200 и 300 мкм на изотермах 313 и 323 К (Рис. 1).



(а) (б)

Рис. 1. Зависимость среднего размера частиц от давления. Диаметр канала расширения: (а) -200 мкм; (б) -300 мкм.

Анализ методом ДСК и ИК-спектрометром показал наличие в полученных частицах полиэтиленгликоля-4000 и ибупрофена.

СОСТОЯНИЯ ПЕРЕСЫЩЕННОГО РАСТВОРА В СИСТЕМЕ ОГРАНИЧЕННОГО РАЗМЕРА

Федосеев В.Б.
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия, Тропинина, 49, vbfedoseev@yandex.ru.

Рассмотрены общие закономерности размерного эффекта при фазовых превращениях. Модель основана на анализе функции Гиббса двухкомпонентной системы растворитель – малорастворимый компонент с учётом поверхностной энергии всех границ раздела. Описано влияние размера системы (зерна) на размер критического зародыша и равновесного включения. Количество и условия сохранения вещества определены размером системы и заданной концентрацией. Прежде всего, воспроизведено тривиальное утверждение: если система содержит недостаточное для образования критического зародыша количество малорастворимого компонента "2", равновесным является состояние "пересыщенного" раствора. Показана возможность существования системы в одном или нескольких метастабильных и стабильных состояниях. Описаны некоторые простые закономерности: размер критического зародыша зависит от

размера системы – чем меньше система, тем больше размер критического зародыша новой фазы; с уменьшением размера системы растёт энергия активации образования зародыша; в системах малого размера метастабильным может быть как состояние пересыщенного раствора, так и гетерогенное состояние, инверсия равновесного и метастабильного состояния может происходить при незначительном изменении размера системы, температуры или концентрации растворенного компонента. На рисунке показана схематическая диаграмма состояний.

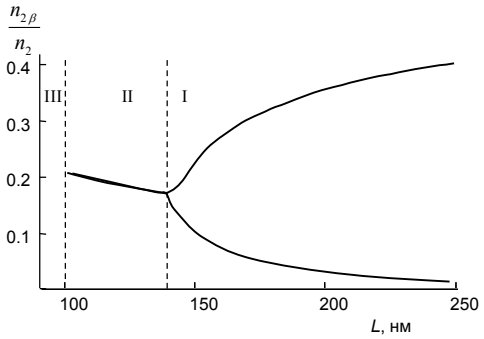


Рисунок. Влияние размеров системы L на долю компонента "2" в фазе β: верхняя ветвь – в виде равновесного включения, нижняя ветвь – в виде критического зародыша.

Анализ экстремумов функции Гиббса G позволяет определить особые состояния системы. В общем случае G может иметь два экстремума и гомогенное состояние $n_{2\beta} = 0$. Минимум G соответствует устойчивому или метастабильному равновесию, максимум (неустойчивое равновесие) – критическому зародышу (область I). С уменьшением размера системы свободная энергия системы с равновесным включением и критическим зародышем сближаются, система проходит точку бифуркации и попадает в область неустойчивого равновесия (область II). При дальнейшем уменьшении размеров состояние неустойчивого равновесия исчезает, и единственному минимуму свободной энергии системы соответствует состояние гомогенного раствора (область III). Классификацию состояний системы в зависимости от размеров можно дополнить разбиением зоны I на области стабильного $\min\limits_{n_{2\beta}>0} G\left(n_{2\beta}\right) \le G_{gomog}$ и метастабильного $\min\limits_{n_{2\beta}>0} G\left(n_{2\beta}\right) > G_{gomog}$ существования фазы β.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 09-03-12286-офи_м).

ВЛИЯНИЕ ЖИДКОЙ ФАЗЫ НА ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ Al-Ni

Ладьянов В.И.[1], Бродова И.Г.[2], Бельтюков А.Л.[1], Меньшикова С.Г.[1]
[1]*Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия*
[2]*Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
svetlmensh@mail.ru

Сплавы на основе алюминия с никелем относятся к эвтектическим системам с химическими соединениями. Экспериментальные данные по влиянию температуры и скорости охлаждения расплавов Al-Ni на формирование твердой фазы ограничены.

Образцы для исследований с содержанием никеля от 1 до 10 ат.% получены в установке ВТА-983 после их термического анализа ($V_{охл.}$ от 20 до 100 град/мин), закалкой в воду ($V_{охл.} \sim 10^2$ град/с, стержни) и сверхбыстрой закалкой методом спиннингования на медный диск ($V_{охл.} \sim 10^6$ град/с, ленты). Температура нагрева расплавов изменялась от 800 до 1100 ^oC в зависимости от состава.

В слитках после ДТА наибольшее влияние температуры нагрева и скорости охлаждения расплава на полученные структуры и фазовый состав сплава обнаружено для сплава эвтектического состава: при скорости охлаждения 20 град/мин увеличение температуры нагрева расплава до 1100^{o}C вызывает эффект «смещения» эвтектической точки в сторону более высоких концентраций никеля, что проявляется в исчезновении эвтектических зон, выравнивании структуры по сечению образца и переходу к полностью доэвтектической кристаллизации; при малом перегреве расплава (160^{o}C) увеличение скорости охлаждения в 5 раз вызывает измельчение эвтектической структуры и уменьшение количества первичных дендритов α-фазы. В заэвтектическом сплаве увеличение скорости охлаждения при низком перегреве расплава сказывается только на модифицировании эвтектики; микротвердость эвтектики более перегретого (на 300^{o}C) образца незначительно возрастает (на 50 МПа). При исследовании стержней только на сплаве эвтектического состава обнаружены признаки неравновесной кристаллизации, обусловленной повышенной скоростью кристаллизации расплава. В лентах доэвтектических сплавов образуется типичная для таких составов структура, образованная дендритами α-твердого раствора и эвтектики, расположенной по их границам. При концентрации никеля менее 1 ат.% образование эвтектики обусловлено сильной ликвацией никеля, а при концентрации никеля более 2 ат.% эвтектика является структурной составляющей и занимает все междендритное пространство. В сплаве эвтектического состава формируется очень мелкая глобулярная эвтектика, средний размер алюминидов в которой не превышает 100 нм. В сплаве заэвтектических составов формируется наноразмерная вырожденная разделенная эвтектика, образованная кристаллами Al_3Ni и α-твердым раствором.

Микротвердость такой структуры высокая - 1750 МПа. С ростом концентрации никеля дисперсность структуры возрастает, размер эвтектических кристаллов алюминида никеля уменьшается до 20 нм. Согласно рентгенографическим данным, несмотря на высокую скорость закалки лент, зафиксировать пересыщенный никелем α-твердый раствор не удалось.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» и Программы интеграционных фундаментальных исследований УрО РАН.

ДВУХСТАДИЙНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ЧАСТИЦ Li*M*PO_4 (*M* = Mn, Fe, Co, Ni)

Плешаков Е.А., Алёшин В.А.
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия, alyoshin@inorg.chem.msu.ru

Сложные фосфаты Li*M*PO_4·(*M* = Mn, Fe, Co, Ni) находят применение в качестве катодного материала литий-ионных аккумуляторов. Размер и форма частиц оказывают существенное влияние на их рабочие характеристики. Распространенные приемы механического измельчения позволяет только уменьшать размеры частиц до заданного размера, – для управления формой кристалла более подходят растворные методы. Получение Li*M*PO_4 прямой кристаллизацией из раствора представляет собой трудноразрешимую задачу, но возможен путь осаждения вначале аммонийного фосфата $NH_4MPO_4 \cdot xH_2O$ в виде мелких частиц с последующим замещением аммонийной группы на литий.

Для определения размера, формы, состава и термической устойчивости полученных соединений использовали методы рентгенофазового анализа (РФА), термического анализа (ДТГА), сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Все операции с соединениями двухвалентных железа и марганца проводили в инертной атмосфере, так как наличие даже следов кислорода ведет к их окислению.

В работе использовали два основных способа получения частиц $NH_4MPO_4 \cdot xH_2O$ – самопроизвольная кристаллизация из раствора и формирование на предварительно полученной взвеси гидроксида металла $M(OH)_2$. Использование частиц гидроксида для инициирования кристаллизации позволило уменьшить размер образующихся пластинчатых кристаллитов. Наиболее тонкие пластинки (порядка 100 нм) были получены для аммоний-фосфатов марганца и железа, средний размер пластинок составлял 10 – 20 мкм. Для соединений кобальта пластинки имели больший размер, а толщина достигала 2 мкм. При кристаллизации аммоний-фосфата никеля были получены глобулы размером около 20 мкм с достаточно равномерным распределением по размеру.

Последующий обмен аммонийных групп на литий проводился путем нагревания смеси $NH_4MPO_4 \cdot xH_2O$ с карбонатом лития в инертной атмосфере. Согласно данным ДТГА основные химические взаимодействия моногидрата фосфата аммония-железа и карбоната лития происходили до 500°C. Так как кристаллическое строение этих веществ различается, то замещении аммонийной группы на литий проходит через стадию неупорядоченного состояния, наблюдаемого при 400°C. По результатам РФА трансформация $NH_4FePO_4 \cdot H_2O$ в $LiFePO_4$ происходит при 400-500°C. Такой обмен не ведет к изменению внешних размера и формы кристаллов. При нагревании свыше 650°C на поверхности кристалла появляются регулярные бороздки и ямки, связанные с рекристаллизацией, а края кристалла заметно скругляются.

Таким образом, при использовании $NH_4MPO_4 \cdot H_2O$ в качестве промежуточного соединения, можно управляемо воздействовать на размер и форму кристаллических частиц Li*M*PO_4.

Работа поддержана грантом РФФИ 12-08-01258-а.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОВРЕМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА КИНЕТИКУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГАЛЛИЯ

Фролова С.А., Александров В.Д., Кулик С.Ю.
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка, Украина
E-mail: primew65@mail.ru

Методом циклического термического анализа исследовано влияние перегрева ΔT^+ расплава галлия относительно температуры плавления T_L ($\Delta T^+ = T - T_L, T \succ T_L$) на степень предкристаллизационного переохлаждения ΔT_L^- ($\Delta T_L^- = T_L - T_{min}$, где T_{min} – минимальная температура в области переохлаждения) и время кристаллизации $\tau_{êð}$.

Термоциклирование всех образцов проводилось в одинаковых условиях. Галлий марки ОСЧ массой 0,5г помещали в алундовый тигель, а тигель в печь, которая находилась в морозильной камере. На каждом образце записывали до 50 термоциклов различных экспериментов нагревания и охлаждения в непрерывном режиме. Образцы нагревали и охлаждали в пределах температур от -5°С до 75°С. Температуру измеряли ХА-термопарой и записывали с помощью потенциометра КСП-4 со шкалой на 5 мВ. Скорость охлаждения была постоянной 5,5-6,0 °С/мин. Погрешность измерения составляла 0,5°С. Достоверность полученных результатов подтверждалась их воспроизведением на основании многократного термоциклирования.

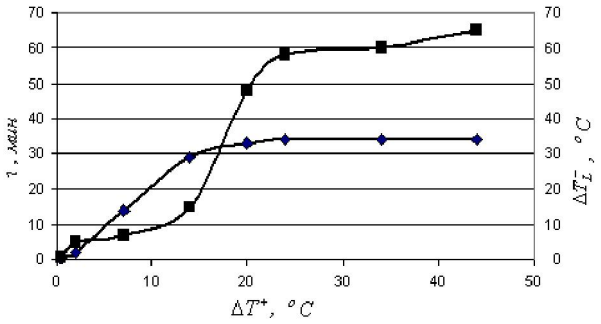


Рис. 1. Графики зависимости степени переохлаждения ΔT_L^- от перегрева ΔT^+ (ромбики) и инкубационного периода τ_1 от перегрева ΔT^+ (квадратики).

Анализ термограмм нагревания и охлаждения галлия позволил установить наличие предкристаллизационного переохлаждения ΔT_L^-, причем его величина имеет монотонную зависимость от ΔT^+ при перегревах до 20°С. При дальнейших перегревах величина ΔT_L^- не менялась и оставалась постоянной ~34°С. Данный эффект указан на рис. 1 (ромбики). Наблюдалась также зависимость времени τ кристаллизации галлия от величины перегрева ΔT^+. Эта зависимость имеет почти скачкообразную зависимость от величины перегрева ΔT^+. В области перегревов до 14°С τ плавно увеличивалось до 15 мин, а в пределах (14-20)°С резко подскочило с 15 до 58 мин и при дальнейших увеличениях ΔT^+ величина τ постоянно возрастала (рис. 1, квадратики).

По видимому, в расплаве галлия при ΔT^+=14°С происходит хаотическое перераспределение кристаллоподобных кластеров, что приводит к увеличению предкристаллизационного переохлаждения почти до максимального и, соответственно, времени кристаллизации .

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОТРУБОК СОСТАВА $Mg_3Si_2O_5(OH,F)_4$

Корыткова Э.Н.[1], Масленникова Т.П.[1], Семяшкина М.П.[2], Пивоварова Л.Н.[1]

[1] *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*

[2] *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*

tpmas@bk.ru

Контролируемый гидротермальный синтез – это один из оптимальных и недорогих способов получения наноструктур с необходимыми геометрическими параметрами. Ранее в ИХС РАН были разработаны основы получения нанотубулярных гидросиликатов различного состава со структурой хризотила $(Mg,Fe,Co,Ni)_3Si_2O_5(OH)_4$ и определены условия синтеза чистых, без примесей и однородных по структурным и морфологическим параметрам нанотрубок [1].

Большой интерес, как научный, так и практический, имеет выявление возможности синтеза нанотубулярного хризотила с частичным замещением OH←F в анионной подгруппе его структуры, в результате которого может быть получена новая кристаллографическая разновидность минерала – гидроксил-фтор-хризотил.

Для проведения гидротермального синтеза гидросиликата магния $Mg_3Si_2O_5(OH,F)_4$ со структурой хризотила в качестве исходных прекурсоров использовали смеси оксидов магния (ЧДА) и кремния (силикагель КСМГ ГОСТ 3956-76) с отношением MgO : SiO_2=3 : 2. Синтез осуществляли в растворах NaOH и NaF или их смесью в различных соотношениях. Для синтеза OH-F-хризотила были опробованы и другие F-содержащие соединения: MgF_2 и Na_2SiF_6. Обработки исходных смесей проводили при температурах 300-450 °С, давлениях 30-100 МПа, продолжительности от 6 до 48 час. В экспериментах варьировали один из параметров при постоянстве остальных. Продукты гидротермальной обработки отмывали от растворимых примесей дистиллированной водой, высушивали и подвергали комплексному

физико-химическому исследованию. В результате работы определены условия синтеза нанотрубок хризотила с различным содержанием фтора в его составе. Максимальное содержание фтора в составе хризотила 4 мас. % достигнуто при суточной гидротермальной обработке исходных смесей ($MgO+SiO_2$) при температуре 400 ºС, давлении не менее 30 МПа и концентрации минерализаторов NaF:NaOH=3:1 мас. %. Определено, что частичное замещение OH←F в хризотиле приводит к повышению его термостабильности, что весьма значимо для его практического применения. Фтор, входящий в анионную подгруппу структуры хризотила, по-видимому, замещает часть внутренних гидроксилов, что подтверждается данными ИК-спектроскопии. Замещение OH←F в нанотубулярном хризотиле проявляется в небольшом уменьшении параметров его элементарной ячейки и показателей преломления. Таким образом, впервые экспериментально показана возможность гидротермального синтеза нанотрубок хризотила $Mg_3Si_2O_5(OH,F)_4$ с частичным замещением OH←F в анионной подгруппе его структуры.

1. Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н. *Физика и химия стекла*, 2010, **36**, 69-78.

СТРУКТУРА ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ПО ДАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Федорова И.В.[1], Горбачев Е.В.[2], Киселев М.Г.[2], Сафонова Л.П.[1,2]
[1]*Научно-исследовательский институт термодинамики и химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета*
[2]*Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН*
fiv@isc-rus.ru

Интерес к растворам ортофосфорной кислоты связан с ее широким использованием в пищевой, текстильной, фармацевтической промышленности, а также при приготовлении протон - проводящих полимерных электролитов для топливных ячеек. Несмотря на обширное экспериментальное исследование физико-химических свойств ортофосфорной кислоты, число работ по определению ее структурных характеристик ограничено. А именно эти характеристики важны при изучении механизмов переноса протона и разработки теории кислотно-основного взаимодействия.
Исследование структурных характеристик чистой фосфорной кислоты выполнено методом компьютерного моделирования в каноническом (NVT) ансамбле при T=25 °C с использованием программного пакета GROMACS. Поскольку температура плавления 100%-ной фосфорной кислоты составляет 42.4 °C, то вероятно, что при температуре моделирования ее структура близка к кристаллическому строению. Исследована преимущественная ориентация ближайших соседей и структура первой сольватной оболочки посредством функций радиального распределения. Рассчитана концентрация кислоты как донора или акцептора протонов с образованием различного числа водородных связей с соседними молекулами. Показано, что сетка водородных связей является определяющим фактором образования межмолекулярной структуры фосфорной кислоты в конденсированной фазе. Обнаружено, что молекулы фосфорной кислоты оказывают влияние друг на друга не только в первой, но и во второй сольватной сфере, что указывает на сильное межмолекулярное взаимодействие и высокую вероятность образования полимерных цепей. Установлено, что водородные связи между молекулами кислоты короткие (r(O…H)=1.75 Å), и почти все атомы водорода участвуют в образовании водородных связей с O(=P) атомом. Рассчитанное среднее число водородных связей, приходящееся на O(=P) больше единицы, что свидетельствует о возможности образования двух водородных связей. Данная структура характерна для кристаллической фосфорной кислоты, в которой молекулы образуют двухмерные слои, связанные между собой водородными связями.
Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 11-03-00311, № 12-03-97534-р_центр_а).

СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ЭПИТАКСИАЛЬНОМ РОСТЕ ПЛЕНОК Cu И Ni НА (001)Ag

Прижимов А.С.[1], Евтеев А.В.[2]
[1]*Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия*
[2] *The University of Newcastle, Callaghan, Australia*
rnileme@mail.ru

Методом молекулярной динамики выявлены особенности формирования атомной структуры пленок Cu и Ni на поверхности монокристалла (001)Ag. Выбор систем обусловлен величиной размерного несоответствия параметров кристаллических решеток пленок и подложки (≈–0,13 и –0,16 для Cu/Ag и Ni/Ag соответственно), существенно превышающей критическую величину (0,1) для параллельной

эпитаксии. Кроме того, согласно диаграмме состояния для массивных сплавов [1] Ni и Ag практически полностью нерастворимы друг в друге, а Cu и Ag имеют сильно ограниченную растворимость. Методика моделирования изложена в работе [2].

Установлено, что в исследуемых системах реализуется слоевой эпитаксиальный рост, сопровождающийся активным обменом атомов пленки и атомов двух верхних монослоев подложки. Формирование в верхних слоях подложки эпитаксиально-стабилизированной твердорастворной фазы с концентрацией компонентов 65 ат. % Cu – 35 ат. % Ag и 59 ат. % Ni – 41 ат. % Ag обеспечивает ориентированный рост пленок в виде твердых растворов со средней концентрацией 75 ат. % Cu и 76 ат. % Ni. Наименьшая концентрация атомов конденсата достигается в поверхностном пятом и зародившемся вследствие выноса на фронт роста атомов Ag шестом слоях: для системы Cu/Ag – 61 и 74 ат. % соответственно (заполнены на 79% и 23% соответственно); для системы Ni/Ag – 72 и 68 ат. % соответственно (заполнены на 75% и 20% соответственно).

Наблюдаемая закономерность, с одной стороны, показывает возможность формирования тонких слоев твердых растворов в взаимно нерастворимых системах, с другой – обеспечивает параллельную эпитаксию при запредельном размерном несоответствии.

Для обеих систем происходит смещение параметров твердого раствора в сторону параметра кристаллической решетки Ag, обеспечивающее когерентное сопряжение кристаллических решеток пленки и подложки. Это объясняется микродеформационной подстройкой малоатомных кластеров «субрешеток» Cu и Ni к кластерам «субрешетки» Ag. Знак микродеформаций обусловлен тем, что подстройка кластеров Ag (с обратным знаком микродеформации) увеличивала бы энергию системы вследствие ангармонизма.

Работа поддержана грантом РФФИ №11-08-01257.

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.2 / Под ред. Н.П. Лякишева – М.: Машиностроение, 1996. – 1024 с.
2. А.С. Прижимов, В.М. Иевлев, А.В. Евтеев, *Конденсированные среды и межфазные границы*, **14**, №2, 15 (2012).

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ, СТРУКТУРА И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Бурдина Е.И.[1], Скибина Л.М.[1], Соколенко А.И.[2], Кужаров А.А.[2]
[1]*Южный федеральный университет, химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия*
[2]*Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия*
skibina@sfedu.ru

Циклические лактамы – N-метилпирролидон (**N-МП**) и ε-капролактам (**ε-КЛ**) – представляют интерес при электроосаждении металлов в качестве добавок, включающихся в состав покрытий и значительно улучшающих их химические и физико-механические свойства. Показано, что введение данных соединений в сульфатный электролит никелирования оказывает тормозящее действие на процесс разряда ионов металла и значительно улучшает качество покрытий. Добавки вводились в концентрациях от 0.1 до 2 моль/л. Осаждение проводилось в гальваностатическом режиме, для изучения адсорбции органических веществ использовали метод импеданса, коэффициент трения определяли на трибологическом комплексе Т-11, микротвердость покрытий исследовали на установке «Nanotest 600» фирмы «MicroMaterials».

Во всех случаях на электродах формировались беспористые осадки с хорошей адгезией к основе. С увеличением концентрации в электролите как N-МП, так и ε-КЛ, покрытия становятся более мелкокристаллическими, равномерными, появляется блеск.

Влияние добавок на триботехнические и прочностные характеристики, в частности, коэффициент трения, обусловлено их взаимодействием с ионами металла, адсорбцией и хемосорбцией на поверхности формирующегося покрытия, что может приводить к включению в состав осадка как отдельных молекул, так и зерен неметаллических фаз, представляющих собой полимер [1]. Так, степень заполнения θ поверхности никелевого катода органической компонентой электролита достигает 0,95 при объемной концентрации N-МП 1 моль/л.

Включение лактамов в состав никелевого покрытия подтверждено химическим анализом образцов. Установлено, что присутствие N-МП в осадке приводит к увеличению коррозионной стойкости покрытий: скорость коррозии железных образцов с композиционным никелевым покрытием снижается более чем в 2 раза, по сравнению с чистым никелевым осадком. Одновременно происходит снижение

коэффициента трения и относительной микротвердости покрытий. Средний размер металлического зерна уменьшается более чем в два раза: с 200 до 80 нм.
Присутствие КЛ в электролите и его включение в состав никелевого осадка приводит к значительному увеличению как средней, так и максимальной микротвердости соответствующих покрытий. Оценка размера зерен в металлополимерных покрытиях с ε-капролактамом показывает, что они являются нанокомпозитами с размером частиц около 100 нм. Включение органической компоненты в металлическую матрицу приводит к преимущественному "сращиванию" зерен по направлениям плоскостей двойникования, что способствует более плотной упаковке кристаллитов в осадках.

2 В.А. Смирнов, Э.А. Сухоленцев, В.В. Кузнецов, С.С. Кучеренко, Т.В. Сухоленцева, З.И. Кудрявцева. *Защита металлов*, 1992, **28**, № 5, 811-815.

ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЕДИ НА ПОЛИ- И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДАХ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ

Демеев Б.Б., Нурманова Р.А., Калтаев Н., Наурызбаев М.К.
Центр физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. Аль-Фараби, г. Алматы, Республика Казахстан, bdemeev123@mail.ru

Путем снятия квазистационарных поляризационных кривых изучен процесс электрокристаллизации меди на поли-и монокристаллических одноименных электродах из растворов 0,5 М $CuSO_4$+1,0 М H_2SO_4 (потенциостат-гальваностат IPC-Pro M). Показано, что при наложении перенапряжения переноса заряда на кристаллизационное перенапряжение, ход поляризационных кривых обладает рядом характерных особенностей. Поскольку в рамках теории замедленного разряда Фрумкина величина коэффициента переноса α=const, то изменение кажущегося коэффициента перехода можно объяснить наложением перенапряжения кристаллизации. При этом, в определенных случаях, т.е. при $\lambda << x_0$, (глубина проникновения адатомов меньше середины расстояния между ступенями роста), т.е. когда процесс электрокристаллизации лимитируется поверхностной диффузией адатомов, кажущиеся коэффициенты переноса приближаются к предельным величинам $\alpha_к$= 0,25 и α_a= 0,75.
Показано, что при постоянных коэффициентах переноса, величина b_k в уравнении Тафеля закономерно изменяется в зависимости от величин кинетических параметров электрокристаллизации**.** Модельными расчетами определены параметры кристаллизационной стадии процесса**:** θ^1,w, $\theta_{ад}$ которые зависят от величины перенапряжения η. Определены кинетические параметры: i_0, α, b_k разряда-ионизации меди на моно- и поликристаллических медных электродах.
Предложен метод определения (при $|-\eta| >> \frac{2,3RT}{F}$) средней степени заполнения ($\theta_{ад}$) поверхности электрода адатомами, которая соответствует $C_{ад}(x=x_0)/G$, при заданных величинах перенапряжения. Показана возможность расчета величины θ_{ad} для случая электроосаждения меди в присутствии ПАВ. Из опытных поляризационных кривых определены средние степени заполнения поверхности ПК и МК электродов адатомами в присутствии и в отсутствие ПАВ. Степень заполнения поверхности МК {100} электрода адатомами выше, чем ПК электрода. Величина $\theta_{ад}$ в присутствии ПАВ также выше, чем в их отсутствие, что объяснимо, т.к. молекулы органического вещества, блокируя поверхность электрода уменьшают величину λ_0 (глубину проникновения) и увеличивают величину x_0 (половина расстояния между ступенями роста). Отделение величины перенапряжения кристаллизации от общего на реальных поляризационных кривых по предложенному методу представляется возможным, вследствие трудности непосредственного экспериментального определения многих величин, входящих в уравнения электрокристаллизации предложенных Дж.Бокрисом, Энио и др. Влияние же ПАВ на электрокристаллизацию металлов является вопросом малоизученным и требует дальнейшего рассмотрения.

СВОЙСТВА СУБМИКРОННЫХ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СТРУКТУР ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ

Лихацкий М.Н.[1], Карачаров А.А.[1], Булавченко А.И.[2], Подлипская Т.Ю.[2], Михлин Ю.Л.[1]
[1]Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
[2]Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

Понимание механизмов нуклеации и начальных стадий кристаллизации является критически важным для осознанного химического синтеза наночастиц металлов с определенной морфологией и контролируемыми свойствами. Несмотря на многочисленные работы по синтезу наночастиц золота и наноструктур на их основе с необычными оптическими, каталитическими, электрохимическими и пр.

свойствами, механизмы процессов остаются дискуссионными, а эффекты, возникающие ex situ, не учитываются.

В работе изучены процессы и предложены модели нуклеации и роста наночастиц при восстановлении тетрахлороаурикислоты цитратом тринатрия и/или сульфидом натрия в водных растворах; изучена иммобилизация интермедиатов на углеродных и оксидных носителях, предложен подход к получению нанокомпозитов, основанный на использовании интермедиатов вместо сформированных частиц. Как нами показано ранее методами ACM in situ, DLS и SAXS в процессе восстановления $HAuCl_4$ цитратом тринатрия в водном растворе образуются квазижидкие глобулы диаметром 30-50 нм, в которых происходит нуклеация и рост частиц. В ходе дальнейшей эволюции глобулы образуют ассоциаты размерами сотни нанометров. Из результатов, полученных методом DLS, следует образование, рост и последующее разложение ассоциатов с гидродинамическим диаметром более 120 нм, а быстрый рост наночастиц имеет место после распада капель, происходящего, вероятно, за счет замещения хлорокомплексов золота цитрат-ионами и электростатического отталкивания глобул. С помощью РФЭС показано, что оболочка, содержащая окисленные формы золота, сохраняется даже после окончания роста частиц и, по-видимому, играет важную роль в стабилизации гидрозоля.

Состояние золота и свойства конечных и промежуточных продуктов восстановления $HAuCl_4$ сульфидом натрия в водном растворе существенно зависят от молярного отношения $Na_2S/HAuCl_4$. При отношении реагентов в диапазоне 0,6-1,0 образуются только металлические частицы разных размеров и форм. С ростом молярного отношения увеличивается стабильность промежуточных продуктов, что по данным EXAFS сопровождается увеличением доли Au_2S, и при молярном отношении $Na_2S/HAuCl_4$ 1,2 зависимость гидродинамического диаметра от времени после смешивания реагентов содержит максимум, а при отношении 3,0 после стадии, на которой отсутствуют какие-либо частицы, образуются ассоциаты капель (40 нм) размером около 200 нм. При достаточно высокой концентрации сульфид-ионов нуклеация протекает медленно и интермедиаты весьма стабильны. Золото в таких средах обладает высокой адгезией даже к таким инертным подложкам как высокоориентированный пирографит, «смачивая» его поверхность и образуя на воздухе пленку толщиной <5 нм; интермедиаты разлагаются электронным пучком ПЭМ. Нами исследована сорбция таких продуктов на оксидные носители. Для свежеприготовленных растворов с $Na_2S/HAuCl_4$=3 имеется линейная корреляция между сорбцией золота и изоэлектрической точкой поверхности оксидов. Закрепление золота зависит, по-видимому, и от количества активных поверхностных центров.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-5193.2011.5 (рук. Романченко А.С.).

МОДЕЛЬ СТРУКТУРНОЙ ПЕРЕСТРОЙКИ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ КРИСТАЛЛА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Солонина И.А., Родникова М.Н., Соловей А.Б.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
solonina@igic.ras.ru

Цель работы – построение модели структуры кристалла этиленгликоля (ЭГ) по координатам атомов [1], выявление в ней геометрических паттернов, оценка межмолекулярных водородных связей C–H…O и O–H…O, сравнение полученных результатов с выводами работы [2] и разработка модели структурной перестройки кристалла ЭГ при плавлении.

ЭГ – широко применяемый в химической технологии растворитель, его растворы, используемые в качестве криопротекторов, нашли огромное применение, как в технологических процессах, так и в биологии для защиты живых клеток при воздействии отрицательных температур.

Строение его молекулы позволяет предполагать наличие в нем пространственной сетки водородных связей O–H…O [3]. Это обуславливает сильное переохлаждение жидкого ЭГ, наличие метастабильных твердых фаз и трудность получения монокристалла [1-4].

Анализ новых данных по структуре кристаллического этиленгликоля [1], позволил выделить геометрические паттерны в его структуре, выявить роль слабых C-H…O связей в кристаллической упаковке ЭГ и предложить модель плавления кристаллического ЭГ, согласующуюся с диэлектрическими измерениями ЭГ в широком диапазоне температур [5].

Наши исследования приводят к выводу о сложной топологии пространственной сетки H-связей в жидком ЭГ, ее изменении с температурой и объяснению особенностей сольвофобных эффектов в этиленгликолевых системах по сравнению с водными системами.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-03-00264

1. D. Chopra, T.N.G. Row, E. Arunan, R.A. Klein *J. Mol. Struct,*. 2010, **964**, 126.

2. R. Boese, H. Weiss *Acta Crystallogr.,* 1998, **54**, 24
3. М.Н. Родникова *Ж. физ. химии.* 1993, **67**, 275.
4. М. Н. Родникова, А. Б. Соловей, И. А. Солонина *Ж. Неорган. Химии*, 2012, **57**, 297
5. Н.В. Лифанова, Т.М. Усачева, В.И. Журавлев *Ж.физ. химии,* 2007, **81**, 943.

РЕКУРСИВНЫЙ МЕХАНИЗМ КИНЕТИКИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПЕРЕХОДА

Смыков И.Т.
Государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт маслоделия и сыроделия, Углич, Россия, i_smykov@mail.ru

Переход золь-гель в молоке, как природной полидисперсной системе, содержит скрытую флокуляционную стадию и непосредственно стадию коагуляции. Исследования показали, что в момент фазового перехода от одной стадии к другой в системе одновременно с изменением ее вязкости снижается температура и повышается кислотность среды. Специальные микроскопические исследования золь-гель перехода с помощью тонкослойных (5 мкм) кювет позволили выявить значительное отклонение Броуновского среднего сдвига дисперсных частиц от теоретических значений в момент фазового перехода в системе (рис.1). Такое отклонение может быть объяснено действием в системе дополнительных движущих сил, обусловленных возникновением в процессе перехода микроградиентов температуры, вязкости и концентраций. Было определено, что в слоях жидкости у поверхности кластеров возможно возникновение микроконвекции, термофореза и конвекции Марангони. Микротечения увлекают за собой соседние кластеры и другие свободные дисперсные частицы, способствуя их взаимодействию и образованию между собой новых связей. Эти эндотермические химические связи между частицами инициируют возникновение новых локальных микроградиентов и, соответственно, новых локальных микротечений дисперсионной среды. Таким образом, в системе на стадии коагуляции возникает рекурсивная связь (рис.2), обеспечивающая эффективное взаимодействие частиц дисперсной фазы.

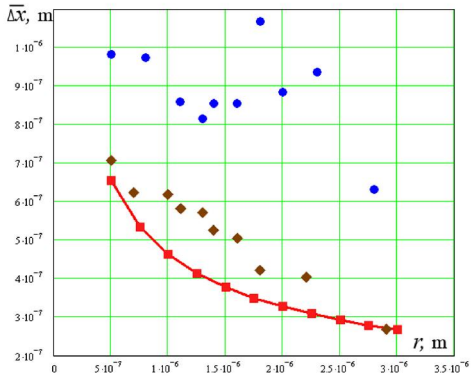


Рис. 1. Средний сдвиг: теоретический (□); экспериментальные: флокуляционная (♦) и коагуляционная (•) стадии

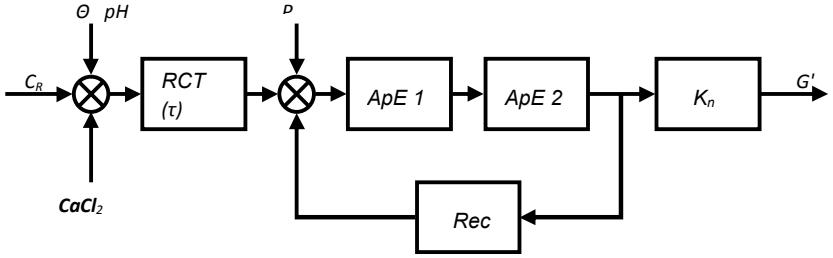


Рис. 2. Схема рекурсивного механизма золь-гель перехода

Фазовый переход в этой системе первоначально может быть представлен в виде изображения по Лапласу переходной функции:

,

$$G(s) = e^{-\tau \cdot s} \cdot \frac{1}{s} \cdot \frac{\dfrac{K}{(T_1 \cdot s + 1) \cdot (T_2 \cdot s + 1)}}{1 + \beta \cdot \left[\dfrac{K}{(T_1 \cdot s + 1) \cdot (T_2 \cdot s + 1)} \right]}$$

где K – коэффициент, T_1 и T_2 – постоянные времени активации и затухания фазового перехода, β - коэффициент обратной связи, τ – длительность стадии флокуляции. Рекурсивная модель золь-гель перехода, полученная обратным преобразованием Лапласа этой переходной функции, адекватно описывает экспериментальные данные и обладает прогностическими свойствами.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ НА ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ СОЛЬ – ОРГАНИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

Ефимова Н.В., Ефимов П.В., Красноперова А.П., Жолновач А.М.
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, Украина
alla.p.krasnopyorova@univer.kharkov.ua

Фазовые равновесия между кристаллическими солями и их растворами играют важнейшую роль во многих химических, биологических и технологических процессах. Способность влиять на смещение фазовых равновесий дает возможность управлять как процессом растворения, так и процессом кристаллизации. Одним из возможных факторов влияния на смещение фазового равновесия может быть использование небольших добавок неэлектролитов, способных образовывать комплексы с катионами солей в растворах.

В данной работе исследовано влияние добавок полиэтиленгликолей на растворимость хлоридов щелочных металлов в изопропаноле и диметилформамиде при различных температурах. Полиэтиленгликоли (ПЭГ) являются разомкнутыми аналогами краун-эфиров и способны образовывать комплексы с катионами щелочных металлов. Вместе с этим ПЭГ по сравнению с краун-эфирами не токсичны и более дешевы. Выбор растворителей обусловлен небольшой растворимостью в них галогенидов щелочных металлов, широким использованием в технологических процессах. К тому же, ДМФА и изопропанол представляют собой типичные апротонный и протонный растворители.

Были исследованы системы:

NaCl – ДМФА с добавками ПЭГ-400, ПЭГ-600, ПЭГ-1000, ПЭГ-3000 при температурах 15, 20, 25, 35, 45^0C. Массовая доля ПЭГ от 0.1 до 5 %.

NaCl – изопропанол, KCl – ДМФА, KCl – изопропанол с добавками ПЭГ-400, ПЭГ-600, ПЭГ-1000 при температурах 20, 25, 35, 45^0C. Массовая доля ПЭГ 3-5 %.

Гетерогенные смеси интенсивно перемешивали и термостатировали в воздушном термостате. Концентрацию насыщенных растворов определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии по калиброванным растворам хлоридов натрия и калия. Анализ состава донной фазы не проводился.

Во всех случаях с добавками ПЭГ концентрация насыщенного раствора солей возрастала. Также увеличивается растворимость и с ростом температуры. Температурный коэффициент растворимости солей увеличивается с ростом молярной массы добавленных ПЭГ. Для всех систем при сопоставимой молярной концентрации ПЭГ растворимость солей увеличивается. В то же время для систем с одинаковой массовой долей ПЭГ зависимость от длины цепи полигликоля имеет различный характер. В системах с изопропанолом наблюдается нелинейное возрастание растворимости. В случаях же с ДМФА наблюдается понижение растворимости (хлорид натрия), либо сложная зависимость (хлорид калия). Это связано с двумя противоположными эффектами: увеличением прочности комплексов с ростом оксиэтильных групп макролиганда и уменьшением концентрации макромолекул. Возможно, что на растворимость оказывает влияние и наличие концевых гидроксильных групп, способных координировать хлорид-ионы. Растворимость солей без добавок ПЭГ в ДМФА несколько выше, чем в изопропаноле. С добавками ПЭГ относительная растворимость солей в изопропаноле значительно возрастает. Эффект влияния добавок ПЭГ проявляется в большей степени для хлорида калия.

КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ЭВОЛЮЦИИ КЛАСТЕРОВ: ПЕРЕХОД К КОНТИНУАЛЬНОМУ ОПИСАНИЮ, МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ С УЧЕТОМ ГЕОМЕТРИИ ЧАСТИЦ

Аджиев С.З.[1], Веденяпин В.В.[2], Мелихов И.В.[1]
[1]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН, Москва, Россия*
adzhiev@nm.ru

Рассматриваются уравнения, описывающие кинетику зарождения, роста и агрегации кластеров, при которой частицы могут коагулировать посредством парного взаимодействия и могут дробиться. Эволюционные уравнения формулируются и на дискретные, и на континуальные функции распределения кластеров по свойствам. Континуальное уравнение приводится к эволюционному уравнению типа Фоккера–Планка–Эйнштейна–Колмогорова (диффузное приближение) [1].

В лабораторных условиях не удается измерить дискретные функции распределения частиц по свойствам, т.к. предел точности измерений превосходит величину шага в пространстве свойств, и поэтому приходится прибегать к континуальному описанию. Возникает четыре класса уравнений: уравнения на дискретную функцию распределения, уравнения на гистограммные функции распределения (только

такие функции распределения можно померить), континуальная модель и, наконец, дискретизация для компьютера (разностные схемы). Мы рассматриваем вопросы обоснования переходов между уравнениями из перечисленных классов, и в частности, обсуждаем диффузное приближение с точки зрения принципа максимума. Разностным схемам для уравнения Фоккера–Планка посвящено много работ, но мы обсуждаем возникающую в настоящей работе ситуацию, когда возможно улучшение и упрощение разностных схем в силу соответствия, что они должны возвращать нас к исходному дискретному описанию.

Если аргументом функции распределения кластеров по свойствам является только число молекул, составляющих частицу, то эволюция описывается известными уравнениями коагуляции-дробления. Если присоединяются к кластерам и отпадают от них только отдельные молекулы (не учитывается агрегирование частиц), то имеем так называемый случай Беккера–Деринга. Такое описание является сильно упрощенным. Учет же формы кластеров в случае Беккера–Деринга выдает магические числа атомов, а в общем случае коагуляции-дробления описывает образование (и распад) не только первичных частиц, но и агрегатов, состоящих из них, и агрегатов, состоящих из агрегатов [2]. Мы рассматриваем вопрос о построении правильных (физически обоснованных) моделей эволюции функций распределения кластеров по формам на основе Н-теоремы, которая впервые была рассмотрена Больцманом [3] в 1872 году, но активно изучается и применяется в настоящее время во многих математических задачах естественных наук. Оказалось, что при построении модели надо следить за выполнением условия детального баланса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта 11-01-00012).

1. А.Н. Колмогоров. *УМН*, 1938, **5**, 5-41.
2. И.В. Мелихов. *Наносистемы: физика, химия, математика*, 2010, **1**, 148-155.
3. Л. Больцман. *Избранные труды*, 1984, 125-189.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ГРАФИТ – АЛМАЗ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ И ТЕМПЕРАТУРЕ

Шахов Ф.М., Кидалов С.В.
Федеральное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия
Fedor.Shakhov@mail.ioffe.ru

На основе экспериментальных данных по фазовому переходу графит – алмаз при высоком статическом давлении 5 – 5.5 ГПа, температуре 1250 – 1600 ^{o}C и времени синтеза 30 – 90 с [1,2] определена энергия активации фазового перехода графит – алмаз.

В [1,2] показано, что переход графит – алмаз увеличивается в 1.4 раза, при модификации смеси графита (марка ЭГ15) и металла-катализатора (NiMn) фуллеренами в количестве от 0,045 до 0,3 вес% от массы графита. Распределение алмазов по размерам, полученных из шихты, модифицированной фуллеренами, повторяет распределение алмазов по размерам, полученных из контрольной шихты. Это позволило сделать заключение, что фуллерены не являются классическими затравками, а влияют на спонтанную кристаллизацию алмаза.

Энергия активации фазового перехода графит – алмаз определена для контрольных опытов равной 160 ± 40 кДж/моль (для состава 70% графит марки ЭГ15 + 30% NiMn). Энергия активации фазового перехода графит – алмаз в шихте аналогичного состава, но модифицированной 0,045% фуллеренов, составила 100 ± 40 кДж/моль.

В работе [3] была получена энергия активации фазового перехода графит – алмаз 112 кДж/моль. Для сравнения, энергия кристаллической решетки алмаза 711,8 кДж/моль (сублимация), теплота плавления графита 100 кДж/моль, теплота плавления алмаза 120 кДж/моль и теплота плавления кремния 49,8 кДж/моль.

Таким образом, показано, что модификация «стандартной» шихты, используемой в промышленности для синтеза алмазов, малыми концентрациями фуллеренов приводит к снижению энергии активации фазового перехода графит – алмаз.

Работа поддержана грантом РФФИ 12-02-00108-а и МинОбрНауки ГК 16.740.11.0216.

1. С.В. Кидалов, Ф.М. Шахов, В.М. Давиденко, В.А. Яшин, И.Е. Богомазов, А.Я. Вуль. ФТТ. 2008, 50(5), 940-944.
2. С.В. Кидалов, Ф.М. Шахов, В.М. Давиденко, В.А. Яшин, И.Е. Богомазов, А.Я. Вуль. Письма ЖТФ. 2008, 34(15), 16-21.
3. В.Б. Шипило, А.Г. Дутов, Н.В. Шипило, В.А. Комар, И.И. Азарко. Сверхтвердые материалы. 2003, 4, 46-51.

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА И МАГНИЯ

Лановецкий С.В., Пойлов В.З., Тихонов В.А., Косвинцев О.К.
Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
Пермь, Россия, Комсомольский пр. 29, lsv98@mail.ru

Процессы кристаллизации малорастворимых веществ являются одними из основных процессов в технологии получения ультрадисперсных продуктов. Кристаллизация малорастворимых соединений имеет существенные отличия от кристаллизации веществ с хорошей растворимостью: высокие относительные пересыщения, влияющие на кинетику зародышеобразования и роста кристаллов, проявление процесса коагуляции (конденсации) частиц, возрастание роли старения осадка на кристаллическую структуру, размеры и форму частиц осадка. Все эти факторы накладывают определенные особенности на процесс формирования твердофазных соединений и требуют изучения при решении задач, связанных с возможностью управления этими процессами с целью получения ультрадисперсных продуктов с заданными характеристиками.

Формирование различных гидроксосоединений происходит по сходным механизмам, у которых первые три стадии – гидролиз (химическая реакция), конденсация (образование зародышей) и рост частиц (коагуляция или агрегация) – являются общими. Вследствие высоких пересыщений, возникающих при осаждении труднорастворимых соединений, скорость конденсации молекул значительно больше скорости ориентации их в кристаллическую решетку. Поэтому независимо от природы вещества при осаждении обычно образуются аморфные сферические, либо овальные первичные частицы размером 0,3-0,5 нм. Скорость формирования частиц различных соединений в кристаллическую структуру может существенно отличаться друг от друга и зависит, в первую очередь, от валентности структурообразующего катиона. С ростом валентности катиона связи катионов с анионами возрастают, а скорость ориентации первичных частиц в гидроксидах и оксигидратах металлов значительно снижается. Таким образом, чем меньше валентность катиона, тем более кристалличный осадок формируется в результате химического осаждения и наоборот.

Однако, знание свойств химических элементов пока не позволяет заранее предсказать размер получаемых частиц осадка. В связи с этим в работе представлены исследования и сравнительный анализ образования гидроксидов магния и титана, как веществ, относящихся к различным группам соединений с различающимися скоростями и направлением превращения первичных частиц.

На примере синтеза гидроксида магния и оксигидрата титана исследована зависимость формирования гидратированных оксидов от природы используемых солей, силы основания (осадителя), величины эффективного заряда катиона (δ_i/r_i). Показано что увеличение эффективного заряда катиона ведет к повышению вероятности формирования амморфных ассоциатов полиядерных гидроксокомплексов – зародышей аморфной фазы. Установлено различное влияние ультразвукового воздействия на синтезируемые твердофазные соединения в зависимости от величины эффективного заряда катиона (δ_i/r_i). С ростом эффективного заряда катиона увеличивается эффективность ультразвукового воздействия, благодаря большей гидролизуемости и аморфности синтезируемого соединения. Выявленные закономерности позволят целенаправленно управлять синтезом прекурсоров твердофазных соединений и получать ультрадисперсные порошки с регулируемой дисперсностью.

ПРОИЗВОДСТВО ЭНТРОПИИ И МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ЛИНИИ РОСТА ДЕНДРИТА В ПЕРЕОХЛАЖДЕННОМ РАСПЛАВЕ

Шабловский О.Н.
Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого
г. Гомель, Беларусь, e-mail: shablovsky-on@yandex.ru

В докладе рассмотрены теплофизические аспекты проблемы морфологической устойчивости/неустойчивости линии роста дендрита в однокомпонентном переохлажденном расплаве. По мере увеличения переохлаждения усиливается роль локально-неравновесного теплопереноса, поэтому в рамках расширенной необратимой термодинамики применяем релаксационную модель Максвелла. Фазовую границу кристаллизации (ФГК) при нормальном росте моделируем линией сильного разрыва $x = F(y,t)$, на которой выполнены условия динамической совместности – следствия интегральных законов сохранения; здесь t - время, координата x направлена вдоль оси симметрии в сторону твердой фазы, y - поперечная декартова координата; полагаем, что ФГК движется справа налево. Цели исследования: дать аналитическое описание геометрических образов предвестников

боковых ветвей – острой кромки и точки перегиба линии роста; изучить закономерности производства энтропии при формировании предвестников на квазиплоской, квазипараболической и игловидной линиях роста. Сформулируем некоторые результаты. При колебаниях вершины квазиплоской ФГК важная роль принадлежит так называемой p - точке $y = y_p(t)$, в которой $\partial F / \partial y = 0$, т.е. линия возмущенной ФГК параллельна исходному плоскому фронту. Период колебаний можно условно разделить на несколько частей: 1) интервал времени, когда p - точка отсутствует, вершина обладает клиновидным заострением, и угол раствора клина монотонно увеличивается; на финише этой стадии клиновидность исчезает, при $y = 0$ появляется гладкая вершина (p - точка); 2) эта гладкая вершина раздваивается и симметрично отклоняется в обе стороны от оси дендрита на расстояние, соотвествующее координате $y_p(t_s)$, где $t = t_s$ – момент остановки p - точки. Таким образом, в течение первой половины периода колебаний каждая p - точка достигает наибольшего отклонения и останавливается. В течение второй половины периода обе p - точки возвращаются к оси дендрита, образуя клиновидное заострение, и снова начинается стадия затупления вершины, предшествующая появлению p - точки. Процесс периодически повторяется. Получена формула для размаха колебаний p - точки. Выполнен анализ энтропийных свойств клиновидной ФГК, вдоль которой распространяется периодическое возмущение типа бегущей волны. Представлены примеры качественного и количественного описания рассмотренных явлений. Данная работа является продолжением исследований [1, 2].

1. Шабловский О.Н.// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2008. № 11, С. 106-112.
2. Шабловский О.Н.// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2010. № 12, С. 81 - 87.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЦОЛИТА ТИПА LTA В ПРОЦЕССЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ

Жидкова А.Б., Гордина Н.Е., Воробьева Т.Н.
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» (ФГБОУ ВПО«ИГХТУ»), Иваново, Россия
gordina@isuct.ru.

Хорошо известен факт, что качественные характеристики готовой продукции на основе цеолитов находятся в прямой зависимости от изменения площади поверхности цеолита и его структуры, а, следовательно, зависят от способа получения цеолита.

Существуют два различных направления в способах синтеза цеолитов. Первое включает в себя смешение растворов исходных веществ, осаждение гидрогелей, их кристаллизацию, промывку кристаллов, грануляцию с добавкой связующего и дегидратацию. Вторая же группа методов заключается в термоактивации алюмосиликатного сырья, смешение с натрий содержащими соединениями, грануляции, сушке, дальнейшей гидротермальной кристаллизации, промывке и дегидратации. Существующие ныне способы получения цеолита ряд имеют недостатков.

В настоящее время предложен и обоснован новый способ получения цеолита типа NaA, который заключается в механохимической активации исходного сырья, грануляции, сушке, термоактивации, гидротермальной кристаллизации и промывке [1].

Проводилось исследование стадии гидротермальной кристаллизации цеолита типа NaA, полученного с помощью методов механохимии. Наиболее оптимальной является концентрация щелочи 2-4 моль/л, т.к. содержание кристаллической фазы после обработки щелочью в образце составляет 85%. Увеличение концентрации ведет сначала к понижению содержания кристаллической фазы, а затем к перекристаллизации его в более простые содалитовые формы.

Анализ отработанного раствора щелочи (после стадии кристаллизации) показал, что экспериментальные кривые зависимости концентраций NaOH, Al_2O_3, и Si от количества повторного использования раствора носят экстремальный характер. Так при увеличении количества повторного использования раствора до 4 раз концентрация щёлочи с 220 г/л уменьшается за счет сопутствующих процессов ионного до 185 г/л, в то время как, например, концентрация оксида алюминия в растворе увеличивается. Дальнейшее увеличение количества повторного использования раствора влечет за собой уменьшение концентрации оксида алюминия, примерно от 17 до 1 мг/л. Содержания кремния с увеличением повторного использования раствора плавно растет от 0 до 8 мг/л. Данные изменения химического состава

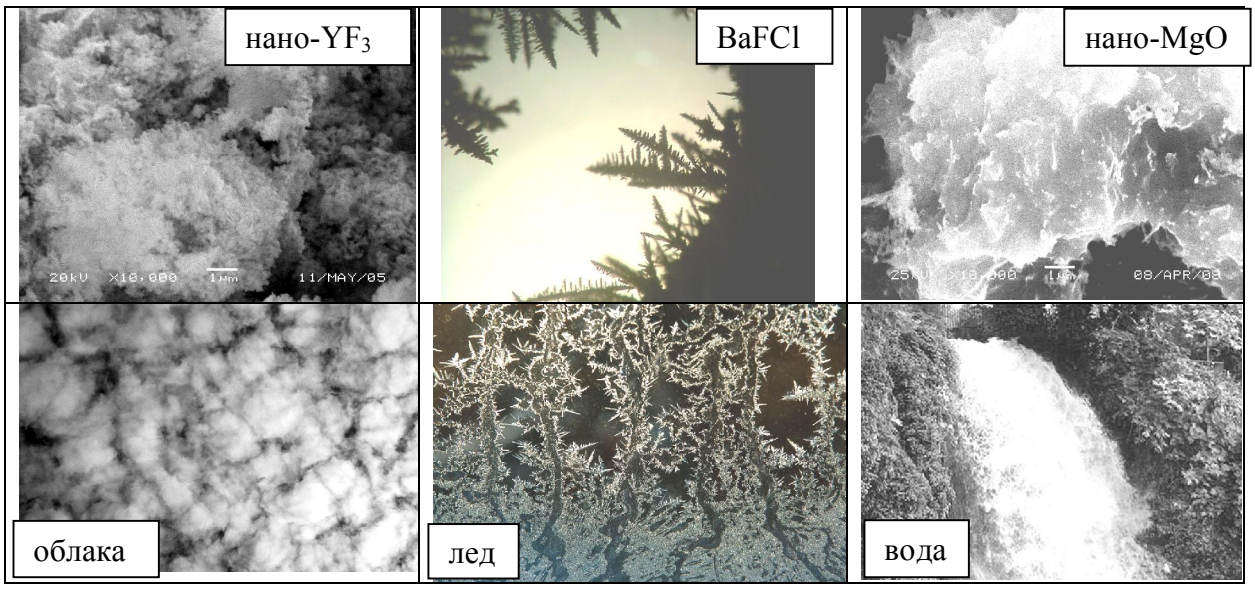
кристаллизационного раствора не оказывают существенного влияния на степень кристалличности, хотя колебания значений имеются, но они незначительные и находятся пределах ошибки эксперимента.
Полученный цеолит был исследован на механическую прочность в зависимости от количества стадий регенерации в щелочных растворах. После 10 стадий регенерации механическая прочность гранул находится в тех же пределах, что и у исходных гранул (12,1 кг/гранулу), это свидетельствует о высокой механической прочности гранул и пригодности их для промышленного применения.

2 В.Ю.Прокофьев, Н.Е.Гордина, А.Б. Жидкова *Изв. Вузов. Химия и химическая технология,* 2011, **54**, 81-84.

ФОРМИРОВАНИЕ ФРАКТАЛЬНЫХ СТРУКТУР ПРИ ОБРАЗОВАНИИ МОНО- И НАНОКРИСТАЛЛОВ

Чернова Е.В., Федоров П.П., Лаврищев С.В.
Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия
helench@lst.gpi.ru

Математическое понятие фрактала («Фракталом называется множество, размерность Хаусдорфа-Безиковича для которого строго больше его топологической размерности» [1]) выделяет объекты, обладающие структурами различных масштабов, как больших, так и малых, и, таким образом, отражает иерархический принцип организации. В основе этого понятия содержится одна важная идеализация действительности: фрактальные объекты самоподобны. Хотя эта идеализация и может оказаться упрощением действительности, она существенно увеличивает глубину математического описания природы. Единство форм фрактальных объектов природы (очертания гор, линия морского берега, облака, пламя, сосудистая система, деревья, трещины, овраги, молния и т.д.) объясняется единством математических законов, описывающих их образование [1, 2].
Явление кристаллизации продуцирует огромное количество фрактальных объектов. Наиболее распространенным типом фракталов, возникающим при росте кристаллов, являются дендриты. Этот тип фракталов чрезвычайно широко распространен также в живой природе. Ансамбли наночастиц часто демонстрируют реализацию «пыли Леви». Эти ансамбли в сочетании с абсорбированным растворителем образуют прозрачные компакты [3] – стекла Леви – потенциально важные материалы фотоники.



1. B.B. Mandelbrot. «The fractal geometry of nature». NY: WH Freeman & Co. 2000, 468p.
2. Х.-О. Пайтген, П.Х. Рихтер. «Красота фракталов». Москва, Мир, 1993, 176с.
3. С.В. Кузнецов, П.П. Федоров, В.В. Воронов, К.С. Самарина, В.В. Осико. *Ж. неорган. химии*. 2010, **55**, 4, 536-545.

РАСТВОРИМОСТЬ, ПЛОТНОСТЬ И ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ В N-МЕТИЛАЦЕТАМИДЕ ПРИ 313 К

Елисеева О.В., Дышин А.А., Киселев М.Г.
Институт химии растворов имени Г.А.Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
eov@isc-ras.ru

Исследование термодинамических свойств N-метилацетамида (МАА) крайне важно для моделирования взаимодействия остова протеина с окружением. МАА имеет очень высокую диэлектрическую проницаемость (ε=165 при 40°С) и обладает высокой растворяющей способностью по отношению ко многим органическим и неорганическим соединениям. Несмотря на значимость этого растворителя для биофизики количество работ, посвященных изучению термодинамических характеристик растворов МАА недостаточно.

В этой работе было продолжено исследование растворимости хлоридов металлов, а также проведено измерение плотности и вязкости полученных растворов. Литературные данные по растворимости солей в МАА заметно различаются друг от друга. Причиной этого может быть различная степень очистки и осушки, как растворителя, так и солей. С другой стороны, существующий разброс экспериментальных данных может быть связан с различной длительностью процесса изотермического насыщения. В этой работе была измерена растворимость хлорида магния при 40°С используя метод изотермического насыщения. Время установления равновесия изменялось от нескольких часов до 4 суток.

Плотность измерялась с помощью вибрационного денситометра с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-6}$ г/см^3. Установлено, что с ростом концентрации электролита объемные характеристики плавно увеличиваются. Вязкость измерена с помощью вискозиметра Убеллоде с висячим уровнем и с оптической фиксацией времени истечения. Получено, что с увеличением концентрации хлорида магния вязкость прямолинейно возрастает. Полученные зависимости объемных характеристик и вязкости от концентрации не имеют экстремумов в отличие от водных растворов МАА. Полученные зависимости обсуждаются в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 11-03-00586-а, 11-03-00122-а *и госконтракта* № 02.740.11.0857

СВОЙСТВА ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ

Елисеева О.В.[1], Дышин А.А.[1], Бондаренко Г.В.[2], Киселев М.Г.[1]
[1] *Институт химии растворов имени Г.А.Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2] *Институт экспериментальной минералогии Российской академии наук, Черноголовка, Россия*
eov@isc-ras.ru

Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) обладают уникальными физико-химическими свойствами. Проблема практического их применения заключается в сильном Ван дер Ваальсовом взаимодействии между поверхностями нанотрубок, приводящем к агломерации. При этом агломераты нанотрубок не проявляют большинство уникальных свойств, определяемых электронной структурой. Таким образом, для наиболее эффективного применения нанотрубок необходимо получить устойчивые во времени суспензии, содержащие высокую концентрацию индивидуальных нанотрубок. Методы получения и исследования таких суспензий описаны в докладе.

В качестве растворителей были использованы спирты алифатического ряда и их смеси с водой. Одним из эффективных путей получения суспензий, содержащих индивидуальные нанотрубки является применение поверхностно-активных веществ (ПАВ). В качестве такого вещества нами была выбрана холевая кислота и ее натриевая соль.

Молекулы желчных кислот относятся к ароматическим соединениям, содержащим полярные группы, что способствует селективному выделению нанотрубок определенной хиральности из их агломератов. Этот подход позволяет в перспективе разработать метод позволяющий получить ОУНТ заданного типа проводимости (металлические или полупроводниковые). Проведенные исследования показали, что из изученных спиртов алифатического ряда наиболее оптимальным является этанол. Водные растворы этанола и метанола, а также и чистый метанол образуют суспензии, которые устойчивы от нескольких часов до нескольких суток. Выявлена оптимальная концентрация ПАВ, при которой полученная суспензия устойчива продолжительное время (более 2-х месяцев).

В работе также получена количественная зависимость степени диспергирования нанотрубок от концентрации холевой кислоты.

Все полученные суспензии исследовались методами ИК и комбинационной спектроскопии. Спектроскопические методы подтверждают, что, варьируя состав растворителя, комбинируя различные

сочетания алифатических спиртов, воды и различных ПАВ можно добиться присутствия в растворе ОУНТ определенной хиральности. Основываясь на данных спектроскопии комбинационного рассеяния были определены диаметр нанотрубок находящихся в растворе и тип их проводимости.
Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 11-03-00586-а, 11-03-00122-а *и госконтракта* № 02.740.11.0857

ИССЛЕДОВАНИЕ ОЧИСТКИ АЛКОГОЛЯТОВ ЛИТИЯ МЕТОДОМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ

Амелина А.Е., Ретивов В.М., Гринберг Е.Е.
ФГУП «ИРЕА», 107076, г. Москва, ул. Богородский вал д. 3,
e-mail: ireon@mail.ru

Алкоголяты щелочных металлов, в том числе, алкоголяты лития, находят широкое применение в промышленности и в синтетической химии, а также в качестве источника лития в различных смесевых композициях.
Степень чистоты применяемых материалов во многом является основным параметром для использования этих соединений.
В представленной работе рассмотрены вопросы получения и очистки алкоголятов Li общей формулой LiOR, где R= CH_3 - $^iC_3H_7$. Алкоголяты синтезированы методом растворения металла в соответствующих спиртах.
Исследованы зависимости скорости растворения металла от характера перемешивания реакционной смеси и степени его диспергирования. Составлена математическая модель процесса и проведена его оптимизация.
Методом масс-спектрометрии с индукционно-связанной плазмой исследовано поведение примесей металлов в полученных продуктах при перекристаллизации из различных органических растворителей.
Методом добавок определены коэффициенты распределения примесей металлов между твердой и жидкой фазами при кристаллизации из органических растворов. Показана эффективность данного метода для очистки алкоголятов лития от примесей металлов.
Особое внимание уделено изучению образцов $LiO^iC_3H_7$. Определены условия изменения цвета продукта из белого в желтый в зависимости от следующих факторов: времени, температуры и воздействия света. Установлено, что при повторной перекристаллизации изо-пропилата лития возвращение белой окраски кристаллов не происходит.
Исследованы процессы образования монокристаллов советующих алкоголятов и определены оптимальные условия их роста. Уточнены структуры алкоголятов методом рентгеноструктурного анализа.
Перекристаллизация из спиртовых растворов позволила получить алкоголяты лития с содержанием отдельных примесей металлов на уровне $n\cdot(10^{-4}\div10^{-6})$% масс.

УРАВНЕНИЕ ДВИЖЕНИЯ ФРОНТА РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗОВОГО ГИДРАТА ИЗО ЛЬДА

Власов В.А.
Институт криосферы Земли СО РАН, Тюмень, Россия
vlasov.ikz@gmail.com

Газовые гидраты – это кристаллические соединения, образующиеся при определенных термобарических условий из воды (в различных агрегатных состояниях) и газа, с низкой молекулярной массой. С каждым годом наблюдается все больший интерес к этим соединениям. Этот интерес вызван возможными практическими приложениями газовых гидратов. В этой связи становятся наиболее актуальными вопросы, связанные с кинетикой образования газовых гидратов.
Рассмотрим поверхность контакта трех фаз: лед, газовый гидрат и гидратообразующий газ. В общем случае на этой поверхности контакта идет реакция

$$\mathrm{G} + n\mathrm{H_2O} \leftrightarrow \mathrm{G}\cdot n\mathrm{H_2O},$$

где через G обозначена молекула газа, n – гидратное число.
Основываясь на общей теории химической кинетики, можно показать, скорость образования газового гидрата на поверхности контакта представима в виде

$$r_{\mathrm{h}} = \frac{dn_{\mathrm{h}}}{Sdt} = k\omega^n\left(c - c_{\mathrm{eq}}\right),$$

где n_h – количество газового гидрата, S – площадь поверхности контакта, t – время, k – константа скорости реакции образования газового гидрата на поверхности контакта, ω – молярная плотность льда, c – текущая молярная концентрация гидратообразующего газа вблизи поверхности контакта, c_{eq} – молярная концентрация гидратообразующего газа вблизи поверхности контакта в состоянии равновесия "лед–гидрат–газ". В рассматриваемом случае $c > c_{eq}$.

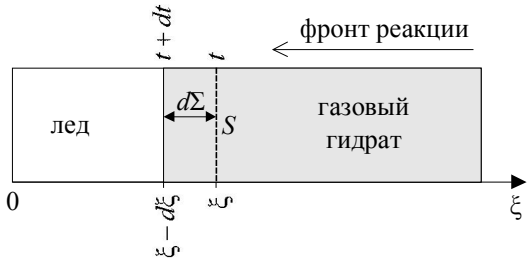


Рис.1. Геометрия задачи

Вблизи поверхности контакта выполняется следующее балансовое соотношение для количества газового гидрата:

$$r_h = \chi \frac{d\Sigma}{dt},$$

где χ – молярная плотность газового гидрата, Σ – толщина слоя газового гидрата. Из последнего равенства, с учетом геометрии рассматриваемой задачи (см. рис. 1) и выражения для r_h, можно получить уравнение движения фронта реакции образования газового гидрата изо льда:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{k\omega^n (c - c_{eq})}{\chi},$$

где ξ – координата фронта.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-05-00270), Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант НШ-5582.2012.5).

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ БОКОВОГО РАДИКАЛА НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ

Тюнина Е.Ю.[1], Баделин В.Г.[1], Тарасова Г.Н.[1], Левочкина Г.Н.[2]
[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
tey@isc-ras.ru

В качестве основы создания наноструктурированных материалов могут служить не только атомы неорганичексих элементов, но и молекулы биологической природы. Особый интерес представляет изучение фазовых переходов и процессов, происходящих при нагревании кристаллов аминокислот, пептидов и их производных, которые являются базовыми компонентами белковых соединений и находят широкое применение в твердофазном синтезе лекарственных препаратов, биодатчиков, оптических фильтров и др. Развитие представлений о пространственной организации и механизмах функционирования сложных макромолекул невозможно без экспериментальных данных о физико-химических свойствах мономерных молекул, оценке их термической устойчивости.

Методами термогравиметрии и дифференциального термического анализа исследованы аминокислоты: *L*-фенилаланин (Phe), *L*-тирозин (Tyr), *L*-триптофан (Trp), глицин, *L*-аланин, *L*-валин в диапазоне температур 50-450^{0}C. Цель настоящего исследования заключалась в том, чтобы выявить особенности термического поведения аминокислот при введении в боковую алифатическую цепь ароматических или гетероциклических групп. Термические исследования аминокислот были выполнены на калориметре DSC 209F1 фирмы Netzsch TG в токе аргона (20 мл/мин). Калибровка прибора выполнялась с помощью стандартного образца Indium с известной температурой и энтальпией плавления. Образец (~ 2 mg) взвешивался в платиновом тигле. Скорость нагрева составляла 10 градусов в минуту. Погрешность измерения температуры не превышала 0.1K. Максимальная погрешность определения массы вещества $5 \cdot 10^{-6}$ г.

Показано, что алифатические аминокислоты имеют две стадии разложения и характеризуются TG-DTG – кривыми одинаковой формы с одним четко выраженным экстремумом, в то время как наличие в молекуле аминокислот ароматического кольца существенно изменяет характер термограмм: разложение протекает в четыре (Phe, Tyr) и пять (Trp) стадий. Определены интервалы температур каждой стадии и степень разложения вещества при нагревании. Показано, что аминокислоты, содержащие в боковой цепи ароматические кольца и гетероатомы, характеризуются более высокими температурами разложения. Их

термическая стабильность выше, чем алифатических аминокислот. Присутствие гидроксильной группы и второго кольца в молекулах ароматических аминокислот повышает температуру разложения *L*-тирозина и *L*-триптофана по сравнению с *L*-фенилаланином. Выявлены зависимости характеристической температуры разложения аминокислот от теплоемкости их кристаллов и от величины зарядов на терминальных зарядных группах, рассчитанных квантово-химическими методами.
Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РФФИ №11-03-00013а.

РАСТВОРИМОСТЬ ХЛОРИДА НАТРИЯ В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ НИТРОМЕТАН – МЕТАНОЛ

Красноперова А.П., Черный А.В.
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, Украина
alla.p.krasnopyorova@univer.kharkov.ua

Современные теории при объяснении явления растворимости электролитов и неэлектролитов учитывают влияние целого ряда факторов. Важную роль в процессе растворения веществ играет природа растворителя. В настоящее время накоплен значительный теоретический и экспериментальный материал по растворимости веществ в воде. Гораздо меньше работ посвящено растворимости в неводных и смешанных растворителях.
Настоящая работа посвящена исследованию влияния состава смешанного растворителя нитрометан - метанол и температуры на растворимость хлорида натрия.
Учитывая тот факт, что диэлектрические проницаемости нитрометана и метанола близки, эти смешанные растворители можно считать изодиэлектрическими. Это позволяет при интерпретации данных о растворимости сделать упор на роль химической природы компонентов и структурных особенностей смешанного растворителя в процессе растворения.
Растворимость NaCl определяли методом радиоактивных индикаторов с использованием изотопа ^{22}Na в интервале температур 293,15 – 323,15К.
Анализ полученных данных показал, что растворимость хлорида натрия меняется в широких пределах в зависимости от состава растворителя и температуры
Обращает на себя внимание тот факт, что несмотря на то, что значения диэлектрических проницаемостей этих растворителей близки, растворимость NaCl в нитрометане при 293.15 К на два порядка, а при 323.15 К на три порядка ниже, чем в метаноле. Поэтому только с привлечением электростатической модели невозможно объяснить зависимость растворимости от свойств растворителя. По-видимому, это связано со специфическим взаимодействием ионов электролита с данными растворителями, которые выступают как доноры и как акцепторы электронных пар. Сравнивая параметры растворителей можно сделать вывод, что способность нитрометана к донорно- акцепторному взаимодействию намного меньше, чем метанола, чем и объясняется такая большая разница растворимости соли в этих растворителях.
С ростом температуры растворимость соли уменьшается как в нитрометане, так и в метаноле и их смесях, то есть температурные коэффициенты растворимости (ТКР) отрицательны. При анализе изменения ТКР с изменением состава смешанного растворителя обнаружено, что на различных участках по составу они не одинаковы и зависимость ТРК от состава растворителя не линейная. Область смешанного растворителя с содержанием 80-100 мол.% нитрометана характеризуются наличием минимума ТКР при содержании метанола около 10 мол. %. Наличие минимума ТКР (максимума экзотермичности процесса растворения) свидетельствует о том, что связи в таком растворителе наименее прочны, т. е. растворитель наиболее «разрушен» и его молекулы легче вступают в сольватные оболочки ионов по сравнению с молекулами растворителя без добавки второго компонента.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ В ОПАЛОВЫХ МАТРИЦАХ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ ИЗОПРОПАНОЛА В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф.
ФНБУ Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН,
Москва, Россия, Ленинский проспект, 49, e-mail: ivitcheva@mail.ru

В течение последнего десятилетия значительный интерес направлен на синтез наночастиц и кластеров металлов, обладающих магнитными, каталитическими, оптическими и другими свойствами, а также различных классов дисперсных неорганических веществ и композитов на основе диэлектрических носителей и металлических наночастиц. Среди них огромное внимание уделяется упорядоченным 3D

нанокомпозитам - опалоподобным структурам с наночастицам металлов, что обусловлено их особыми физическими свойствами, являющимися следствием квантово размерных эффектов.
Для создания нанокомпозитов на основе опаловых матриц (ОМ) чаще используется ультразвуковое напыление металлов на планарные упорядоченные структуры, жидкофазное химическое осаждение, для инвертированных опалоподобных металлических структур – электролиз, эффективно используется восстановительное действие спиртов (изопропанола) в суперкритических (СК) условиях. Нами изучено взаимодействие солей и оксидов различных элементов (Au, Pt, Pd, Cu, Ag, Zn, Fe, Ni, Co, Mn, Eu и др. РЗЭ, Ru, Sb, Bi, Te) импрегнированных в опаловую матрицу с изопропанолом в области сверхкритических параметров состояния спирта. Экспериментально показаны возможности кристаллизации металлических и гетерометаллических наночастиц, твердых растворов, интерметаллидов подгруппы железа, халькогенидов и висмутидов металлов в ОМ [1-3].
Детально (РФА, ЯМР, ГЖХ, ГХ, ИК и др.) изучены продукты окислительно-восстановительных реакций при получении нанокомпозитов на основе ОМ и металлических наночастиц в СК изопропаноле. На основании экспериментальных данных и термодинамических расчетов по предполагаемым реакциям однозначно доказано, что восстанавливающим агентом в СК условиях является водород, который образуется при каталитическом окислении изопропилового спирта до ацетона. Катализатором процесса окисления изопропанола выступают ультрадисперсные оксиды d-элементов, введенные в поровое пространство упорядоченного нанокомпозита. Осуществление процесса в реакторах высокого давления – автоклавах, (в замкнутой системе) приводит к восстановлению высокодисперсных оксидов до металлов или изменению кислородной стехиометрии высших оксидов до низших степеней окисления. Не смотря на то, что полученный водород может вступать и в реакцию гидрирования ацетона (известно, что металлы являются катализаторами этого процесса), равновесие, судя по данным РФА композитов (получение металлических кристаллических фаз в ОМ) и хроматографическому исследованию газовой фазы (наличие водорода) из автоклава смещено в сторону гетерогенного каталитического окисления спирта.
Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 10-08-00608-а, 12-02-0825.

1. С.Н.Ивичева, Ю.Ф.Каргин, Е.А.Овченков, Ю.А.Кокшаров, Г.Ю.Юрков. // Физика твердого тела**.** 2011. Т.53. №6. С.1053.
2. Ивичева С. Н., Каргин Ю. Ф., Шворнева Л. И., Куцев С. В., Юрков Г. Ю. // Неорганические материалы. 2012. Т.48. № 3, с.346.
3. Ivicheva S.N., Kargin Yu. F., Shvorneva L. I., Ivanov V. K., Popkov O. V., Yurkov G. Yu. // Topics in Chemistry and Material Science, Vol. 6 (2011) P. 193.

РАСТВОРИМОСТЬ ЦИТРАТА НАТРИЯ В РЯДУ ГЛИКОЛЕЙ $HOCH_2(CH_2OCH_2)_nCH_2OH$

Лебедева Л.Т.[1], Красноперова А. П.[1], Стеценко О.В.[1], Елисеева О.В.[2]
[1]*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, 61077, г. Харьков, пл. Свободы,4, Украина*
[2]*Институт химии растворов им.Г.А.Крестова РАН, 153037, г. Иваново, ул. Академическая,1, Россия*
e-mail: alla.p.krasnopyorova@univer.kharkov.ua

Оксиэтилированные гликоли (ПЭГ), представляют значительный практический и научный интерес. Одно из перспективных направлений использования гликолей - создание на их основе новых экстракционных систем, которые соответствуют принципам « зеленой химии»: они не токсичны, не пожароопасны и легко разлагаются биологическими микроорганизмами. При формировании экстракционной системы на их основе не требуется добавления органического растворителя, так как ПЭГи в присутствии солей - высаливателей способны образовывать двухфазные водные системы. При создании таких систем важно знание растворимости в гликолях соли - высаливателя.
В работе изучена растворимость цитрата натрия (Na_3Cyt) в этиленгликоле (ЭГ), диэтиленгликоле (ДЭГ), триэтиленгликоле (ТЭГ), тетраэтиленгликоле (ТТЭГ) и полиэтиленгликолях с М.М. 300, 400 и 600. Концентрацию насыщенного раствора определяли методом радиоактивных индикаторов с использованием изотопа ^{22}Na при 288,15-318 К с шагом в 10 К.
На растворимость исследуемой соли могут влиять как минимум четыре фактора: диэлектрическая проницаемость, дипольный момент растворителя, изменение конформации молекул гликолей с ростом числа оксиэтильных групп и их доступность, индивидуальные особенности растворяемой соли. Эти факторы могут действовать в разных направлениях.
По зависимости растворимости исследуемой соли от диэлектрической проницаемости гликоли можно разделить на две группы. К первой группе относятся ЭГ, ДЭГ, ТЭГ и ТТЭГ. Резкое уменьшение

растворимости Na_3Cyt при переходе от ЭГ к ТТЭГ можно объяснить как падением диэлектрической проницаемости гликолей с ростом числа оксиэтильных групп, так и изменением конформации молекул гликолей. Известно, что, начиная с тетраэтиленгликоля, оксиэтильная цепь постепенно сворачивается в спираль. Такая конформация лиганда затрудняет оптимальное взаимодействие всех его донорных центров с катионом Na^+, поскольку размер катиона, по-видимому, слишком велик по сравнению с размером спиральных витков свободных молекул ПЭГ. В связи с этим по мере роста молекулярной массы, оксиэтильные группы гликолей из-за стерических затруднений становятся менее доступными для взаимодействия с растворяемым веществом. Эти два фактора и приводят к резкому падению растворимости при переходе от этиленгликоля к ТТЭГ..

Во второй группе (ТТЭГ, ПЭГ-300, ПЭГ-400, ПЭГ-600) растворимость Na_3Cyt в ряду гликолей изменяется незначительно. Такое уменьшение растворимости соли при переходе от ТТЭГ к ПЭГ-600 вероятно связано с двумя взаимопротивоположными факторами: падением диэлектрической проницаемости и резким ростом дипольного момента гликолей.

ПРЕДПЛАВЛЕНИЕ НИТРАТОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Янгиева Н.С., Гафуров М.М., Атаев М.Б., Рабаданов К.Ш.
Институт физики им. Х.И.Амирханова Дагестанского научного центра РАН
Аналитический центр коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН
amilaliev@rambler.ru

Интерес к изучению строения и ионной динамики солевых расплавов обусловлен использованием их в различных технологических процессах. Специфика ионных расплавов связана с заряженностью кинетических единиц [1]. Это затрудняет однозначную интерпретацию наблюдаемых в физическом эксперименте явлений в рамках конкретной модели строения. Поэтому исследования структурно-динамических свойств солевых систем являются актуальными в научном и практическом плане. Важное место при этом занимает колебательная спектроскопия. Плодотворным оказался подход [2], когда информация о микроструктуре солевой системы основывается на сравнительном анализе спектральных и релаксационных характеристик сложных ионов в кристаллической и расплавленной фазе в окрестности температуры плавления (T_m). В настоящей работе обобщены результаты спектроскопических исследований структурно-динамических свойств нитратов кальция, стронция, бария и свинца в окрестности фазового перехода первого рода «кристалл – расплав».

На температурной зависимости (ТЗ) ширины и положения максимума линии ν_1 в спектре комбинационного рассеяния (КР) нитратов двухвалентных металлов имеются нескольких характерных участков: первый включает интервал до температур на 50÷70 K ниже T_m; второй относится к области вблизи T_m, а третий охватывает расплав. На первом участке наблюдается линейное смещение максимумов колебательных полос в сторону меньших частот и экспоненциальное изменение ширины с ростом температуры. В области температур T_m – (50÷70) K на ТЗ наблюдается излом и нарушается монотонное изменение параметров ν_1, а повышение температуры на этом участке, включая T_m, практически не влияет на ширину и положение максимума контура ν_1. Это означает, что в интервале температур после излома на ТЗ параметров спектра КР происходит насыщение поворотной подвижности анионов.

Именно на этом участке (область предплавления) для нитратов двухвалентных металлов наблюдается [3] резкое увеличение электропроводности (переход в суперионное состояние). По аналогии с фторидами структурного типа флюорита [3], в исследованных нитратах этот переход определяется участием аниона в ионном транспорте. Для нитратов структуры флюорита повышение подвижности анионов обусловлено ориентационным беспорядком и поэтому осуществляется в узком интервале температур. Предпосылки полиморфных превращений в кристаллах нитратов связаны с реориентационной подвижностью молекулярного иона. При этом параметры переориентации должны зависеть от структуры кристалла и от конфигурации аниона. Поэтому представляет интерес исследование спектральных особенностей предпереходных явлений в кристаллах с анионами различной конфигурации.

1. A.R. Aliev, A.Z. Gadzhiev. *Journal of Molecular Liquids*, 2003, **107**, 59-67.
2. А.Р. Алиев, А.И. Акаева, А.З. Гаджиев. *Расплавы*, 2002, № 4, 59-62.
3. А.Р. Алиев, М.М. Гафуров, И.Р. Ахмедов, М.Б. Атаев, К.Ш. Рабаданов, М.Г. Какагасанов. *Труды XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (МиШР-13)*. Екатеринбург: УрО РАН, 2011, **3**, 184-187.

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ВОДНОГО РАСТВОРА ТИОЦИАНАТА КАЛИЯ В СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Янгиева Н.С., Гафуров М.М., Атаев М.Б., Рабаданов К.Ш.

Институт физики им. Х.И.Амирханова Дагестанского научного центра РАН
Аналитический центр коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН
amilaliev@rambler.ru

Известно, что высоковольтный импульсный электрический разряд (ВИЭР) влияет на колебательные спектры солевых расплавов [1] и ионных кристаллов [2]. В наших предыдущих работах исследовано влияние ВИЭР на молекулярно-релаксационные свойства водного раствора нитрата натрия ($NaNO_3/H_2O$) методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) [3, 4]. В настоящей работе исследуется влияние активации ВИЭР на спектры КР насыщенного водного раствора тиоцианата калия ($KSCN/H_2O$) в области колебания $\nu_1(C\equiv N)$ аниона SCN^-.

После активации линия $\nu_1(CN)$ представляет собой дублет. Разница по частоте между положениями максимума этого дублета равна 24 $см^{-1}$. Наличие такого дублета свидетельствует о том, что в растворе появились два вида анионов SCN^-, отличающихся частотой колебаний связи $\nu_1(CN)$. Анион SCN^- имеет линейную форму. Отрицательный заряд в этом ионе распределен несимметрично и в обычном состоянии сдвинут в сторону атома серы. Активация, по-видимому, приводит к изменению электронной конфигурации иона SCN^- и перераспределению отрицательного заряда в нем. При этом, возможно, максимум электронной плотности смещается в сторону азота. От того, к какому атому смещен отрицательный заряд в анионе SCN^- зависит способ координации с тиоцианат-ионом катиона K^+: либо через атом серы, либо через атом азота. Координация катиона K^+ к атому азота, по-видимому, ослабляет CN связь тиоцианат-иона и приводит к уменьшению частоты $\nu_1(CN)$. Напротив, координация катиона K^+ через атом серы, возможно, приводит к усилению CN связи и увеличению частоты $\nu_1(CN)$. Таким образом, в активированном состоянии водного раствора тиоцианата калия, вероятно, имеют место два вида аниона SCN^-, по-разному координированные с катионом K^+, что и проявляется в спектре КР в виде двойной полосы (дублета). Затем с течением времени раствор постепенно возвращается в свое нормальное состояние и дублетная структура спектра исчезает.

Результаты настоящей работы также говорят в пользу предположения о том, что активация солевой системы ВИЭР может приводить к изменению конфигурации электронной оболочки молекулярных ионов. В активированном состоянии солевой системы времена релаксации колебательно-возбужденных состояний молекулярных ионов оказываются больше, чем в равновесном состоянии, если в данной солевой системе скорость колебательной релаксации уменьшается с ростом температуры.

1. А.Р.Алиев, М.М.Гафуров. *Расплавы*, 1992, № 1, 30-34.
2. А.Р.Алиев, М.М.Гафуров, И.Р.Ахмедов. *Ж. прикл. спектроскопии*, 1995, **62**,151-155.
3. А.Р.Алиев, М.М.Гафуров, Т.С.Меджидов. *Ж. структурной химии*, 2001, **42**, 509-515.
4. А.Р.Алиев, М.М.Гафуров, И.Р.Ахмедов, М.Г.Какагасанов, С.В.Ларин. *Тезисы докладов XI Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах».* Иваново, Институт химии растворов РАН, 2011, 136-137.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИНАМИКИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЦЕНТРОВ НОВООБРАЗОВАНИЙ ПО РАЗМЕРАМ В ПРОЦЕССАХ С ПЕРЕСТРОЙКОЙ СТРУКТУРЫ ИСХОДНОЙ СИСТЕМЫ (ГРАНУЛИРОВАНИЕ, КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, ЭМУЛЬГИРОВАНИЕ И ДР.)

Таран Ю.А., Морозов Р.В., Таран А.В.
Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, morozovrv@list.ru

Процессы с перестройкой структуры исходной системы могут проходить не иначе, как путем зарождения в исходной системе областей с новой (термодинамически выгодной) структурой и их роста. Динамика таких процессов определяется скоростями зарождения, роста центров новообразований (кинетическими параметрами превращения) и явлениями переноса субстанции (вещества, энергии) [1]. Однако структура исходной системы, претерпевающей превращение, определяется часто и процессами дробления (агрегирования) новообразований. К такого рода процессам (с формальной точки зрения, а не по механизму протекания) можно отнести как классические фазовые превращения (кристаллизацию-плавление (растворение), сублимацию-десублимацию, обратимые полиморфные превращения, конденсацию-испарение и др.), так и формально аналогичные им (гранулирование порошков-истирание, эмульгирование-коалесценцию, «забивание» каналов фильтров «бляшками» отложений-регенерацию растворением «бляшек» и др.). На наш взгляд польза от такого формального подхода в том, что глубина

и уровень теоретической и практической проработки этих формально аналогичных процессов различна. Поэтому возможно разумное заимствование подходов и результатов из хорошо проработанных процессов, таких, как кристаллизация-плавление (растворение), для менее глубоко изученных (таких как гранулирование, эмульгирование и др.).
В частности, в данной работе проанализированы механизмы разрушения-агрегирования центров новой фазы применительно к названным процессам. Даны математические описания и результаты расчетов динамики распределения центров новообразований за счет их положительного и отрицательного роста (уравнение Фокера-Планка [2]), в том числе с разрушением-агрегированием центров (обобщенное уравнение Фокера-Планка), а также более сложных вариантов с зарождением, ростом, разрушением (с рассмотрением различных моделей процесса разрушения частиц) и агрегированием центров новообразований. Результаты получены аналитическим, а чаще численным (методом конечных разностей) решением и представлены в виде графических зависимостей степени превращения от времени, а также функций распределения частиц по размеру.

1. А.Л. Таран. Теория и практика процессов гранулирования расплавов и порошков. *Дисс. На соискание ученой степени доктора технических наук*, М, МИТХТ. 2001 г, 524 с.
2. В.Д. Бейбалаев. *Современные проблемы науки и образования, сер.физико-математические науки,* 2007, **1**, 7-12.

SYNTHESIS AND STRUCTURAL STUDY OF A NEW URANYL CHLOROSELENATE $(C_5H_{12}NO)(UO_2)(SeO_4)Cl(H_2O)$

Tyumentseva O.S.[1], Gurzhiy V.V.[2], Krivovichev S.V.[2], Tananaev I.G.[1]
[1] *Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow, Russia*
[2] *St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia*
circumstance-ol@mail.ru

Although the structural units of uranyl compounds containing $T^{6+}O_4$ tetrahedra have been extensively studied, the compound reported here present a new member of the small family of compounds based upon the $Ur(X_mO_n)_5$ (X = Cl, Br, I) bipyramids.
Single crystals of $(C_5H_{12}NO)(UO_2)(SeO_4)Cl(H_2O)$ were prepared by isothermal evaporation at room temperature. The crystals formed from 2 ml of an aqueous solution of $UO_2(NO_3)_2\times6H_2O$ (0.2 g), H_2SeO_4 (0.15 ml), KOH (0.046 g), and $C_5H_{14}NOCl$ (0.12 g). After mixing and homogenization, the solutions were placed in a fume hood, where yellow-green crystals suitable for X-ray structural analysis formed on crystallizer bottoms within 3 days. A single greenish-yellow bipyramid was mounted on a thin glass fiber for X-ray diffraction analysis using a Bruker three-circle single-crystal X-ray diffractometer equipped with an APEX II CCD detector. The unit cell parameters of $(C_5H_{12}NO)(UO_2)(SeO_4)Cl(H_2O)$ were determined and refined by the least-squares method on the basis of 20795 reflections with 2θ in the range 2.55° – 32.50°. From the systematic absence laws and statistics of reflection distribution, we determined space group $P2_1/n$. The structure was solved by the direct methods and refined to $R_1 = 0.0261$ ($wR_2 = 0.0612$) for 4350 reflections with $|Fo| \geq 4\sigma_F$ using SHELXL-97 program. The structure of $(C_5H_{12}NO)(UO_2)(SeO_4)Cl(H_2O)$ contains one crystallographically independent U atom with two short bonds $U^{6+} = O^{2-}$ [1.757(2)–1.762(2) Å] forming an approximately linear UO_2^{2+} uranyl ion. The UO_2^{2+} cation is coordinated by four O [2.357(2)–2.509(3) Å] and one Cl [2.7630(11) Å] atoms arranged at the equatorial vertices of the $UrClO_4$ pentagonal bipyramid. One of the O (O7) atoms belongs to the H_2O molecule, which is in trans-position relative to the position of Cl. One crystallographically independent Se atom is tetrahedrally coordinated with O atoms. The average ‹Se - O› bond length is equal to 1.635 Å, whereas individual Se-O bond lengths vary from 1.611 to 1.644 Å. The structure of $(C_5H_{12}NO)(UO_2)(SeO_4)Cl(H_2O)$ is based on uranyl chloride selenate layers $[(UO_2)(SeO_4)Cl(H_2O)]^-$ formed by combination of the U and Se coordination polyhedra via common vertices, O atoms, that alternate with the layers of choline molecules. The layers contain $UrClO_4$ pentagonal bipyramids that share three of its equatorial corners with SeO_4 tetrahedra. Selenate tetrahedra in turn share three vertices each with $UrClO_4$ bipyramids. The SeO_4 tetrahedra orientation have the "…up-down-up-down…" sequence along the layer. The charge of the $[(UO_2)(SeO_4)Cl(H_2O)]^-$ inorganic layer is compensated by the ions arranged in the interlayer space. Protonated choline and water molecules located in the interlayer link adjacent uranyl selenate layers to each other through the system of hydrogen bonds. Addition of the Cl^- anions to the synthesis mixture results in new compound with the unprecedented structural topology that was previously observed in $((CH_3)_2CHNH_3)[(UO_2)(CrO_4)Cl(H_2O)]$ (Siidra et al.).
The IR spectrum of $(C_5H_{12}NO)(UO_2)(SeO_4)Cl(H_2O)$ was recorded as KBr pellets on a spectrophotometer in region of 300-4000 cm^{-1}. The band assignment shows that the vibrational spectroscopic data are in complete agreement with the composition and single-crystal X-ray diffraction results.

THE MORPHOLOGY OF CRYSTALS NUCLEATED IN Li_2O-SiO_2 SYSTEM with Na_2O, K_2O, CaO, MgO ADDITIONS

Sycheva G.A.
Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia,
Sycheva_galina@mail.ru

The high viscosity of silicate glasses makes it possible to "freeze" any stage of the crystallisation process. Therefore the glasses are very convenient objects for the experimental study of nucleation, especially for the study of non stationary nucleation stage. These investigations can serve as basis for verifying and further development of the crystallization theory. The controlled crystallisation of glasses can lead to a wide range of glass-ceramics having unusual microstructures and properties. To obtain the number of crystals $N(T,t)$ nucleated at the temperature T vs. the nucleation time t and then to calculate the nucleation rate $I(T,t)=dN(T,t)/dt$, the following two methods are usually used.

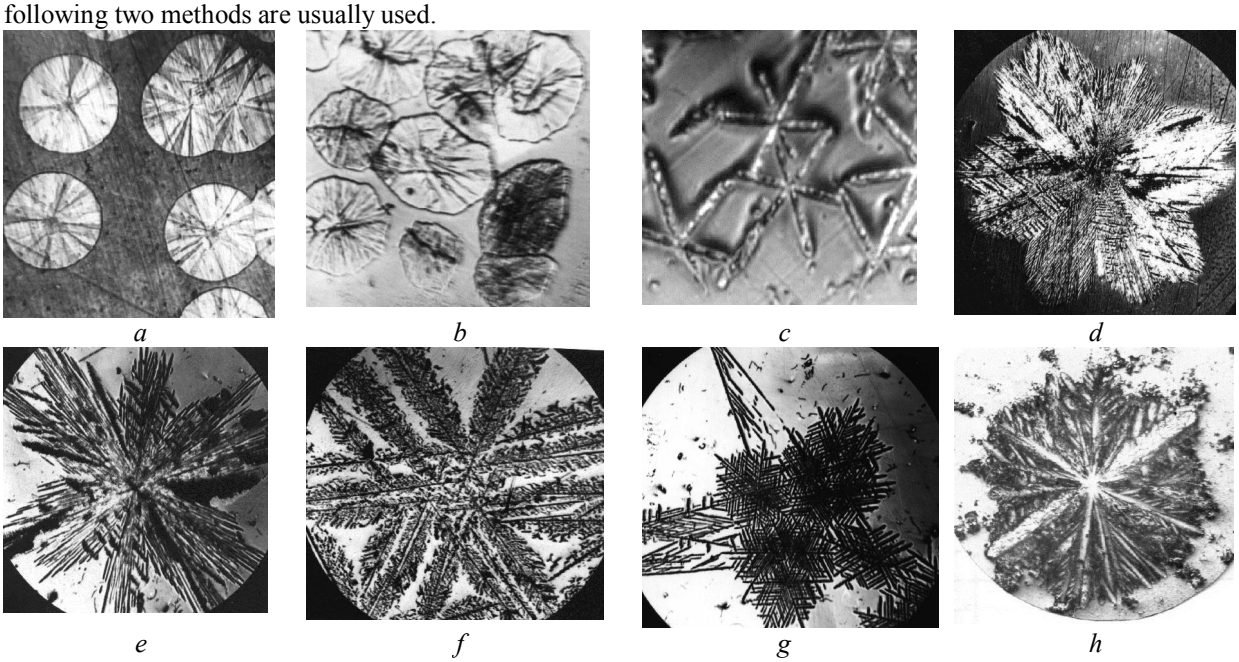


Fig.1. The forms of crystals nucleated in silicate glasses: $26Li_2O·74SiO_2$ (*a*); $33.5Li_2O·66.5SiO_2$ (*b*); $44Li_2O·56SiO_2$ (*c*); $26Li_2O·5K_2O·69SiO_2$ (*d*); $20Li_2O·5Na_2O·5K_2O·3MgO·3CaO·64SiO_2$ (*e*); $26Li_2O·5MgO·69SiO_2$ (*f*); $26Li_2O·5CaO·69SiO_2$ (*g*); $25Li_2O·4.4MgO·4.9CaO·65.7SiO_2$ (*h*).

1. When the value of the crystal growth U at the nucleation temperature T is too low to observe the crystal after a lapse of reasonable time, it is possible to apply the «development» method, also known as Tammann's method. Its basic idea consists in the crystal "development" at a temperature $T_d > T$ to sizes visible in a microscope. In choosing T_d the following conditions should be met: $I(T) >> I(T_d)$ and $U(T) << U(T_d)$.

2. When $U(T)$ is enough for crystal growth to visible size for a reasonable time, one can measure the crystal size distribution $N(R_n)$ arising for the heat treatment time t_{ht} at the temperature T and then calculate the nucleation moment, $t_n = t_{ht} - R_n / U(T)$, of crystals belonging to different size classes R_n. This approach can be used even when the nucleation process ends by the time t_{ht}, e.g. in the case of heterogeneous nucleation on the finite number of active sites.

In this work, we presented the variety of forms of crystals nucleated in Li_2O-SiO_2 system with Na_2O, K_2O, CaO, MgO addithions - one of the most extensively studied system. The additions of Na, K, Ca and Mg leads to more complicated crystal form (Fig.).

ФОРМИРОВАНИЕ ДИСПЕРСИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И ГАБИТУСА ПЛОСКИХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ AgHal

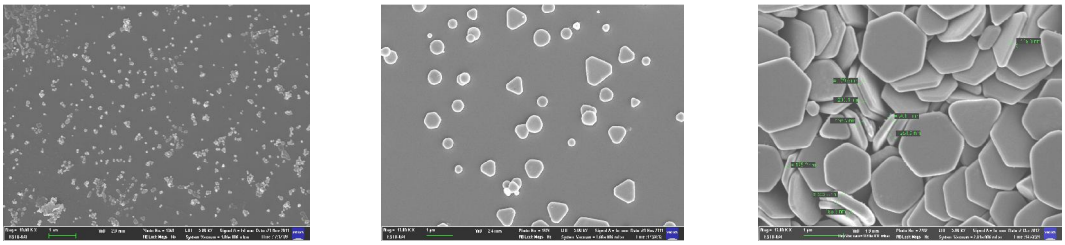
Хаятов Б.Г., Бреслав Ю.А.
ООО «Научно-производственное предприятие «Тасма», Казань, Россия
yubreslav@ mail.ru

Процесс массовой кристаллизации плоских микрокристаллов AgHal (Т-кристаллов) в водно-желатиновых растворах в современном виде состоит из нескольких последовательных стадий:

зародышеобразования, коалесценции зародышей в плоский ассоциат, Оствальдовского созревания плоских зародышей и роста латеральных и/или ламинарных оболочек различного галогенидного состава $Ag_nBr_mI_{1-n-m}$ [1].

Развитые нами [2] представления о механизме образования и роста однородных плоских Т-кристаллов позволяет оптимизировать условия проведения каждой из стадий для получения особо однородных Т-кристаллов субмикронного размера (d=0,5 – 2,5 мкм). Для прикладных целей выделяются следующие важные виды однородностей: гранулометрическая однородность по диаметрам и толщинам Т-кристаллов - C_V^d и C_V^h, соответственно; кристаллографическая однородность по габитусу микрокристаллов – S_T и однородность распределения преднамеренно создаваемых внутренних фотохимически активных центров, т.н. кинетическая однородность.

На стадии ядрообразования важно получить гранулометрически однородные октаэдрические микрокристаллы (рис. 1А). Это достигается изысканием оптимальных условий ядрообразования. Оствальдовское созревание – т.е. растворение мелких ядер и рост крупных приводит к достижению однородности плоских ассоциатов (рис. 1Б). Последующий рост ламинарных и/или латеральных оболочек проводится по оптимизированному алгоритму подачи растворов реагентов (рис. 1В).



А Б В

Рис.1. Электронные микрофотографии МК в кинетике роста.

Работа выполнялась в соответствии с Постановлением Правительства РФ № 218 от 09.04.2010 при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (договор № 13G25.00.75).

1. R.E. Dickerson. US pat. 4414304. *Forehardened high aspect ratio silver halide photographic elements and for their use.* 1983
2. Yu. Breslav. *Mechanism of T-grains formation*. 49-th Annual Conference of Imaging Science, Saint Paul, USA, 1996, p.13

КИНЕТИКА РОСТА КРИСТАЛЛОВ KDP ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ДОБАВКАМИ ДИМЕТИЛМОЧЕВИНЫ И МОЧЕВИНЫ

Ефремова Е.П.[1], Охрименко Т.М.[1], Лященко А.К.[2]
[1]*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва, Россия*
[2]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
Kuznetsov@ns.crys.ras.ru

К настоящему моменту известны многочисленные экспериментальные результаты положительного влияния ряда органических добавок на кинетику роста и качество кристаллов дигидрофосфата калия (KDP): уменьшение ширины "мертвой" зоны, увеличение скорости роста, уменьшение концентрации рассеивающих центров, увеличение лазерной прочности кристаллов и другие. Это объясняется, в основном, изменением характера адсорбции фоновых примесей на гранях кристалла вследствие их комплексообразования в растворе с участием добавок, а также возможными изменениями структуры водных растворов. Однако, последний фактор остается к настоящему моменту наименее изученным.

В работе исследовано воздействие добавок диметилмочевины и продолжено изучение влияния добавок мочевины на кинетику кристаллизации и однородность кристаллов KDP (KH_2PO_4). Ранее в аналогичных условиях было исследовано влияние добавок изопропанола и, частично, мочевины. Выбор добавок обусловлен спецификой их влияния на структуру водных растворов. Кристаллы выращивались в кинетическом режиме роста в течение суток в кристаллизаторе объемом 1л. Температура насыщения раствора в случае добавок диметилмочевины составляла 323К, относительное пересыщение - 0.025. Для добавок мочевины, соответственно, 303К, диапазон относительных пересыщений 0.025-0.084. Измерялись скорости роста граней {101} и {100}- $R(C_{доб})$ в области добавки неэлектролита 1.10^{-5} - 1.10^{-2} моль доб./моль KDP.

Установлено различное действие исследованных добавок, зависящее от их концентрации и индекса грани. В случае диметилмочевины для граней {101} $R(C_{доб})$ имеет вид кривой с минимумом в начальной области концентраций добавки (до.1.10^{-4} моль доб./моль KDP) с дальнейшим повышением скорости до исходных значений. Для граней {100} при начальных концентрациях добавки скорость роста практически не изменяется и начинает медленно снижаться только при дальнейшем увеличении концентрации диметилмочевины. В случае добавки мочевины в аналогичных условиях при 323K для обоих типов граней наблюдалась совершенно иная картина: для граней {101} максимум на кривой $R(C_{доб})$ в начальной области концентраций и при этом сильное падение скорости роста граней {100}, начиная с минимальной концентрации введенной примеси.
Исследования кинетики кристаллизации KDP из растворов с добавками мочевины в диапазоне концентраций и пересыщений показали возможность выращивания однородных кристаллов при высоких пересыщениях вследствие устойчивости растворов к вторичному зародышеобразованию.
Проведено сравнение влияния на кинетику роста кристаллов KDP добавок изопропанола, диметилмочевины и мочевины. Установлено сходство воздействия двух первых (стабилизирующих структуру воды) и отличие от влияния мочевины (разрушающей структуру воды).

ИССЛЕДОВАНИЕ БИНАРНЫХ И ПСЕВДОБИНАРНЫХ СИСТЕМ – ЭЛЕМЕНТОВ ОГРАНЕНИЯ СИСТЕМЫ Li,Na,K||Br,Cl,F,NO_2,NO_3,SO_4

Лосева М.А., Трунин А.С.
Самарский государственный технический университет,
г. Самара, РФ, ул. Молодогвардейская, 244
mal19@yandex.ru

В настоящее время достаточно актуальна задача разработки рабочих тел тепловых аккумуляторов. Зная энтальпии и температуры плавления индивидуальных веществ, можно сформировать физико-химическую систему из двух- и более компонентов с необходимыми свойствами. В соответствие с этим предпринято теоретическое и экспериментальное исследование систем полиэдра Li,Na,K||Br,Cl,F,NO_2,NO_3,SO_4
В сформированном полидре (выпуклый многограннике) составов Li,Na,K||Br,Cl,F,NO_2,NO_3,SO_4 должны быть выявлены все элементы огранения – системы низшей мерности, составляющие данный полиэдр. Практическая задача – найти все безвариантные составы двойных систем, т.е. составы, в которых наименьшая температура плавления, наибольшая электропроводность – т.е. в них максимальные и минимальные значения различных физических величин при определенных соотношениях компонентов. С точки зрения математики, если процесс кристаллизации фаз представить как некую функцию, то эта функция монотонно убывает до узловой (безвариантной) точки, а затем монотонно возрастает (и наоборот).
В данной работе использовался метод дифференциального термического анализа (ДТА), по данным которого строились диаграммы «состав – температура». Измерение температуры вещества или смеси осуществлялось хромель-копелевой термопарой на приборе ДТА-500. Термопара прибора калибрована по индивидуальным веществам – плавление - кристаллизация ряда объектов в порядке возрастания их температур плавления. Каждое вещество подвергалось термическому воздействию не менее чем в 5 параллельных измерениях. Проведена статистическая обработка результатов измерений. Была построена калибровочная кривая, по которой определяется температура как неизвестных индивидуальных веществ, так и смесей. Калибровочные вещества (неорганические соли) использовались квалификации чистоты не ниже «хч».
Особенностью систем данного полиэдра является то, что два из её компонентов – $LiNO_2$ и KNO_2 – термически неустойчивы и разлагаются до температуры плавления.
Двойные (бинарные) системы являются элементами огранения систем большей мерности – тройных простых и тройных взаимных систем, в которых имеются так называемые секущие элементы. Для выявления стабильной диагонали или секущего элемента тройной взаимной системы предположено, что система относится к диагональному или адиагональному типам. В первом случае стабильной является одна из двух диагоналей системы, во втором – секущая, соединяющая двойное соединение на стороне и одну из вершин тройной взаимной системы. Критерием достоверности результатов исследований служит единственный пик на термограмме. Проверено 77 простых двойных систем полиэдра составов, 7 систем исследовано впервые, т.к. в литературе не было найдено сведений о них. В настоящее время ведется исследование стабильных секущих элементов тройных взаимных систем.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ. КИНЕТИКА РОСТА ГАЗОГИДРАТА ПРОПАНА В ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ

Ширшова А.В., Гашева С.С., Помялов Д.И.
Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия, albstain@gmail.com

Большой интерес представляют теоретические и экспериментальные исследования термодинамики и кинетики роста-диссоциации газогидратов в дисперсных системах, максимально приближенных к реальным средам, например в водонефтяных эмульсиях. Известно, что для гидратообразования слаборастворимых в воде газов сочетание общей теории кристаллизации с теорией массопереноса позволяет получить удовлетворительное описание кинетики гидратообразования в системах при T > 273,2 К.

На экспериментальной установке [1] были проведены исследования кинетических коэффициентов роста газогидрата в водонефтяных эмульсиях, полученных на основе легкой нефти Урненского месторождения.

Используя закон Фика, уравнение состояния газа, а также известную в теории кристаллизации формулу для средней длины диффузионного пробега λ, получаем выражение для расчета коэффициента диффузии D:

$$\lambda = 2a\exp\left(\frac{\varepsilon_s}{2kT}\right);\ D = 2a\exp\left(\frac{\Delta H}{z_1 RT}\right)\beta_p\frac{V}{S},$$

где a – параметр клатратной кристаллической решетки газогидрата пропана, ε_s - энергия адсорбции, которую приближенно можно приравнять экспериментально определенной энтальпии диссоциации гидрата на газ и воду – ΔH , приходящейся на одну частицу, z_1 – число ближайших соседей, V – объем газа в реакторе, S – площадь поверхности раздела газа и водной фазы эмульсии, βр – кинетический коэффициент, определяемый из эксперимента. Так как исследуемый нами газогидрат пропана имеет структуру вида КС-II, то для него характерны полости в водных клатратных каркасах вида: D[5^{12}] и H [$5^{12}6^3$]. Число ближайших соседей, окружающих молекулу газа в пентагондодекаэдрических полостях в объеме газогидрата составляет z_1=12 (число граней многогранника). Для молекулярных связей между молекулами газа в газогидрате учет только ближайших соседей является достаточно точным приближением. Расчет коэффициента диффузии D был проведен для водонефтяной эмульсии с содержанием нефти 25% и, для сравнения, в объемной воде.

Несмотря на то, что индукционный период роста газогидрата в эмульсии значительно ниже и составляет 2-3 часов, в то время как для дистиллированной воды он равен нескольким суткам, результаты расчетов, с учетом растворимости газа в нефти, показали, что кинетический коэффициент и, соответственно, скорость диффузии для эмульсии в десятки раз меньше:

для эмульсии - $\beta p=(4{,}2\pm0{,}3)\cdot10^{-5}$ 1/с, $D=3{,}7\cdot10^{-14}$ м^2/с;

для воды - $\beta p=(8{,}3\pm0{,}7)\cdot10^{-4}$ 1/с, $D=3{,}6\cdot10^{-13}$ м^2/с.

1 А.Б. Шабаров, А.В. Ширшова и др. Экспериментальное исследование газогидратообразования пропан-бутановой смеси. *Вестник ТюмГУ,* 2009, **№6**, с.73-82.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ АЛЮМИНИЕВЫХ ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ДОСТИЖЕНИЯ УЛУЧШЕННЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Маленко П.И.
Тульский государственный университет, Тула, Россия, malenko@tsu.tula.ru

Развитие современной техники предъявляет все более высокие требования к материалам. В связи с этим разработка новых литейных сплавов, из которых можно получать высококачественные фасонные отливки, обладающие существенно более высоким уровнем эксплуатационных свойств по сравнению со стандартным, является весьма актуальной задачей.

Свойства стандартных литейных алюминиевых сплавов могут быть значительно повышены за счет изменения химического состава в пределах ГОСТ, а также за счет правильной организации всего металлургического цикла. Регулируя содержание основных легирующих компонентов, можно существенно (на 30-40 %) увеличить прочность и пластичность сплавов, а также улучшить их технологические свойства.

Процесс кристаллизации в условиях высокого давления характеризуется большой концентрацией очагов зарождения новой фазы и медленным ростом их размеров. В результате резкого увеличения числа центров кристаллизации и замедленного их роста образуется мелкозернистая равномерная структура, обеспечивающая повышение механических свойств.

Для существенного изменения структуры и свойств сплавов необходимо повысить давление при кристаллизации до 1000-1500 МПа. Для этого следует применять специальную оснастку, герметизирующую жидкий металл и изолирующую его от пуансона.
Проведенные исследования показывают, что применение закристаллизованных под давлением сплавов приводит к значительному улучшению усталостных свойств, повышению эксплуатационных характеристик деталей, изготовленных из них.
Наибольший эффект влияния высокого давления на структуру и механические свойства отмечается при кристаллизации сплавов в жидком состоянии. В этом случае создается мелкозернистая, равномерная структура сплава с увеличенным растворением легирующих элементов в фазовых составляющих. В результате изменяется фазовое строение сплавов, т.е. расширяется область твердого раствора на основе алюминия, сдвигается эвтектическая точка по составу и температуре, заэвтектические сплавы переходят в область эвтектических и доэвтектических.
Изменение структуры и фазового строения алюминиевых сплавов с увеличенным содержанием наиболее важного легирующего элемента - марганца - приводит к существенному повышению механических свойств различного типа алюминиевых сплавов. Закристаллизованные под высоким давлением алюминиевые сплавы превышают по механическим свойствам все приготовленные в традиционных условиях сплавы и выходят в разряд сверхпрочных.
Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 г.г. (государственный контракт №П1026 на выполнение поисковых научно-исследовательских работ для государственных нужд).

ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ *БИС*(ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНАТОВ) Zn(II) И ДИФТОРБОРАТОВ 2,2'-ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ

Антина Л.А., Ютанова С.Л., Гусева Г.Б., Антина Е.В., Березин М.Б., Вьюгин А.И.
Федеральное государственное учреждение науки Российской академии наук
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
Иваново, Россия, ул. Академическая, 1, E-mail: ala@isc-ras.ru

Биядерные двухспиральные геликаты цинка(II) с 3,3′–*бис*(дипирролилметенами) ($[Zn_2L_2]$) и дифторбораты 2,2′-дипирролилметенов (BODIPY) в последнее время привлекли особый интерес исследователей своими интенсивными хромофорными и флуоресцентными свойствами и чувствительностью квантового выхода флуоресценции к полярности среды и температуре. Эти привлекательные свойства стимулировали активные поисковые работы по применению $[Zn_2L_2]$ и BODIPY в качестве флуоресцентных меток, сенсоров, температурных датчиков, компонентов активных сред перестраиваемых лазеров. Важными критериями, определяющими пригодность флуоресцентных красителей для конкретных практических задач, являются показатели их термоустойчивости в твердой фазе. Для установления закономерностей влияния молекулярного строения и фазового состояния координационных соединений ациклических олигопирролов на их термоустойчивость нами впервые исследована термодеструкция (в атмосфере кислорода воздуха и аргона) кристаллических образцов ряда $[Zn_2L_2]$ и BODIPY.
По результатам термогравиметрических исследований установлено, что термическая устойчивость геликатов $[Zn_2L_2]$ существенно зависит от природы алкильных заместителей в анионе L^-. Понижение степени алкилирования, замена этильных заместителей на метильные группы и, особенно, наличие α-замещенных позиций в терминальных пирролах геликандов вызывают существенный рост термостабильности комплексов $[Zn_2L_2]$: с 175 до 222 ^oC в окислительной атмосфере и с 315 до 440^oC в аргоне.
Для BODIPY выявлена обратная закономерность: увеличение степени и симметрии алкильного замещения пиррольных ядер, протяженности (с C_1 до C_7) алкильных заместителей в 4,4′-положениях и их замена на бензильные группы вызывают заметный (с 185 до 254^{o}C) рост устойчивости соединений к термоокислительной деструкции. Начальный этап нагрева кристаллических образцов BODIPY сопряжен с конформационным переходом, температура которого понижается от 190 до 127^{o}C при переходе от бензилзамещенного BODIPY к алкилзамещенным аналогам и при понижении степени и симметрии алкильного замещения последних.
Важно отметить, что в термогравиметрическом эксперименте (воздушная атмосфера) при скорости нагрева кристаллических образцов ≥2.5 град/мин $[Zn_2L_2]$ и BODIPY возгоняются с сохранением молекулярной структуры при температурах, значительно ниже температуры начала их деструкции, что может быть использовано для получения тонких пленок красителей путем их сублимации.
Таким образом, алкильное замещение пиррольных циклов является весьма эффективным способом влияния на термостабильность дипирролилметеновых красителей. Совокупность интенсивных

хромофорно-флуоресцентных свойств со сравнительно хорошей термостабильностью и способностью к термической возгонке в мягких условиях расширяют направления их практического применения**.**

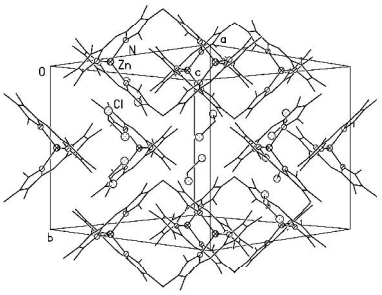
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-03-97510-р_центр_а); Программы фундаментальных исследований Президиума РАН 8-П (2012 г.).

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ УПАКОВКИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ *БИС*(ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНАТОВ) Zn(II) и Co(II) С 3,3′-*БИС*(ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОМ)

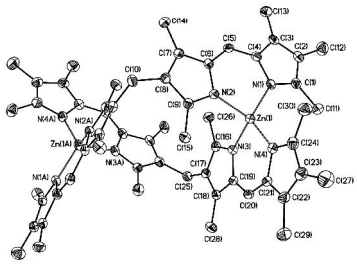
Антина Л.А., Дудина Н.А., Гусева Г.Б., Антина Е.В., Вьюгин А.И.
Федеральное государственное учреждение науки Российской академии наук
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
Иваново, Россия, ул. Академическая, 1, E-mail: ala@isc-ras.ru

Методом РСА изучены кристаллическая упаковка и особенности молекулярной структуры декаметилзамещенных 3,3′-*бис*(дипирролилметенатов) цинка(II) и кобальта(II) $[M_2L_2]$. Монокристаллы (моноклинная кристаллическая система) комплексов $[Zn_2L_2]$ и $[Co_2L_2]$ для рентгеноструктурного анализа получены медленной выкристаллизацией гексаном из насыщенного раствора соединения в хлористом метилене при комнатной температуре.

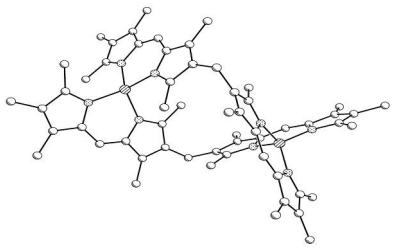
Фрагмент кристаллической упаковки и молекулярная структура геликатов в кристаллах представлены ниже.



$[Zn_2L_2]\cdot 4CH_2Cl_2$



$[Zn_2L_2]$



$[Co_2L_2]$

Кристаллы геликата цинка сформированы сольватами $[Zn_2L_2]\cdot 4CH_2Cl_2$, образованными, в основном, за счет слабых межмолекулярных взаимодействий H…H, C-H…π и C-H…Cl. В кристаллах геликата $[Co_2L_2]$ молекул растворителя не обнаружено. В молекулах $[M_2L_2]$ тетрапиррольные цепи каждого из двух лигандов находятся в спиралевидной «ridge-tile» конформации и оплетают два координационных атома металла. В каждом координационном центре атом металла координирует четыре донорных атома азота от дипирролилметеновых доменов двух лигандов с геометрией координационных узлов в виде искаженного тетраэдра, что обеспечивает трехмерную архитектуру молекулы со структурой двойной спирали. В молекулах геликатов $[M_2L_2]$ атомы металла соединены двумя –N–C–C–CH_2–C–C–N– цепочками в 16-ти членный макроцикл искаженной квадратной (алмазоподобной) формы с вершинами при двух атомах металла, двух атомах углерода –CH_2–спейсеров и ребрами пиррольных циклов, что обеспечивает C2/c -симметрию. В $[Zn_2L_2]$ расстояние между атомами Zn–Zn составляет 8.016(3) Å, между *мезо*-атомами углерода центральных спейсеров $C_{мезо}$–$C_{мезо}$ равно 7.856(3) Å. Длины связей M–N в молекулах комплексов $[Zn_2L_2]$ и $[Co_2L_2]$ укладываются в диапазон 1.973(2)–1.994(2) Å.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-03-97510-р_центр_а)

РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ СОЛЕЙ КАЛИЯ

Масимов Э.А., Аббасов Х.Ф.
Бакинский государственный университет, Институт физических проблем,
отдел физики биологических систем Баку, Азербайджан
hakimabbasov@yahoo.com

Рефракция растворов во многих случаях носит информацию о структуре и сольватации ионов присутствующих в исследуемых растворах. При оптических частотах из-за того что, диполи и ионы не успевают следить за изменениями направления электрического поля, в поляризацию среды вклад вносят в основном электроны, колеблющиеся под действием электрического поля световой волны. В данной работе использованием уравнения Лоренца-Лоренца были определены числа гидратации ионов в

разбавленных водных растворах солей калия KOH,KCL,KI,KIO_3 [1]$_3$. Были измерены концентрационные зависимости показателей преломления указанных растворов в интервале концентраций $0 \le c \le 5\%$ при температуре 20^0 С. Посредством определенных разумных предположений были определены сумма чисел гидратации ионов в водных растворах каждой соли калия отдельно. Взяв число гидратации ионов калия равным 4 [2], для чисел гидратации анионов получили следующие значения: $h_{OH^-} \approx 11.5, h_{Cl^-} \approx 15.6, h_{I^-} \approx 22.1, h_{IO_3^-} \approx 30.4$. Как видно числа гидратации анионов растут по очередности роста их радиусов: $r_{OH^-} = 140\,pm, r_{Cl^-} = 181\,pm, r_{I^-} = 216\,pm, r_{IO_3^-} = 355\,pm$. Полученные результаты объяснялись стерическими взаимодействиями между молекулами.

1. Э. А. Масимов, Х. Ф. Аббасов, *Ж. физ. Химии,* 2012, **86**, № 3, 470–472.
2. М.М. Балданов, Д.М. Балданова, С.Б. Жигитова, Б.Б. Танганов, *Доклады АН ВШ России*.-2006. Вып.2. 32-37.

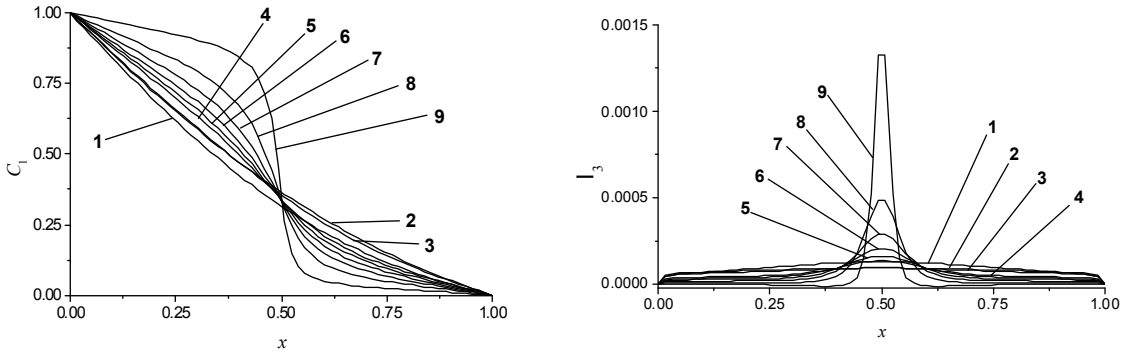
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОС В ГЕЛЕВОЙ СРЕДЕ

Мелихов И.В., Горбачевский А.Я., Николаев А.Л., Гопин А.В.
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
gopin@radio.chem.msu.ru

Кристаллизация в технологических, биологических и природных объектах определяет динамику изменения структуры, характеристики тепломассопереноса, что важно для исследований в различных областях: биологии, медицине и науках о материалах [1]. Гелевая матрица представляет собой слой среды, разделяющий растворы веществ, внутри которого осуществляется только диффузионный перенос вещества, т.е. конвекция отсутствует. У поверхности слоя концентрация определяется балансом массы в ограниченном объеме, а температура раствора поддерживается неизменной. Вследствие диффузии и гомогенной реакции между A и B в объем слоя поровый раствор становится пересыщенным по AB. В пересыщенном растворе зарождаются и растут кристаллы AB, которые изменяют пористость. Параметры нуклеации и роста определяются термодинамической активностью кристаллизующегося вещества в поровом растворе. Уравнения переноса реагентов в слое имеют вид: $\partial_t(\varepsilon C_i)=\partial_x(D_i\partial_x C_i)+\square\square_i(x,t)$, где стоки $\square_i$ определяются кинетикой реакций. Функция распределения кристаллов по размерам $\Psi(x,L,t)$ в каждой точке слоя подчиняется уравнению Фоккера-Планка: $\partial_t\Psi=-\partial_L(\Psi G)+\partial_L(p_t\partial_L(\Psi G))$.

В синергетических процессах переноса и химических реакций выделяются две стадии: 1) протекание процессов квазинезависимо; 2) существенны синергетические эффекты при взаимодействии тепломассопереноса и кинетики химических гомогенных и гетерогенных реакций в локальной области роста кристаллов.

При уменьшении значений пористости изменяется характер распределения реагентов, вплоть до локализации исходных веществ в половине слоя (кривая 9, рис. 1а). При этом характер переноса исходного компонента C_1 изменяется от классических диффузионных профилей концентрации (кривые 1-3 на рис. 1а) до S-образной формы (кривая 9 на рис. 1а). В области высокого градиента переноса интенсивность источника продукта гомогенной реакции $\square_3$ локализуется (рис. 1б, кривые 6-9), и сужается до ширины 0.2.



а) б)

Рис. 1. Концентрация реагента A (а) и функция источника для продукта (б) по координате слоя при $D_1 = D_2 = 1$, $C_1 = C_2 = 1$ и $T_1 = T_2 = 1$ для моментов времени t = 0.5 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 16 (5), 17 (6), 18 (7), 19 (8), 20 (9).

1. Kutepov A.M., Melikhov I.V., Gorbatchevski A.Ya., Churbanov A.G. *3-rd European Congress of Chemical Engineering Decema, Nurenberg*, 2001, 1-8.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПРИМЕСЕЙ НА РОСТ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГАЛЛИЯ

Федоров В.А.[1] , Потолоков Н.А.[2], Козлов С.А.[2], Гусев А.В.[3]
[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
[2]*ОАО «НИИ материалов электронной техники» г. Калуга, Россия*
[3]*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН, г. Н.Новгород, Россия*
fedorov@igic.ras.ru

Изложены результаты экспериментальных исследований по влиянию примесей олова, индия, меди, серебра и германия на устойчивость роста и морфологию поверхности растущего кристалла галлия.
Показано, что вводимые в сплавы галлия указанные примеси при начальных концентрациях 0,1 – 0,001 мас. % по-разному влияют на совершенство фронта кристаллизации галлия. Так, примеси германия и индия во всей исследуемой области концентраций не приводят к срыву монокристаллического роста галлия. В случае примеси серебра или меди наблюдается появление линейных дефектов на фронте кристаллизации при начальной концентрации 0,01 мас.%. Введение в расплав галлия олова в количестве 0,0001 мас.% уже приводит к срыву монокристаллического роста и образованию полосчатой структуры растущего монокристалла галлия.
Сравнение этой величины концентрации с расчетной величиной $c_к$ показывает, что дефекты кристалла не связаны с концентрационным переохлаждением и в основе этого явления лежит другой механизм.
На основании наблюдения характера кристаллизации галлия и известных данных по влиянию свойств примесей на совершенство структуры растущего кристалла, нами предложен механизм, объясняющий поведение олова и индия при направленной кристаллизации галлия.
Теоретически атом олова может присоединиться в следующие положения: на место вакансии; на поверхность строящегося слоя атомов или на поверхность достроенного слоя атомов; к выступу формирующегося слоя. Атом олова имеет бóльшую электроотрицательность, чем атом галлия, поэтому при образовании диполя на атоме олова будет отрицательный заряд. Вероятное присоединение диполя возможно на место вакансии или выступу достраиваемого слоя атомов галлия. В дальнейшем происходит разрушение диполя с отрывом атома галлия. Присоединение следующего атома олова будет происходить вдоль растущего слоя кристалла.
Допустимо предполагать, что в достроенном слое кристалла галлия будет некоторый линейный участок с увеличенным содержанием атомов олова. При образовании следующего слоя кристалла в этой области произойдет срыв послойного роста, так как из-за большей концентрации олова температура кристаллизации окажется ниже, достраивание слоя будет происходить после этого линейного участка.
Кристаллизация галлия в присутствии примеси индия, который имеет также коэффициент распределения меньше единицы, будет происходить по аналогичному механизму.
Взаимное влияние примесей, приводящее к образованию дефектов, по нашему мнению, является основной причиной снижения эффективности очистки в процессе направленной кристаллизации галлия.
Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Программы ОХНМ РАН ОХ5.3

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ АМИНОКИСЛОТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ

Баделин В.Г., Межевой И.Н.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
inm@isc-ras.ru

Известно, что многоатомные спирты участвуют в стабилизации природных конформаций глобулярных белков. Изучение взаимодействий между белками и полиспиртами необходимо для понимания механизмов конформационной устойчивости биополимеров в растворах. Однако довольно сложная структура белковых соединений делает затруднительным термодинамическое изучение этих взаимодействий. Поэтому довольно часто изучают взаимодействия небольших биомолекул (аминокислот, пептидов и т.д.) с компонентами раствора, которые определенным образом отражают поведение белков в смешанных растворителях.
Методом калориметрии растворения измерены интегральные энтальпии растворения $\Delta_{sol}H^m$ L-аланина (Ala), DL-аланина (DL-Ala), L-серина (Ser), L-цистеина (Cys) и L-аспарагина в смесях воды с глицерином (G-ol), этиленгликолем (EtD) и 1,2-пропиленгликолем (1,2-PrD) при концентрации органических растворителей до 0,42 м.д. Рассчитаны стандартные значения энтальпий растворения ($\Delta_{sol}H^0$) и переноса ($\Delta_{tr}H^0$) аминокислот из воды в смешанный растворитель. Показано, что $\Delta_{tr}H^0$ определяются различными

вкладами с противоположными знаками от конкурирующих в растворе взаимодействий различной природы и сольватационных процессов.
В рамках теории МакМиллана-Майера оценены энтальпийные парные коэффициенты взаимодействия h_{xy} аминокислот с сорастворителем. Они увеличиваются в ряду: G-ol < EtD < 1,2-PrD. Более высокий h_{xy} для 1,2-пропиленгликоля по сравнению с этиленгликолем связан с наличием в молекуле дополнительной метильной группы, что содействует гидрофобной гидратации. Это способствует увеличению структурной перестройке раствора при взаимодействии сольватированных молекул, увеличению эндо-эффектов и росту h_{xy}. Менее положительный h_{xy} для G-ol по сравнению с 1,2-PrD связан с замещением в молекуле 1,2-пропиленгликоля атома водорода метильной группы на полярную OH-группу, способную образовывать донорно-акцепторные связи. Обнаружено, что присутствие D-изомеров аланина в рацемической смеси создают условия для меньшей степени гидратации DL-форм аминокислоты. Значительно меньшие по абсолютной величине коэффициенты для Asn определяются наличием в нем дополнительной группы для донорно-акцепторного взаимодействия, вызывающей более резкое увеличение экзотермичности растворения.
Приведены корреляционные зависимости энтальпийных коэффициентов взаимодействия h_{xy} цвиттер-ионов аминокислот с молекулами одноатомных и многоатомных спиртов от числа OH-групп и параметров гидрофобности биомолекул.

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ТАРТРАТОВ В ГЕЛЕ

Малафеева Е.К.
ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия, zhe_1604@mail.ru

Многие вещества являются малорастворимыми и их кристаллы могут быть выращены только в геле[1].
В [2] сообщается о структурных характеристиках и о коэффициентах нелинейно-оптической восприимчивости ряда тартратов, измеренных методом порошка. Для этого не нужны крупные кристаллы. Однако желательно вырастить кристаллы размерами около 5 мм для изучения их оптической анизотропии.
Для этого было исследовано несколько способов выращивания кристаллов в гелях: выращивание в пробирках, выращивание в U — образных трубках и выращивание в трубках с 3 отводами, а также выращивание на затравке. Данные способы испытаны для выращивания кристаллов тартратов стронция в метасиликатном геле и хитозане.
Рост кристаллов происходил при комнатной температуре.
Выяснено, что кристаллы тартратов наилучшего качества получаются при молярности питающего раствора стронция 0,5М и 0,35М.
Для выращивания кристаллов тартратов стронция был придуман способ по приготовлению геля из 2 частей, между которыми помещалась затравка: готовился метасиликатный гель, после его застывания на поверхность помещалась затравка, которая впоследствии покрывалась еще одним слоем геля в разных экспериментах различной толщины.
Также был опробован метод выращивания кристаллов тартратов стронция из двух гелей: метасиликатный + хитозан на стронции азотнокислом.
В настоящее время продолжаются опыты по усовершенствованию методики выращивания с целью получения кристаллов наивысшего качества.

1 Г. Гениш. *Выращивание кристаллов в гелях*.-М.: Мир, 1973.- 15-21.
2 M.L. Labutina, M.O. Marychev, V.N. Portnov, N.V.Somov, E.V. Chuprunov//*Crystallography Reports*, 2011, Vol. 56, No. 1, pp. 72-74.

СТРУКТУРА АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ $Al_{83}Ni_{10}La_7$ и $Al_{83.5}Ni_{9.5}Si_{1.4}La_{5.6}$

Алейникова К.Б., Змейкин А.А., Зинченко Е.Н., Ильинова Т.Н., Иевлев В.М.
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
xenale@mail.ru

Цель данной работы – проведение сравнительного анализа атомной структуры двух аморфных металлических сплавов (АМС) близкого состава, в один из которых добавлен кремний.
Образцы для исследования были получены в ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова. Получение экспериментальных кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей и обработку экспериментальных данных проводили в соответствии с [1, 2].

Экспериментальные функции радиального распределения атомов (ФРРА) с областью упорядочения ~ 1 нм, полученные от этих сплавов, анализировали с помощью фрагментарной модели [1, 2]. В основе этого способа моделирования лежит представление о том, что аморфное вещество представляет собой мозаику из фрагментов структур тех кристаллических фаз, образование которых возможно при данном элементном составе. В нашем случае фрагментом структуры является вся элементарная ячейка кристаллического зародыша. Для построения модельной ФРРА кристаллического зародыша используют все межатомные расстояния кристалла-аналога от минимального до 1.5 нм. При расчете парных функций верхний предел интегрирования по дифракционному вектору S берут тот же, что и в эксперименте. Для удобства сравнения экспериментальных и модельных ФРРА их приводят к одному атому и к одной плотности (в нашем случае к ρ_x алюминия). Модельная ФРРА содержит 10-15 максимумов в промежутке от нуля до 15 Å, которые отвечают наиболее вероятным межатомным расстояниям, и однозначно характеризуют структуру данного кристаллического зародыша. Совпадение положений максимумов экспериментальной и модельной ФРРА во всей области упорядочения позволяет утверждать, что в аморфном материале содержатся кристаллические зародыши той фазы, по структурным данным которой была построена модель. Это позволяет идентифицировать кристалл в зародышевом (нанодисперсном) состоянии.

Анализ показал, что в сплаве, не содержащем кремний, находятся зародыши кристаллов Al, $AlNi_3$ и Al_3La. Кристаллические зародыши Al_3La имеют размеры не более 7 Å. На кривой интенсивности этого сплава наряду с аморфной фазой присутствовали три четких дебаевских линии, которые с большой вероятностью можно было отнести к соединению Al_4La. Дифракция от сплава $Al_{83.5}Ni_{9.5}Si_{1.4}La_{5.6}$ не содержала дебаевских линий и соответствовала дифракции от аморфной фазы. Согласно нашим данным, в этом сплаве находятся зародыши кристаллов Al, $AlNi_3$, преимущественно тетрагональной формы, и Al_3La с размерами не менее 1 нм.

Таким образом, добавление кремния приводит к полной аморфизации сплава, увеличению размеров нанокристаллитов Al_3La, и появлению зародышей преимущественно тетрагональной фазы $AlNi_3$.

Авторы выражают глубокую благодарность сотруднику ИМЕТ им. Байкова О.К. Белоусову за предоставление образцов для исследования.

1. К.Б. Алейникова, А.А. Змейкин, Е.Н. Зинченко, В.М. Иевлев. *Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании. Тезисы докладов*, Иваново, 2010, 40.
2. К.Б. Алейникова, Е.Н. Зинченко. *ЖСХ. ПРИЛОЖЕНИЕ*, 2009, **50**, S100-S106.

УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОСАДКА, ПОЛУЧАЕМОГО В ПРОЦЕССЕ РАССОЛООЧИСТКИ В ПРОИЗВОДСТВЕ КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ

Косвинцев О.К., Нисина О.Е., Носкова Ю.В., Лановецкий С.В.
Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
Пермь, Россия, Комсомольский пр. 29, Kosvintsev.oleg@yandex.ru

Раствор хлорида натрия, применяемый в качестве основного сырья в производстве кальцинированной соды, кроме основного вещества хлорида натрия, содержит примеси кальциевых и магниевых солей, которые при поглощении аммиака и диоксида углерода дают трудно растворимые соединения, что приводит к забиванию аппаратуры, трубопроводов и загрязнению готового продукта – соды. Поэтому перед поступлением в производство рассол подвергается очистке от этих солей известково-содовым способом по одностадийной схеме: рассол одновременно очищается от солей кальция и магния. Для очистки рассола от кальциевых и магниевых солей готовят реактив путем смешения содового раствора и известкового молока.

С целью интенсификации процесса рассолоочистки провели исследования влияния параметров процесса на размер образующихся кристаллов. При этом было получено несоответствие, заключающееся в более высокой скорости осаждения частиц меньшего размера по сравнению с более крупными частицами. Установлено, что при получении осадка без перемешивания использование затравки вызывает уменьшение размера кристаллов, но одновременно с этим общая скорость осаждения таких частиц больше, чем без затравки. Вместе с тем, при использовании перемешивания во время формирования кристаллов наблюдается прямая зависимость скорости осаждения от размеров кристаллов.

Выдвинули предположение, что это несоответствие обусловлено методом анализа размеров частиц получаемого осадка. Для определения размеров частиц использовался лазерный анализатор Microsizer-201. Пробу исследуемого осадка в виде суспензии помещали в блок подготовки проб (БПП) анализатора. В БПП с помощью мешалки осадок равномерно распределяется по объёму пробы и с помощью ультразвука дробятся агломераты частиц. Подготовленная проба поступает непосредственно в

анализатор, где происходит измерение размера частиц. С помощью фотомикроскопического анализа установлено, что при проведении осаждения без введения затравки получаемый осадок представляет собой множество отдельных частиц.

При введении затравки наблюдается образование агломератов частиц осадка. Причем образование агломератов не зависит от перемешивания суспензии. Наличие агломератов в обоих случаях приводит к повышению скорости осаждения. При введении затравки с перемешиванием осадок представлен более крупными агломератами частиц, чем в случае без перемешивания. Этим можно объяснить увеличение скорости осаждения при предварительном перемешивании.

Таким образом, был выявлен механизм образования осадка солей кальция и магния в процессе рассолоочистки в производстве кальцинированной соды. Как с применением перемешивания, так и без него, в рассоле происходит образование отдельных монокристаллов. Но простое внесение затравки вызывает сцепление небольших кристаллов и образование из них крупных агломератов. Скорость осаждения этих агломератов значительно выше скорости отдельных монокристаллов. Однако, размеры отдельных кристаллов, составляющих агломераты, меньше размеров монокристаллов, полученных без ввода затравки. Т.е. ввод затравки уменьшает размеры монокристаллов, которые обладают большей способностью к агломерации.

РАСЧЕТ НЕКОТОРЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН ДЛЯ СИСТЕМЫ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ Na_2CO_3*10H_2O-Na_2SO_4*10H_2O

Александров В.Д., Соболев А.Ю.
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка, Украина
trashover@ukr.net

В данной работе были проведены исследования тепловых эффектов в системе карбонат натрия десятиводный (КН-10) – сульфат натрия десятиводный (СН-10). Данная система, ранее не исследованная, имеет диаграмму состояния (полученную методами ЦТА и ДТА) несколько необычного вида (рис.1, верхняя часть). Рассчитанные по полученным данным активности имеют локальный максимум в точке 55% КН-10 – 45% СН-10. Эти данные коррелируют с рассчитанной в работе [1] эвтектикой. Вычисления активностей произведены по формуле:

$$\ln(a_i) = \frac{\Delta H_i}{R}\left(\frac{1}{T_L^i} - \frac{1}{T_{min}^i}\right),$$

где a_i – активность КН-10 в СН-10при концентрации КН-10 x_i, ΔH_i – мольная энтальпия плавления смеси, R – универсальная газовая постоянная, T_L^i – температура ликвидус смеси, T_{min}^i – минимальная температура перед началом неравновесно-взрывной кристаллизации.

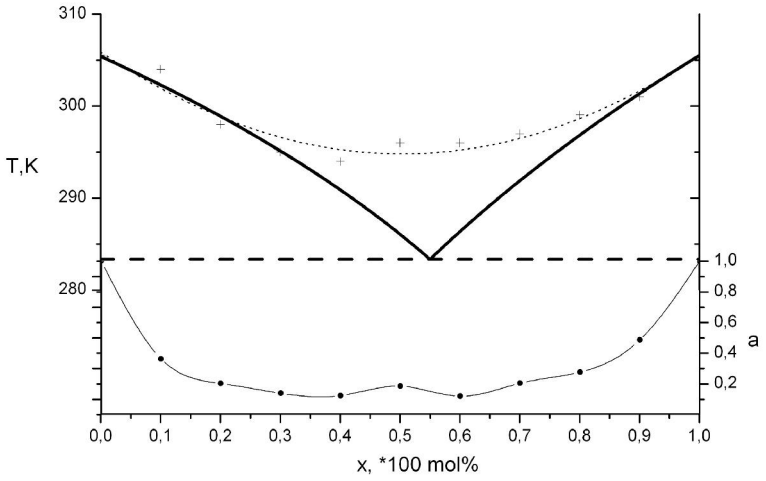


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Na_2CO_3*10H_2O-Na_2SO_4*10H_2O и активность компонента КН-10 в зависимости от молярной концентрации КН-10.

1. Тепловые эффекты при плавлении и кристаллизации в системе карбонат натрия десятиводный – сульфат натрия десятиводный, полученные методом ДТА.*Наукові праці ДонНТУ.Серія: Хімія і хімічна технологія,* 2012, 19(199), 45-48.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В СРЕДЕ ДИАНОВОГО ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА

Рожкова Е.П.[2], Венедиктов Е.А.[1,2]
[1]*Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
razumovskaja@list.ru

Наночастицы металлов обладают широким спектром уникальных физико-химических свойств, представляющих интерес для многих областей науки, техники, химической технологии и медицины.
Одним из способов получения наночастиц Ag является реакция химического восстановления его ионов. В качестве восстановителей используются природные и синтетические соединения.
В работе показано, что коллоидное Ag может быть получено при нагревании эпоксидного олигомера в присутствии $AgNO_3$. Формирование частиц Ag сопровождается появлением в спектре поглощения смолы полосы с максимумом при 421 нм, обусловленной коллективными колебаниями поверхностных электронов проводимости сферических наночастиц металла в поле световой волны. Исследовано распределение частиц Ag по размерам. Установлено, что в растворе доминируют частицы металла со средним гидродинамическим радиусом 16 нм.
Обсуждается кинетика и механизм образования наночастиц Ag.

РАСТВОРЫ КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТОВ Et_4NBF_4 В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТЕ КАК ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Чекунова М.Д.[1], Тюнина Е.Ю.[2], Афанасьев В.Н.[2]
[1]*ФГБОУВПО «Ивановский государственный архитектурно-строительный университет», Иваново, Россия, marchekunova@mail.ru*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А.Крестова РАН, Иваново, Россия, tey@isc-ras.ru*

В последние годы в качестве устройств для хранения электрической энергии используют суперконденсаторы, которые характеризуются большим количеством зарядно-разрядных циклов, высокой удельной емкостью, низкой токсичностью материалов, длительностью и надежностью сохранности заряда, высокой скоростью зарядки по сравнению с традиционными химическими источниками тока. Цель данной работы заключалась в исследовании процесса переноса заряда для системы Et_4NBF_4 - пропиленкарбонат, перспективной для использования в суперконденсаторах. Синтез и очистка соли, подготовка растворителя, приготовление растворов осуществлялось согласно методике изложенной в [1].
Электропроводность исследуемых растворов электролитов измеряли на установке, включающей автоматический цифровой мост переменного тока Р-5083, и используя герметичную стеклянную ячейку с двумя электродами из гладкой платины. Измерения сопротивления растворов проводили на пяти различных частотах в интервале 1-10 кГц с последующей экстраполяцией на бесконечную частоту. Для поддержания стабильности температуры с точностью лучше, чем 0.005 К применяли метод двойного термостатирования. Относительная погрешность определения электропроводности составляла 0.1%.
Эффекты ион-ионного взаимодействия проявляются на концентрационной зависимости молярной электропроводности. В растворах Et_4NBF_4 в ПК молярная электропроводность уменьшается с ростом концентрации. При повышении содержания электролита в системе и, следовательно, уменьшении расстояния между ионами, заряженные ионы стремятся переустроиться в регулярную решетку таким образом, чтобы минимизировать электростатическую энергию. По-видимому, растворы Et_4NBF_4 в ПК при концентрациях, близких к насыщению, можно рассматривать в первом приближении как электролитные «расплавы», строение которых определяется ионной квазикристаллической решеткой, искаженной в результате взаимодействия ионов с молекулами растворителя и в узлах которой находятся сольватированные ионы, согласно модели, предложенной Гошем [2]. Об этом свидетельствует линейный характер концентрационной зависимости молярной электропроводности в координатах λ-$C^{1/3}$ ($r_{корр}$=0.979). Причем даже при тепловом движении, разрушающем решеточную организацию, около иона существует окружение из нескольких ионов, подобное квазикристаллическому. Линейная зависимость λ=f($C^{1/3}$) означает, что расстояние между ионами в квазикристаллической решетке раствора электролита можно считать обратно пропорциональным величине $C^{1/3}$ [моль/дм^3]$^{1/3}$. Найденная зависимость может быть использована для прогнозирования электропроводности в электролитных растворах, применяемых на практике.

1. Tyunina E. Yu. , Afanasiev V. N., Chekunova M. D. *J. Chem. Eng. Data*, 2011, **56**, 3222.
2. Chagnes A., Carre B., Willman P., Lemordant D. *Electrochim. Acta*, 2001, **46**, 1783.

ПЛАВЛЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В СЛАБЫХ ТЕНЗОИМПУЛЬСНЫХ ПОЛЯХ

Пузенко В.Г., Заремба В.И.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия, vpuzenko@technolog.edu.ru

Единичные опыты по воздействию слабых тензоимпульсов на процесс плавления показали весьма неожиданные результаты: платиновая проволока растворяется в расплаве свинца при температуре его плавления, поликристаллический кремний – в плавящемся алюминии. Эти эффекты подвигли нас на систематическое исследование процессов плавления поликристаллических веществ в слабых тензоимпульсных полях в заведомо удаленных от равновесия условиях.

Неравновесность плавления льда, температура которого была -14ºС, обеспечивалась помещением его в несравнимо большой водяной термостат с температурой 50ºС. Контроль температуры в центре 50 – граммового поликристаллического ледяного цилиндра (в тонкостенной алюминиевой герметичной оболочке) осуществлялся термопарой до достижения 25ºС. По выборке 8 измерений времени достижения этой температуры составила (760±20)с. Таким же образом осуществлялось плавление льда при слабом тензоимпульсном воздействии в интервале частот 0,25-8 МГц. Начиная с частоты 3 МГц время плавления увеличилось на 60с. По достижении температуры 25ºС кювета вынималась из термостата и открывалась. На капсуле термопары во всех опытах оставался нерастаявший лед, но в опытах при высоких частотах его было меньше: 2г вместо 4г при контрольных и опытах при низких частотах.

Подобным же образом исследовали процесс плавления 2,2-диперидина ($t_{пл.}$=69-71 ºС) и нафталина ($t_{пл.}$=81,3ºС). 18 см^3 монолитных поликристаллов этих веществ помещались в стеклянные пробирки, в центр которой заплавлялась термопара. Пробирка с веществом при 20ºС помещалась в кипящую водяную баню, непрерывно измерялось изменение температуры в пробирке и фиксировалось время достижения термопарой температуры 90ºС. По выборке 8 измерений время достижения этой температуры для 2,2-диперидина составляло (330±15)с. При частотах 5-8 МГц наблюдалось увеличение времени плавления на 30с.

Для нафталина в диапазоне 1-8 МГц наоборот наблюдалось сокращение времени плавления на 20с при контрольном плавлении из 9 независимых опытов (240±5)с.

Наблюдаемые эффекты обсуждаются с позиций теории ФАРР, т.е. внешней синхронизации самоорганизующихся диссипативных структур в реакционной зоне плавления с привлечением структурных термохимических характеристик рассмотренных систем[1].

1 А.А. Колесников, В.И. Заремба. *Альтернативная энергетика и экология*, 2010, **10**, 172-178.

О ВЛИЯНИИ МИКРОПРИМЕСЕЙ В ПРИРОДНОМ ДИОКСИДЕ КРЕМНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЕГО ТРИГОНАЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ В ГЕКСАГОНАЛЬНУЮ

Вассерман Д.В.[1], Лыгина Т.З.[1], Михайлов О.В.[2]
[1]*Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудных полезных ископаемых, Казань, Россия*
[2]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*
vdv@hotbox.ru

Методами термогравиметрии изучено влияние различных микропримесей неорганического происхождения на изменение температуры перекристаллизации природного диоксида кремния (кварца) $T_{\alpha-\beta}$, сопровождаемой изменением внешней формы его кристаллов с тригональной сингонии (α-SiO_2) на гексагональную (β-SiO_2). В чистом диоксиде кремния перекристаллизация α-SiO_2 в β-SiO_2 согласно данным [1,2] происходит при температуре 575^{o}С с энтальпией ΔH_{298}^0 = 0,41 кДж/моль, характерной для фазовых переходов второго рода. Имеются, однако, отдельные наблюдения, что наличие ряда инородных примесей в диоксиде кремния способно привести к смещению температуры указанной перекристаллизации в область более высоких значений. В связи с этим целью настоящего исследования было выяснить, имеет ли место подобный феномен вообще и в случае его наличия – выявление возможной взаимосвязи между изменением температуры перекристаллизации диоксида кремния из тригональной модификации в гексагональную, природой и массовой долей примесей, содержащих различные химические соединения элементов-металлов. Общая доля примесей в исследованных образцах в среднем составляла около 1% (масс.). Для контроля химического состава использовался метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (MS-ICP). Обнаружено, что для всех исследованных нами образцов кварца на кривых ТГ и ДСК в температурном интервале 580–583ºС

действительно регистрируется вышеуказанный эндотермический эффект перекристаллизации из α-SiO_2 в β-SiO_2, а значения $T_{\alpha-\beta}$ зависят от природы и количества содержащихся в кварце инородных веществ и в основном находятся в диапазоне значений (581.0 – 582.0) ºС, что существенно больше значения $T_{\alpha-\beta}$ для чистого диоксида кремния и этот диапазон температур не связан ни с погрешностью прибора, ни с погрешностью измерения. В среднестатистическом отношении с ростом как общего содержания «примесных» химических элементов, так и содержания каждого из них в отдельности возрастает и значение $T_{\alpha-\beta}$. Высказано мнение, что вышеуказанная разность температур может служить достаточно хорошим критериальным признаком как качественной, так и количественной оценки степени чистоты природного диоксида кремния.

1. Л. Юнг. *Высокочистый природный кварц*. Quartz Technology, Inc., Liberty Corner, New Jersey, 1992.
2. Р. Айлер. Химия кремнезема. Пер. с англ. М.: Мир, 1982. Ч. 1. 416 с.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СМЕСЕЙ В СИСТЕМЕ БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА – НАФТАЛИН

Постников В.А.[1], Щебетовская Н.В.[1], Мозгунова Т.В.[1], Горбань С.В.[2]
[1]*Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка, Украина;*
[2]*Донецкий университет экономики и торговли им. М. Туган-Барановского, Донецк, Украина*
postva@yandex.ru

Методами термического анализа (ЦТА, ДТА) и оптической микроскопии исследована кинетика кристаллизации смесей в системе бензойная кислота (БК) – нафталин (Н). Исследовались составы $БК_{1-x}Н_x$ с шагом по х в 10%вес. Массы образцов выбирались в пределах 0.15÷0.25 г. Нагревание и охлаждение производилось со скоростью 2.8÷3.2 К/мин. Определены переохлаждения растворов относительно линий ликвидус и солидус. Данные о переохлаждениях в виде спинодалей нанесены на диаграмму состояния. Установлено, что перегрев жидкой фазы выше температуры ликвидуса T_L влияет на величины переохлаждений относительно ликвидуса ΔT_L^- и солидуса ΔT_e^-. Кроме того, между величинами ΔT_L^- и ΔT_e^- обнаружена корреляция (см. рис.). На основании данных ДТА для исследуемых составов определены величины тепловых эффектов плавления ΔH_L.

Анализ фазовых равновесий в системе БК-Н показал, что модель регулярных растворов достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными, а модель идеальных растворов дает неудовлетворительное соответствие. Используя опытные данные по T_L и ΔH_L, предложен способ определения активностей компонент в растворе.

Полученные выражения для разности свободной энергии Гиббса твердой и жидкой фаз применяются для анализа параметров зародышеобразования смесей. Предлагается однозародышевый механизм кристаллизации, суть которого заключается в следующем: при появлении первого устойчивого зародыша в переохлажденной среде состояние системы катастрофически изменяется в сторону равновесия. Основанием для данного механизма служат множественные данные по изучению поведения прозрачных метастабильных сред, свидетельствующие о начале кристаллизации из единого центра.

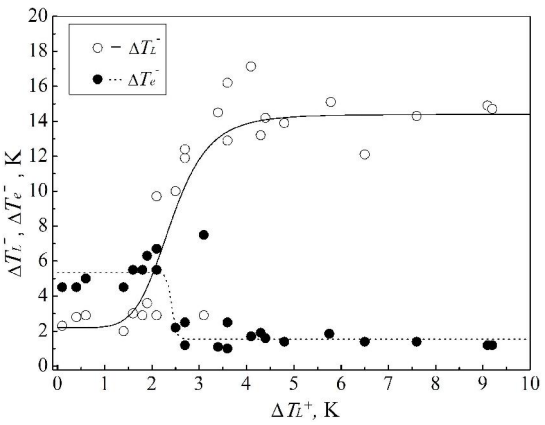


Рис. Влияние перегрева расплава ΔT_L^+ выше температуры ликвидуса на переохлаждения ΔT_L^- и ΔT_e^- относительно T_L и температуры эвтектики T_e соответственно (состав $БК_{0.2}Н_{0.8}$).

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПЛАВА ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ KCl-$CdCl_2$ МЕТОДАМИ ТЕРМОГРАФИИ И РЕНТГЕНОФАЗНОГО АНАЛИЗА

Григорян С.К., Адамян Р.Х., Григорян Г.С.
Ереванский государственный университет, Ереван, 0025, ул. А. Манукяна, 1
anorgkim@ysu.am

Известно, что при гидрометаллургических и гальванических процессах получаются отходы смесей KCl и $CdCl_2$, которые проявляют вредные влияния на окружающую среду. Из-за этого возникла необходимость связать эти вещества каким-либо способом, превращая их в полезные соединения. Для достижения этой цели использовали методы физикохимического анализа, исследуя систему KCl-$CdCl_2$, с получением конгруиентных и эвтектических твердых устойчивых веществ. Ранее, при физикохимическом аналогичных бинарных систем другими авторами [1,2], получены несколько противоречивые данные.
Нами проведено физикохимическое исследование бинарной системы KCl и $CdCl_2$ методами термографии и рентгенофазного анализа. По данным термографического анализа в интервале температур 575-775^oC (где 575^oC температура плавления $CdCl_2$, а 775^oC - KCl) составлена диаграмма расплава KCl-$CdCl_2$ в пределах состава компонентов от 100 моль % $CdCl_2$ до 100 моль % KCl. Кривые охлаждения и нагревания сняты на дериватографе марки Q-1500D, используя платин-платинородиумовые термопары, а в качестве инертного вещества - расплавленный оксид алюминия. Масса проб смесей системы составляла 2±0.01г, скорость охлаждения и нагревания 10^oC. По полученным термограммам определены температуры фазовых превращений, а также области получившихся фаз. На диаграмме расплава образовались пять кристаллическсих полей с двумя эвтектическими точками. В системе плавкости KCl-$CdCl_2$ образуется одно конгруиентно плавящее вещество - химически устойчивое твердое соединение состава KCl·$CdCl_2$ ($KCdCl_3$). Методом рентгенофазного анализа установлено, что конгруиентно плавующее устойчивое химическое соединение кристаллизуется орторомбически, со следующими параметрами элементарной ячейки: a=8.785Å, в=14.584Å, c=3.997 Å. Отметим, что $CdCl_2$ кристаллизуется ромбоэдрически, а KCl – кубически. При 500^oC и 550^oC происходит совместная кристаллизация твердых растворов - $CdCl_2$ и KCl·$CdCl_2$, а также KCl и KCl·$CdCl_2$ с образованием эвтектики $CdCl_2$+KCl·$CdCl_2$ и KCl+KCl·$CdCl_2$. Надо отметить, что получившееся конгруиентное устойчивое химическое соединение KCl·$CdCl_2$ состава 1:1, можно использовать в оптических целях.

1. Бухалова Г.А., Бергман А.Г. ЖОХ, Т.21, 1959.
2. Clarc R.P. Thermochimia Acta, v.12, №3, 1975.

ВЛИЯНИЕ ВОДНОГО РАСТВОРА АММИАКА НА ФОРМУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

Маланова Н.В., Косинцев В.И., Сечин А.И.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
malanova.nat@yandex.ru

При содержании в воде солей кальция и магния, обуславливающих жесткость воды выше норматива (7 ^{0}Ж), требуется умягчение [1]. В основе реагентного умягчения воды лежит обработка ее веществами, которые связывают находящиеся в воде ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} практически нерастворимые соединения. Основным, практически нерастворимым, продуктом является карбонат кальция, который существует в трех минеральных формах: кальцита, арагонита и ватерита [2].
Кристаллы в форме арагонита обладают более низкими значениями свободной поверхностной энергии в сравнении с кальцитом. Поэтому у кристаллов арагонита ниже адгезия к материалу теплообменной поверхности, ниже когезия отдельных кристаллов друг к другу, что приводит к снижению накипеобразующей способности карбоната кальция [3]. Кроме того, арагонит обладает высокой удельной поверхностью, что позволяет использовать его в качестве сорбента и применять в медицинской и парфюмерной промышленностях. Поэтому получение арагонитовой модификации карбоната кальция является актуальной задачей.
Анализ литературных данных показывает, что при определенных изменениях структуры водного раствора удается вызвать кристаллизацию карбоната кальция в форме арагонита. Поэтому целью работы было исследование влияние водного аммиака на кристаллическую фазу карбоната кальция, образующегося из водных растворов.
В качестве объекта исследования были использованы модельный раствор с содержанием катионов кальция и гидрокарбонат – ионов, соответствующим их концентрациям в подземных водах, и

водопроводная вода г. Томска общей жесткостью 5,60 – 6,00 ^{0}Ж. В качестве реагента-осадителя использовали водный раствор (25 % мас.)
Оценка результатов с целью изучения изменений структурообразования карбоната кальция осуществлялась с помощью рентгенофазового анализа и дифференциально-термического анализа.
Исходя из проведенных исследований можно сделать следующие выводы:
1 Введение в водные растворы аммиачной воды для извлечения катионов $Ca^{2+,}$ способствует формированию различных кристаллических модификаций $CaCO_3$;
2 Образцы, полученные из модельного раствора, состоят из трех кристаллографических модификаций $CaCO_3$: арагонит, кальцита и ватерита, в то время как образцы, полученные при обработке водопроводной воды, представлены двумя фазами: кальцита и арагонита.
3 В настоящее время проводятся эксперименты по микропузырьковой обработке воды с использованием водного раствора аммиака. Полученные данные позволят сделать управляемым процесс подготовки воды, результатом которого будет получение карбоната кальция в форме, исключающей его отложение на теплообменных поверхностях.

1 СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.
2 Горшков В.С. Владимир Сергеевич. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высшая школа, 1981. –334 с.
3 Присяжнюк В.А. *Сантехника, отопление, кондиционирование*,2003,**10**, 26-30.

ENTHALPY CHARACTERISTICS OF CRYSTAL AMINO ACIDS. L-PHENYLALANINE IN A (WATER+AMIDE) MIXTURES AT 298.15K

Smirnov V.I., Badelin V.G.
G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia.
vis@isc-ras.ru

The mixtures of aliphatic amides and water are the object of many scientific researches. They are frequently used for studying the interrelation between the solubility of medicines and the dielectric penetrability of mixed solvents, influence of the structure of solvent on the solvation of the third component. Furthermore, amides can serve as the model substances in studying the properties of peptides in the aqueous solutions, because their molecule contains the functional group (-CONH), which is a fragment of protein systems. The purpose of our research consists in studying thermodynamics of dissolution and solvation processes of crystal amino acids and peptides in the multicomponent systems. In the present paper, we investigated the processes of L-phenylalanine interaction with amides of different degree of N-substitution (by formamide, N-methylformamide, N, N-dimethylformamide and N,N –dimethylacetamide) in aqueous solutions at 298,15 K calorimetrically. The experimental results have been used to calculate the enthalpies of transfer of *L*-phenylalanine from water to these solutions and the enthalpy coefficients of pair-wise interactions (h_{xy}) between *L*-phenylalanine and amide molecules in water, according to the McMillan-Mayer's model. The coefficients have been found to be positive and increasing in the formamide < N-methylformamide < N,N-dimethylformamide < N,N–dimethylacetamide series. Relative analysis of thermodynamic characteristics of *L*-phenylalanine dissolution with similar characteristics of glycine, *L*-alanine, *L*-threonine, *L*-methionine and *L*-valine in the studied water+amide mixtures were carried out. It is shown, that the enthalpic characteristics of *L*-phenylalanine depends on composition of mixed solvent, and from amide structure. The obtained values of enthalpic coefficients of pairwise interaction between the molecules of *L*-phenylalanine and the amide molecules well correlate with the values of enthalpic coefficients of pairwise interaction between the molecules of H_2O and the amide molecules. It means that the strengthening the pairwise interaction between amide with H_2O molecules in the mixtures leads to increasing the endothermic contribution to h_{xy} of *L*-phenylalanine − H_2O interactions. It is shown, that the nature of the functional group is an important factor in determining the strength and cooperativity of hydrophobic or hydrophilic interactions between amino acid and amide molecules. The endothermic contribution to h_{xy} of the aromatic ring of *L*-phenylalanine more than the endothermic contribution of the hydrophobic side-chain of the aliphatic *L*-amino acids in the series: Gly <Ala<Thr<Val<Phe.
The received findings of investigation give the ability to understand, how the energy of interactions of crystal amino acids containing the aromatic ring with molecules of different amides depends on the composition of the water-amide mixtures.
This work is executed at financial support by the Russian Foundation for Basic Researches (Grant № 11-03-00013-a).

ENTHALPY CHARACTERISTICS OF CRYSTAL PEPTIDES. β-ALANYL-β-ALANINE IN A (WATER+AMIDE) SOLUTIONS AT 298.15K

Smirnov V.I., Badelin V.G.
G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia.
vis@isc-ras.ru

To date, a large number of studies have been focused on the thermochemistry of the solution of crystal amino acids and peptides in aqueous solutions. At the same time, much less research has been devoted to determining the enthalpies of the solution of amino acids and peptides in water-organic media and in close limits of concentration of organic components. Although it is known that organic solvents are used in the synthesis of organic substances, in the fields of medicine, pharmacology and biopolymer chemistry. As a continuation of our previous thermochemical investigations of the processes of dissolution of bAlabAla in aqueous alcohols, we report here a similar study of bAlabAla in an aqueous solution of formamide (FA), *N*-methylformamide (MFA), *N*, *N*-dimethylformamide (DMF) and *N*, *N*-dimethylacetamide (DMA) with content of amide in the studied mixtures up to 0.35 mole fractions and at temperature 298.15K. From the determined standard dissolution enthalpies $\Delta_{sol}H^{\circ}$ of bAlabAla in aqueous amide solutions the enthalpy coefficients of pairwise interactions, h_{xy}, and the enthalpies of transfer, $\Delta_{tr}H^{\circ}$ were calculated and analyzed. Amides were chosen as a co-solvent, as they have also many structural similarities to proteins. One should note that this is the first thermochemical investigation of bAlabAla dissolution in the aqueous solutions of amides. We have ascertained that the thermodynamic characteristics of dissolution of bAlabAla depend mainly on the structure properties of amide molecules. The values of $\Delta_{tr}H^{\circ}$ for bAlabAla are exothermic in all studied concentration range of FA for H_2O+FA mixture and substantially different from similar dependences for bAlabAla in H_2O + (*N*-) and H_2O + *N*, *N*-substituted amide systems. In the case of H_2O+MFA, H_2O+DMF and H_2O+DMA mixtures the values of $\Delta_{tr}H^{\circ}$ for bAlabAla are endothermic and are increased (in size) with the increase of *N*-substituted amide concentration up to $x_2 \approx 0.1 \div 0.15$. The angles of slopes of the $\Delta_{tr}H^{\circ} = f(x_2)$ dependences in this range are increased in the series: MFA<DMF<DMA. It follows that in this series of amides their hydrophobic properties increase in the same order. The values of h_{xy} show that the endothermicity of interparticle interaction between bAlabAla and amides increases in the FA < MFA < DMF < DMA series. Such sequence can be connected both with increasing hydrophobicity of amides and with the increasing energy of intermolecular interactions between components of studied mixtures. It is established that the obtained values of enthalpic coefficients of pair-wise interaction between molecules of bAlabAla and amide molecules correlate well with the values of enthalpic coefficients of pair-wise interaction between the molecules of H_2O and amide molecules. It means that the strengthening of the pair-wise interaction between amide with H_2O molecules in the mixtures leads to increasing the endothermic contribution to h_{xy} of bAlabAla − H_2O interactions. The contribution to intermolecular interaction of bAlabAla with amide molecules of a hydrophobic side-chain of alanyldipeptides increases in the series: bAlabAla <AlaGly<AlaAla<AlaVal.

РАСЧЕТ И АНАЛИЗ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Александров В.Д., Щебетовская Н.В.
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка, Украина
nvs_phyz@mail.ru

В работе по термограммам, полученным методом циклического термического анализа, для бензола, дифенила и нафталина вычислен целый спектр кинетических параметров кристаллизации: скорость охлаждения, общее время кристаллизации, скорость массовой кристаллизации при равновесной кристаллизации, инкубационный период зародышеобразования при неравновесной кристаллизации, доля η зародышей во всем объеме образца за время инкубационного периода зародышеобразования, время коагуляции зародышей при неравновесной кристаллизации, первичная доля α затвердевшей массы образца за время взрывной кристаллизации, степень переохлаждения – ΔT^{-}, критический размер зародыша, средняя скорость зародышеобразования на единицу объема – $I = \frac{1}{V}\frac{dN}{dt}$, константа кристаллизации – Z, параметр Аврами – n. На примере дифенила массой 2 $г$, нагреваемого и охлаждаемого со скоростью ~0.09 K/c видна существенная разница в параметрах при равновесной и неравновесной кристаллизации. Так, если общее время (175 с) при квазиравновесной кристаллизации

было равно времени плавления, то при неравновесной кристаллизации общее время (211 с) больше времени плавления и времени равновесной кристаллизации. Это указывает на существенную роль в зародышеобразовании метастабильной области в интервале переохлаждений ΔT^{-}=1÷10 К за инкубационный период (160 с). Кроме того, меняются величины критических размеров зародышей. По ДТА- граммам проанализирована динамика изменения степени кристалличности η при квазиравновесной кристаллизации по формуле $\eta = \frac{m_x}{m} = 1 - \exp\left[-Zt^n\right]$ и при неравновесно-взрывной по формуле $\eta = 1 - \alpha - \exp\left[-Z\left(t-\tau_1\right)^n\right]$, а также рассчитаны константы кристаллизации Z_1, Z_2 и показатели Аврами n_1 и n_2 для обоих видов кристаллизации (табл.).

№	вещество	T_L, К	‹ΔT^{-}›	$Z_1^{КРК}$	$n_1^{КРК}$	$Z_2^{НРВК}$	$n_2^{НРВК}$
1	C_6H_6	278.6	9.8	$1.4\cdot10^{-4}$	1.4	$12.5\cdot10^{-4}$	1.1
2	$C_{10}H_8$	353.5	12.2	$6.7\cdot10^{-5}$	1.6	$8.0\cdot10^{-4}$	0.9
3	$C_{12}H_{10}$	343.5	12.0	$2.8\cdot10^{-5}$	2.0	$8.5\cdot10^{-4}$	1.4

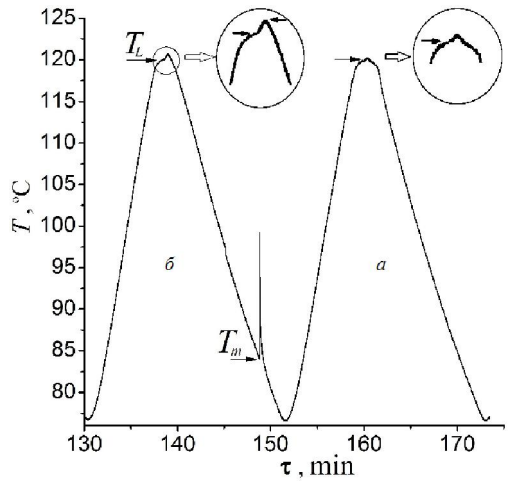
Для всех углеводородов при изменении вида кристаллизации от равновесной к неравновесной увеличивается величина константы кристаллизации Z и уменьшается показатель Аврами n. Как известно, параметр Аврами характеризует геометрию кристаллитов. Полученные результаты трактуются с точки зрения кластерно-коагуляционной модели кристаллизации, молекулярного и кристаллического строения бензола, дифенила и нафталина.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Постников В.А., Мозгунова Т.В., Щебетовская Н.В.
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка, Украина
nvs_phyz@mail.ru

Учитывая, что величина переохлаждения есть основа для теоретических расчетов различных термодинамических и кинетических параметров кристаллизации, а от того или иного типа кристаллизации зависит структура и свойства твердой фазы, в работе методами термического анализа установлены закономерности кристаллизации бензойной кислоты.

Для исследований использовали дополнительно очищенную бензойную кислоту (БК) марки «Ч». Массы образцов составляли от 2.5 мг до 5 г, средняя скорость нагрева-охлаждения 5 К/мин. Исследования проводили методом циклического термического анализа (ЦТА) в интервале температур от 80 до 135°С, в который попадает температура плавления $T_L = 122^{\circ}C$. Запись температурных данных осуществлялась с помощью цифрового двухканального термометра UNI-t UT 325 через интерфейс RS-232 на ПК.



Установлен скачкообразный переход от квазиравновесной кристаллизации без переохлаждений (рис. *а*) к неравновесно-взрывной (рис. *б*) с ощутимым переохлаждением ΔT^{-} относительно температуры плавления T_L, в зависимости от величины прогрева жидкой фазы (термограммы читать справа налево). При этом величина переохлаждения для БК массы m=0.15 г составила порядка 27 градусов. Определена критическая температура перегрева жидкой фазы, относительно температуры плавления (рис.).

При изучении влияния массы образцов БК на предкристаллизационные переохлаждения ΔT^{-} расплава установлен интервал масс (от 50 до ~500 мг), в котором средняя величина переохлаждений остается постоянной ~27 К. При переходе к более массивным образцам (от 0,5 к 5 г) наблюдается уменьшение переохлаждения ΔT^{-} до 7 К, а для относительно малых масс (<< 2.5 мг) наблюдается значительное увеличение ΔT^{-}.

Установлено, что на характер кристаллизации и указанные переохлаждения не влияет количество термоциклов (до 20, исследованных в работе).

Результаты работы трактуются с точки зрения кластерно-коагуляционной модели кристаллизации, учитывающей анизотропию связей в кристаллах, строение молекул, структурные перестройки молекул в жидком состоянии.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЯ Nb_3Al, ПОЛУЧЕННОГО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ НАГРЕВОМ МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИТОВ Nb/AlCu И Nb/Al СО СЛОЯМИ МИКРОННОЙ ТОЛЩИНЫ

Коржов В.П.
Институт физики твёрдого тела Российской академии наук, Черноголовка, Россия
korzhov@issp.ac.ru

Интерметаллическое соединение Nb_3Al представляет двоякий интерес. Во-первых, – как сверхпроводник с критической температурой ~18 К. Для этого его получали кратковременной (1-2 секунды) кристаллизацией при высокотемпературном (1750-1850°С) нагреве длинномерных отрезков многослойной композитной ленты Nb/AlCu в специально изготовленной установке способом «на проход». В качестве одного компонента ленты – AlCu – использовался дюралюминий, содержащий 4,4 %Al. После дополнительного отжига при 900°С температура начала перехода в сверхпроводящее состояние равнялась 18,5 К, верхнее критическое магнитное поле при 4,2 К – ~30 *Т* и критическая плотность тока при 4,2 К в поперечном магнитном поле 14 Т достигала $8 \cdot 10^4$ *А/см*^{2} (рис. 1). Критический радиус изгиба ленты – 7 *мм*.

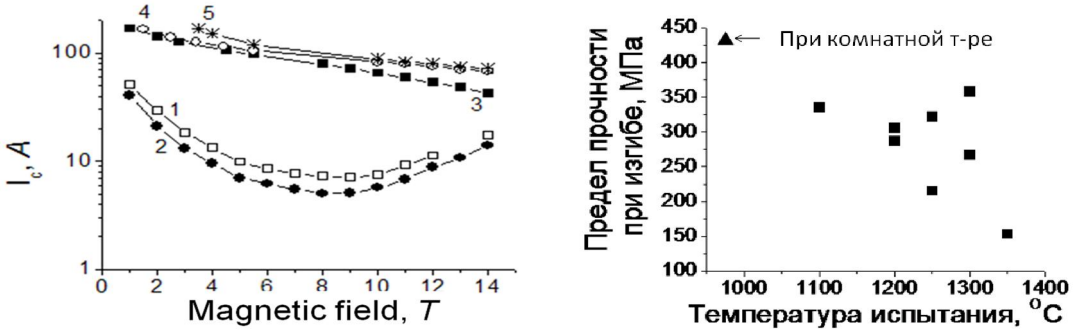


Рис. 1. Критический ток I_c многослойной Nb_3Al-ленты шириной 2 *mm*. Термообработка, °С: 1 и 2 – 1000/1 *мин* + 1850/2 *с*; 3, 4 и 5 – то же + 900/30 *мин*, + 800/3 *ч* и + 900/1 ч соответственно. Лаборатория сильных магнитных полей и низких температур (г. Вроцлав, Польша)

Рис. 2. Кратковременный предел прочности при испытаниях на 3-точечный изгиб слоистых материалов на основе соединения Nb_3Al в температурном интервале 1100-1350°С

Другая область применения сплавов Nb-Al связана с использованием их в качестве жаропрочных материалов, состоящих из чередующихся слоёв прочного, но хрупкого, интерметаллического соединения Nb_3Al, и пластичного твёрдого раствора Al в Nb.
Такие материалы получались диффузионной сваркой при 1700°С под давлением пакетов, которые собирались из фольг ниобия и алюминия или из уже многослойных отрезков композитной ленты Nb/Al или Nb/AlCu. Кратковременная прочность таких слоистых материалов при испытаниях на 3-точечный изгиб при 1200-1300°С изменялась в интервале от 275 до 350 МПа (рис. 2).

ИОННО-ЛУЧЕВАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КВАНТОВОРАЗМЕРНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР InAs/GaAs

Лунин Л.С., Чеботарев С.Н., Пащенко А.С., Лунина М.Л., Дудников С.А.
[1]*Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, Россия*
chebotarev.sergei@gmail.com

Повышение эффективности фотоэлектрических преобразователей достигается использованием наногетероструктур с квантовыми точками (КТ) на основе GeSi и соединений $A^{III}B^{V}$. Основными методами получения наногетероструктур с КТ являются молекулярно-пучковая эпитаксия и газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений. При всех несомненных достоинствах этих методов выращивания, они обладают экономическими и экологическими недостатками. Альтернативой этим методам является ионно-лучевая кристаллизация, характеризующаяся использованием низкого вакуума, высокой производительностью, возможностью осуществления процессов ионной очистки подложки и

осаждением в едином технологическом цикле, что в целом позволяет существенно снизить стоимость получаемых структур [1,2].

Выращивание квантоворазмерных гетероструктур InAs/GaAs проводилось методом ионно-лучевой кристаллизации. Использовались подложки арсенида галлия (100) n-типа, подвергнутые предварительной стандартной обработке. Подложки GaAs, закрепленные в специальной кассете, помещались в ростовую камеру, находящуюся при давлении 10^{-3} Па, нагревались до рабочей температуры 550^0C и подвергались предварительной очистке ионным пучком аргона в течение 60 секунд. Затем подложки охлаждались до температуры ~ 490 C^0 и проводился процесс осаждения арсенида индия со скоростью ~ 0,8 нм/с.

Показана возможность получения ионно-лучевой кристаллизацией гетероструктур InAs/GaAs с квантовыми точками для фотоэлектрических преобразователей. Методами сканирующей зондовой микроскопии исследована морфология поверхности выращенных гетероструктур. Обнаружено наличие квантовых точек и нанокластеров InAs с планарными размерами от 20 до 100 нм и высотой от 5 до 80 нм.

Исследована фотолюминесценция гетероструктур i-$Ga_xIn_{1-x}As$/n-GaAs с квантовыми точками InAs, полученых методом ионно-лучевой кристаллизации. Спектр фотолюминесценции таких гетероструктур содержит три характерных пика. Уширенный пик PL1 ($h\nu$=1,1 eV) соответствует излучению массива разно-размерных квантовых точек InAs, стохастически расположенных на поверхности слоя i-$Ga_xIn_{1-x}As$. По пику фотолюминесценции PL2 ($h\nu$=0,94 eV) определен состав твердого раствора i-$Ga_xIn_{1-x}As$, соответствующий x=0.64. Пик фотолюминесценции PL3 соответствует краю собственного поглощения подложки n-GaAs. Показано, что в квантовой яме $Ga_{0.64}In_{0.36}As$ помимо фотоиндуцированных электронов могут накапливаться электроны, перешедшие из тонкого приграничного слоя GaAs в квантовую яму, за счет баллистического переноса.

1. Л.С. Лунин, И.А. Сысоев, Д.Л. Алфимова, С.Н. Чеботарев, А.С. Пащенко. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2011, **№6**, 58-62.
2. Л.С. Лунин, И.А. Сысоев, Д.Л. Алфимова, С.Н. Чеботарев, А.С. Пащенко. *Неорганические материалы*, 2011, **Т 47**, №8, 907-910.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РАВНОВЕСНОЙ РАСТВОРИМОСТИ И ГРАНИЦЫ МЕТАСТАБИЛЬНОСТИ ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ

Рожков А.Ф. [1], Кидяров Б.И. [2]
[1] *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2] *Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия*

В отличие от идеально-гладкой температурной зависимости линии равновесной концентрации соли в насыщенных водных растворах реальная граница растворимости является ломаной, отражающей множественные микроструктурные фазовые превращения в жидкой фазе [1-2]. При этом температурные скачки растворимости заметно уменьшаются с повышением чистоты реактивов. Тем не менее, две границы метастабильных состояний, названные в монографии [1] как I и II зоны метастабильности, в классическом описании также полагаются непрерывными функциями от температуры [1]. На самом деле они еще более четко являются ломаными, вследствие протекания структурных фазовых превращений и в пересыщенных растворах, Рис. Сопоставление линии растворимости особо чистого реактива хлорида калия с ломаной линией начала кристаллизации его растворов показывает совпадение «температурных аномалий» как в кинетике образования, так и в росте кристаллов [3]. Граница метастабильности I фактически отражает наличие хорошо известной «мертвой зоны» в концентрационной зависимости скорости образования и роста кристаллов [2-3]. Более сложно определить точную форму границы «метастабильная – лабильная» зона. Однако сравнение предельных переохлаждений растворов серии однотипных солей с их равновесным произведением растворимости (ПР) в зависимости от радиуса ионов соли показывает, что эти зависимости могут быть как симбатными для всей серии, так и частично «антибатными» для некоторых типов I-I, I-II, II-I и I-III электролитов [4]. Сравнение линий температурной зависимости «растворимости – сверхрастворимости»

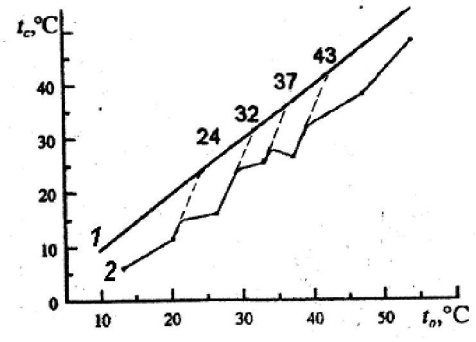


Рис. Верхняя граница метастабильности I в водных растворах хлорида калия (ОСЧ). Линия 2. Линия 1- растворимость соли.

солей является полезным для априорного дизайна технологии роста совершенных кристаллов из растворов [3-4].

1. Хамский Е.В. *Кристаллизация в химической промышленности.* М.1979.
2. Кирьянова Е.В. *Температурно-концентрационные вариации формы кристаллов и свойств растворов.* Автореферат дисс. д.г.м.-н. Санкт-Петербург. 2009. 39 с..
3 Кидяров Б.И. *Труды IV Международной конференции: Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение.* **1**. Александров. 1999. с.3-15.
4 Б.И. Кидяров. *Механизм, кинетика образования и выращивание нелинейных кристаллов для оптоэлектроники* / Автореферат диссертации на соискание ученой степени д.ф.-м.н. Новосибирск. 2011. 40 с.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСИ ВОДА – ГЛИЦЕРИН

Макаров Д.М., Егоров Г.И.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
Иваново, Россия, ул. Академическая, д. 1,
dmm@isc-ras.ru

Вода и глицерин это растворители с пространственной сеткой водородных связей, которая во многом определяет структуру и физико-химические свойства смесей на их основе. Водно-глицериновые растворы активно используется в качестве проникающих криопротекторных смесей, они разбавляют образующийся при кристаллизации «рассол», не давая белкам денатурироваться. Также эти смеси защищают клетки от воздействия высокого давления, т.е. являются баропротекторами. Поэтому для прогнозирования процесса кристаллизации в растворах, в состоянии высокого сжатия, необходимы физико-химические данные используемых растворителей при повышенном давлении.

В докладе приводится обсуждение коэффициентов изотермической сжимаемости κ_T, коэффициентов объемного термического расширения α, термических коэффициентов давления β, внутреннего давления $P_{вн}$, избыточных мольных объемов V^E, парциальных мольных объемов глицерина $\overline{V}_2$ и воды $\overline{V}_1$, избыточных мольных энергий Гиббса, избыточных мольных энтальпий и избыточных мольных энтропии, рассчитанных из измеренных коэффициентов сжимаемости $k = (v_0\text{-}v)/v_0$ в интервале температур 278-323.15 K и давлений от атмосферного до 100 МПа. Погрешность при измерении k составляла 1×10^{-4}

Найдено, что концентрационные зависимости термодинамических коэффициентов и парциальных мольных объемов в области малых концентраций имеют экстремумы, которые изменяет свое положение в зависимости от параметров состояния. Обнаружено, что коэффициент изотермической сжимаемости глицерина не зависит от температуры в области переохлажденного состояния 278-298.15 K. Показано, что увеличение давления приводит к уменьшению отклонения от идеальности энергии Гиббса.

Также были вычислены интегралы Кирквуда–Баффа из которых были получены линейные коэффициенты преимущественной сольватации (δ_{WG} и δ_{GG}). Обнаружено, что в изученной смеси δ_{GG} является положительными, а δ_{WG} отрицательными и эти отклонения уменьшаются с ростом давления.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 12-03-97525-р_центр_а)

ПРЯМОЙ И ОБРАТНЫЙ ФОТОФОРЕЗ И РЕАКТИВНЫЕ СИЛЫ

БатищеваЯ.Г.[1], Веденяпин В.В.[2], Мелихов И.В.[2].
[1] *ИПМ им. М.В.Келдыша РАН, e-mail: vicveden@yahoo.com*
[2] *МГУ, химфак, e-mail: melikhov@radio.chem.msu.ru*

Фотофорезом называется движение частиц под действием света. Существование светового давления было доказано П.Н.Лебедевым, с которым иногда фотофорез связывают. Однако в 1918 году Эренхафом [1] было открыто явление обратного фотофореза. Частицы пыли, взвешенные в воздухе, в лучах мощной лампы иногда двигались по направлению к источнику. Этот эффект нельзя было объяснить световым давлением. Движение частиц от источника света было названо положительным или прямым фотофорезом, к источнику – отрицательным или обратным фотофорезом. Однако объяснение его было неудовлетворительным [2-3]

В докладе будет предложено объяснение обратного фотофореза на основе хемореактивного движения, изучавшегося на химфаке МГУ в группе И.В.Мелихова и в ИПМ им. М.В.Келдыша РАН. [4-9].

1. Ehrenhalf F. Ann.Phys. 1918. Bd 55. S. 81-132.
2. Н.А.Фукс. Механика аэрозолей. М., изд-во АН СССР, 1955.
3. Ю.И.Яламов, А.С.Хасанов. Фотофорез гетерогенных по теплопроводности крупных аэрозольных частиц. Журнал технической физики, 1998, том 68, N 4.
4. И.В.Мелихов, Е.Ф.Симонов, В.Е.Божевольнов, В.В.Веденяпин. Хемореактивное движение твердых тел, реагирующих с газом. М., Книжный дом Университет, 2006.
5. В.В.Веденяпин, Я.Г.Батищева, И.В.Мелихов, А.Я.Горбачевский. О движении твердого тела в газе с неоднородными поверхностными процессами. Мат. моделирование, 2003, т.15, с.6.
6. Я.Г.Батищева. О движении твердого тела в газе, сорбирующемся на его поверхности. Диссертация к.ф.-м.н. Москва, 2004.
7. В.В.Веденяпин, Я.Г.Батищева, И.В.Мелихов, А.Я.Горбачевский. О движении твердого тела в химически активной среде. Доклады Академии наук. 2003, т.392, с.758.
8. Я.Г.Батищева. К выводу уравнений динамики твердого тела в газе, реагирующим с ним неоднородно по поверхности. Доклады Академии наук. 2003, т.392, с. 631.
9. В.В.Веденяпин. Фотофорез и реактивные силы. Математическое моделирование. 2006 г., том 18, номер 8, стр. 57-66.

СОСТАВ, СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ НАНО- И МИКРОРАЗМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ОРТОФОСФАТОВ «ЛЕГКИХ» ЛАНТАНОИДОВ

Гавричев К.С., Рюмин М.А., Никифорова Г.Е., Брюханова К.И.
Институт общей неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия
gavrich@igic.ras.ru

Ортофосфаты РЗЭ обладают уникальными химическими и термохимическими свойствами. Они негигроскопичны, устойчивы к воздействию кислот и щелочей и имеют высокие температуры плавления, что обусловливает их применение в качестве оптических и керамических материалов.

В природе РЗЭ встречаются в природе в виде минералов – рабдофанита и монацита (для подгруппы церия), черчита и ксенотима (для подгруппы иттрия), отличающихся между собой присутствием в составе первого молекул воды[1]. При этом выяснено, что нагревание и полной потеря воды приводит коренной перестройке структуры для «легких» ортофосфатов цериевой подгруппы, чего не наблюдается в случае «тяжелых» ортофосфатов.

В настоящем исследовании было использовано 3 метода получения кристаллов:

1. Гидротермальный синтез
2. Золь-гель синтез
3. Осаждение из водного раствора

Синтезированные образцы были изучены методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии. Было установлено, что в зависимости от условий нами получены наноразмерные образцы (9-12 нм), нановискеры (ширина до 100 нм, длина до 10 мкм) и микрокристаллические сферические кристаллы. Было показано, что исследованные образцы обладали различным содержанием воды, разными термическими свойствами и структурой.

Исследования методами рентгенофазового анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии позволили определить наличие двух типов воды в образцах (сорбированной и кристаллогидратной), определить энергии дегидратации и показали влияние размерного фактора на температуру фазового превращения из метастабильной гексагональной в стабильную моноклинную модификацию легких лантаноидов. Выявлено влияние морфологии и размера частиц на термические свойства образцов. Методом ДСК/ТГ показано, что выращенные гидротемальным методом нановискеры моноклинной модификации ортофосфата лантана являются безводными.

Были выявлены закономерности формирования того или иного типа структур в зависимости от метода и температурно-временного режима синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН «Направленный синтез неорганических веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе».

1. Соединения редкоземельных элементов. Силикаты, германаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты. М.: Наука. 1983 г.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКЕ МЕТАЛЛА ЭЛЕКТРОДА НА ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МОЛИБДАТОВ

Попова С.С., Гоц А.Е., Курчавова В.В., Маковецкая Ю.П., Россошанский А.В.
Энгельсский технологический институт (филиал)
Саратовского государственного технического университета имени Ю.А. Гагарина, г. Энгельс, Россия
tep@techn.sstu.ru Тел/ факс (8453)95-35-53

Известно, что 1 г титана при комнатной температуре способен поглощать 407 мл водорода (т.е. 374 г-а H_2 на 1 г-а Ti). Теплота образования гидрида титана (18 ккал/г-а) значительно превосходит теплоту образования гидрида натрия. С другой стороны, титан легко образует твёрдые растворы с кислородом (до 30 ат %). В результате кристаллическая решётка титана заметно расширяется. В больших количествах водород способен растворяться и в меди, и алюминии с образованием гидридов. Таким образом, при катодной поляризации перечисленных металлов в водных растворах молибдатов должно иметь место значительное изменение микрорельефа поверхности в результате поглощения выделяющегося водорода. Это нашло подтверждение в результатах наших микроструктурных исследований с помощью оптического микроскопа EPIGNOST фирмы «Цейс» хронопотенциограм в условиях разомкнутой цепи. По количеству кристаллов и размеру зерна выбранные нами для исследования металлы можно расположить в ряд:Cu > Al >> Ti.

Не менее важную роль играет и состояние молибдат-ионов в водном растворе, связанное с особенностью молибдена образовывать, помимо MoO_3 и MoO_2, промежуточные оксиды гомологического ряда Mo_nO_{3n-1}: Mo_9O_{26}, Mo_8O_{23}, Mo_4O_{11} и т.д. В результате в растворе, помимо солей H_2MoO_4, всегда присутствуют анионы изополикислот: $H_6Mo_7O_{24}$, HMo_6O_{24}, $H_4Mo_8O_{26}$ и надкислот H_2MoO_x (x = 5…8).

Целью настоящей работы было исследовать возможность формирования слоев из оксидов молибдена на различных металлических подложках электрохимическим способом. Сведения об электрохимическом поведении металлов в водных растворах молибдатов очень немногочисленны. Поэтому тема актуальна**.**

Для исследования механизма процесса снимали i, t – кривые в заданном интервале потенциалов в течение 30 мин: для Cu – электрода – от -0,2 В до -1,8 В; для Al – электрода – от -1,8 В до – 2,5 В; для Ti – электрода – от -0,2 В до -2,0 В. Рабочим раствором служил водный 0,1 М раствор молибдата натрия.

Согласно ходу потенциостатических кривых i – t на 20-й и 1200-й секундах поляризации двум процессам на Cu – электроде в растворе Na_2MoO_4 на зависимостях i – E в обоих случаях отвечают два максимума: при E ≅ - 0,6 и – 1,56 В. Согласно справочным данным, это может быть связано с восстановлением молибдат-ионов до различной промежуточной валентности; участием ионов Na^{3+}в реакции; изменением знака заряда поверхности.

На Al – электроде при потенциалах от -2 до –2,5 В в начальный момент токи возрастают до 40-45 мА, но уже через 15-20 с мгновенно падают практически на порядок. Это согласуется с предположением об адсорбции ионов Na^+, их внедрении в оксидную плёнку и диффузии к внутренней границе Al/Al_2O_3, где возможно образование соединения Na_xAl.

Потенциостатические поляризационные кривые i-E Ti – электрода (для $t_п$ = 1200 с и $t_п$ = 20 с) проходят через 2 чётко выраженных максимума при E ≅ -2 В и E ≅ -1,6 В.. Периодический (колебательный) характер $E_{б/т}$, $E_п$ – кривой связан прежде всего с наличием переменной валентности у Ti, а также со способностью молибдат-ионов к электрохимическому превращению через ряд промежуточных валентностей: (2+) ↔ (3+) ↔ (4+) ↔ (6+) в связи с протеканием параллельного процесса электровыделения водорода и растворением его в структуре образующегося сплава Ti-Mo.

Таким образом, структурные дефекты, возникающие в Al, Ti и Cu при поляризации в водных растворах молибдата натрия обусловлены не только возможностью валентных переходов в самих металлах, но и способностью молибдат-ионов образовывать полимерные цепочки октаэдрического строения и участвовать в переносе зарядов на межфазной границе.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ, РАСТВОРЕНИЯ, ТРАНСФОРМАЦИИ ФАЗ

Слободов А.А., Гаврилов А.В., Мищенко Г.А., Кремнев Д.В., Стрельников К.Б.
Санкт-Петербургский технологический институт, Санкт-Петербург, Россия
aslobd@gmail.com

Классическая термодинамика обратимых процессов диктует, что при любых фиксированных значениях параметров состояния (температура, давление, состав), физико-химическая система стремится принять единственное, строго определенное (равновесное) состояние с конкретным фазовым и химическим

составом, отвечающим глобальному экстремуму соответствующей характеристической термодинамической функции (минимуму $G \equiv G^*$ энергии Гиббса) системы. Ситуация меняется коренным образом, если исходная (неравновесная) фазовая (или даже только химическая) ассоциация отлична от равновесной – в особенности, если переход к равновесию характеризуется упорядочением (т.е. $\Delta S_{tr} < 0$) в системе. В этом случае не только кинетические ограничения обычно весьма существенны, но и, главное, – появляется дополнительный *термодинамический* барьер, обуславливающий появление метастабильных состояний системы и требующий корректировки классического термодинамического подхода для *макро*систем.

Показано, что рассматриваемые проблемы перехода системы из исходного (термодинамически неустойчивого) состояния в равновесное – допустимая степень пересыщения раствора, возможность и последовательность образования метастабильных фаз, их эволюция, условия образования наиболее устойчивой и т.п. – могут быть во многом решены исходя исключительно из термодинамических позиций. В основе подхода – общий критерий о непрерывном и монотонном уменьшении энергии Гиббса G (при $P, T = \text{const}$) в процессе эволюции (как фазовой, так и химической) из исходного состояния в равновесное – но с корректировкой. Последняя учитывает термодинамические характеристики не только соответствующей наиболее устойчивой фазы (фаз), но и "промежуточных", менее устойчивых в данных условиях, отличающихся, возможно, от нее как по степени структурированности, так и по химическому составу. Критерий включения этих фаз в рассмотрение единый – сравнительные значения термодинамических свойств (G) относительно исходного и равновесного состояний системы.

Тогда приведенный принцип непрерывности и монотонности изменения G позволяет, при переходе из состояния $G^o \equiv G_{\max}$ (исходное неустойчивое) в $G^* \equiv G_{\min}$ (конечное устойчивое), очертить круг и последовательность промежуточных превращений (фазовых, в частности) G_1, G_2, …, определяемых условиями:

$$G_{\max} \equiv G^o \geq G_i > G^* \equiv G_{\min}, \quad G_i > G_{i+1} \quad (i = 1, 2, ...)$$

Разработаны и необходимые для применения этого принципа методы определения равновесного и промежуточных состояний, в т.ч. термодинамических характеристик веществ, что в итоге позволяет эффективно решать ряд проблем процессов растворения-осаждения фаз, ликвации в стеклах, управляемой кристаллизации в ситаллах и др.

Такой подход количественно обосновывает, конкретизирует и обобщает известное правило ступеней Оствальда. Определение интервала $[G^*, G^o]$ и потенциально возможных фаз G_i позволяет провести их селекцию и, в соответствии с полученным критерием, оценить степень нестабильности состояния G^o, число и последовательность превращений.

КИНЕТИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СИЛЬНО НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ ФАЗОВЫХ ТРАНСФОРМАЦИЙ

Слободов А.А., Радин М.А., Мищенко А.В., Воронина Т.В., Качер Е.Б.
Санкт-Петербургский технологический институт, Санкт-Петербург, Россия
aslobd@gmail.com

Нередко кинетика фазовых превращений такова, что они неизбежно становятся монотропными. Так, хорошо известно, что при растворении неустойчивой фазы последующее (по достижении насыщения) осаждение новой, более устойчивой фазы протекает с существенным и трудно предсказуемым пересыщением (необъяснимым чисто кинетически – чтобы скорость осаждения была ненулевой). Его причина – в неустойчивости и, как следствие, значительной скорости растворения исходной (и еще не растворившейся!) фазы, что и влечет пересыщение по фазе осаждающейся.

Показано, что в подобных случаях смены фаз существование метастабильных и, возможно, лабильных состояний неизбежно. Это "кинетическое пересыщение" может быть количественно оценено. Пусть A – неустойчивая, растворяющаяся фаза, B – устойчивая, осаждающаяся, а каждый из процессов (растворения и осаждения) стационарен, контролируется диффузией и подчиняется диффузионной теории гетерогенной кинетики Нернста. Тогда, используя законы Фика, для суммарного процесса имеем:

$$-\frac{dc}{dt} = k_A(c - c_A) + k_B(c - c_B^*)$$

где k_A, k_B – константы скоростей растворения A и осаждения B соответственно; c_A^*, c_B^* – растворимости (в эквивалентном пересчете) фаз A и B; $c \equiv c(t)$ – текущая концентрация раствора. Предполагая далее стационарность всего процесса в целом, т.е. считая $dc/dt = 0$, нетрудно, решив это уравнение, рассчитать

и стационарную концентрацию c^* раствора:

$$c^* = \frac{1}{1+k} c_A^* + \frac{k}{1+k} c_B^*$$

Как следует отсюда, искомая концентрация c^* принимает промежуточное между c_B^* и c_A^* ($c_B^* < c_A^*$ - в силу неустойчивости *A*) значение, определяемое соотношением $k = k_B/k_A$.

Зная этот параметр k и величины c_A^* и c_B^* растворимостей, оценивается, по последнему уравнению, и степень пересыщения $c^*-c_B^* \equiv (c_A^*-c_B^*)/(1+k)$ раствора по отношению к осаждаемой (устойчивой) фазе *B*. Более того — в силу неустойчивости *A* и первоначального отсутствия каких-либо других, более устойчивых фаз, вторым членом в исходном уравнении, как показывает его анализ, можно пренебречь. Тогда, интегрируя его

$$c = c_A^* - (c_A^* - c_A^0) e^{-k_A t}$$

(где c_A^0 – исходная концентрация раствора) и учитывая экспоненциальный характер полученной зависимости, нетрудно сделать вывод, подтвержденный экспериментально, что в системе достаточно быстро практически достигается насыщение по исходной фазе А, т.е. $c \approx c_A^*$ и степень пересыщения (по *B*) равна $c_A^* - c_B^*$ и, тем самым, нет необходимости учитывать кинетические параметры. Нетрудно также показать, что и при другой (не нернстовской и не линейной) кинетике процессов пересыщение также имеет место.

ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОРМ РАО В ТВЁРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЯХ ОКИСЛОВ И ПРОЧНОСТЬ СВЯЗИ В РАМКАХ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Зайцев В.В., Гордеев К.С.
Государственное унитарное предприятие города Москвы-объединённый эколого-технологический центр по обезвреживанию РАО и охране окружающей среды
mocconfere@rambler.ru

Экспериментальные данные периодического анализа модельного процесса синтеза РАО $Me_{1X}O_{Z1}+Me_{2Y}O_{Z2}\rightarrow Me_{1X}Me_{2Y}O_{Z,}$ которые относятся в классификации твердофазных реакций к реакциям присоединения окислов, моделировались в системе Statistic - 5; дифференцирование кривых осуществлялась в системе Mathcad – 2009. Базовым уравнением аппроксимации экспериментальных данных была выбрана логарифмическая зависимость концентраций реагентов в реакциях от времени в виде

$$Y = B \cdot \log(X) + A .$$

Анализ уравнений Анти-Яндера, Гинслинга-Броунштейна и Анти-Гинстлинга-Броунштейна, «сжимающейся сферы» и Ерофеева-Авраами, а программе Statistic – 5, экспериментальных данных [1], позволил сделать вывод о кинетическом режиме синтеза РАО. В программе **HyperChem ® версии 6.02** проанализированы энергии связей молекулярных систем *Gd_2Zr2O7, Gd2ZrTiO7* и *Gd4Zr3TiO14* (энергия, ккал/моль ≈ 60 - 150). Для расчета параметров *a* и *b* линейной регрессии связи энергии (*y)* и температуры (x) решаем систему нормальных уравнений относительно *a* и *b*:

$$\begin{cases} na + b\sum x = \sum y \\ a\sum x + b\sum x^2 = \sum yx \end{cases}$$

По исходным данным рассчитывались $\sum y, \sum x, \sum yx, \sum x^2, \sum y^2$. и коэффициенты a=133,3 и b =- 0,015. Уравнение регрессии y=133,3 + (-0,015)x

Линейный коэффициент парной корреляции: $r_{xy} = b\dfrac{\sigma_x}{\sigma_y} = -0{,}84$

коэффициент детерминации r²xy=(-0,84)²=0,7.

Подставляя в уравнение регрессии фактические значения *x*, определяли теоретические (расчетные), значения $\hat{y}_x$. Далее находилась величина средней ошибки аппроксимации *Ā:*

$$\overline{A} = \frac{1}{n}\sum A_i = \frac{1}{n}\sum \frac{|y_i - \hat{y}_i|}{y_i} 100\%$$

средняя ошибка аппроксимации $\bar{A}$ =32,3·100%/5=6,5%. Рассчитанный *F* – критерий Фишера Fфакт=(0,7/0,3)·3=7 имеет значение больше табличного Fтабл = 6,39 .Так как $\boldsymbol{F_{табл} < F_{факт,}}$ то H_0 - гипотеза о случайной природе оцениваемых характеристик энергий связи отклоняется и признается их статистическая значимость и надежность.

1 Лаверов Н.П., С.В. Юдинцев С.В. ДАН РФ, 2002, **385**, №4, 1-5.

ДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СКАЛЯРНОЙ ПЛОТНОСТИ ДИСЛОКАЦИЙ И МЕХАНИЗМЫ РОСТА ПЛЕНОК PbTe/Si И PbTe/BaF_2, ВЫРАЩЕННЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫМ МЕТОДОМ «ГОРЯЧЕЙ СТЕНКИ»

Беленко С.В., Самойлов А.М., Долгополова Э.А., Сирадзе Б.А.
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, belenko-sv08@yandex.ru

Интерес к изучению узкозонных полупроводников $A^{IV}B^{VI}$, в частности PbTe, не снижается на протяжении практически пятидесяти лет [1]. Степень структурного совершенства исходных материалов в значительной мере влияет на рабочие характеристики любого микроэлектронного прибора, при этом особое внимание уделяют контролю плотности дислокаций. Процесс селективного травления тонких пленок PbTe с целью выявления в них дислокационной картины не обладает воспроизводимостью результатов по сравнению с изучением объемных монокристаллических образцов [2]. В настоящей работе при помощи рентгеновской дифрактометрии произведена количественная оценка скалярной плотности линейных дефектов в тонкопленочных образцах PbTe/Si(100) и PbTe/BaF_2(100) по методике, которая основана на анализе профилей рентгеновских рефлексов в рамках модели «хаотично распределенных дислокаций» [3]. Данная методика апробирована для многих твердотельных объектов и отличается высокой надежностью. К числу её достоинств также следует отнести высокую экспрессность,

а так же то, что она не вызывает разрушения исследуемых образцов и может служить в качестве промежуточной стадии контроля выращиваемых гетероструктур PbTe/Si и PbTe/BaF_2.

Пленки PbTe/Si и PbTe/BaF_2 синтезированы при одинаковых технологических параметрах: температура подложки T_{sub} = 583 К, T_{Pb} = 1093 К и T_{Te} = 558 К. Установлено, что образцы PbTe/Si характеризуются достаточно большими значениями средней скалярной плотности дислокаций ~ 10^6 – 10^8 $см^{-2}$, не смотря на то, что ее величина в самих подложках Si на несколько порядков меньше и шероховатость их поверхности достаточно мала, ~ 2,7 нм. С другой стороны, образцы PbTe/BaF_2 характеризуются несколько меньшей плотностью дислокаций ~ 10^5 – 10^7 $см^{-2}$, что объясняется большим сходством, физико-химических параметров материалов PbTe и BaF_2 в отличие от Si. Протяженные дефекты в пленках PbTe/BaF_2 являются дислокациями несоответствия, поскольку величина рассогласования параметров решеток, составляет ~ 4 %.

Величина скалярной плотности дислокаций в пленках PbTe/Si может зависеть и от технологических параметров синтеза, в частности, от температуры подложки, для доказательства чего необходимы дополнительные исследования. На основании изучения морфологии поверхности при помощи РЭМ сделаны предположение относительно механизмов роста пленок PbTe. По всем признакам рост слоев PbTe/Si осуществляется по механизму Фольмера – Вебера с последующей коалесценцией, в то время как формирование пленок PbTe/BaF_2 происходит по механизму Франка – Ван дер Мерве.

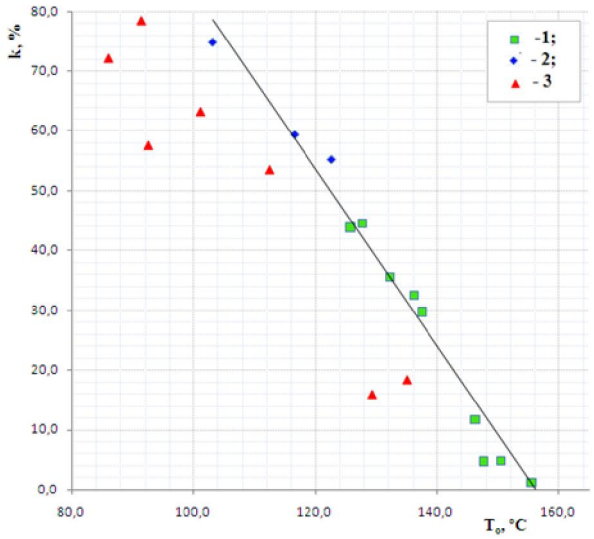
1 M. Fill, A. Khiar, M. Rahim, F. Felder, H. Zogg. *Journ. Appl. Phys*, 2011, **109**, 93-101.
2 Ya.A. Ugai, A.M. Samoylov, M.K. Sharov, A.V. Tadeev. *Thin Solid Films*, 1998, **336**, 196-200.
3 М.А. Кривоглаз. *Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами.* М. : Наука. - 1967. - 325 с.

АДИАБАТИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИКАПРОАМИДА С ПРИМЕНЕНИЕМ ОЛИГОМЕРНОГО АКТИВАТОРА

Уманская С.С.[1,2], Якушев Р.М.[2], Лысенко С.Н.[2]
[1] *ОАО «Метафракс», г. Губаха, Пермский край, Россия*
[2] *Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь, Россия*
kuznetsovasveta@mail.ru

На производстве поликапроамида (ПКА) синтез проводят при T_o > 130 ºС с концентрацией активатора и катализатора (0,2 – 0,5мол. %). При этом полимеризация ПКА заканчивается около 182 ºС, и начинается медленная адиабатическая кристаллизация, которая останавливается при 196 - 198 ºС. Далее она протекает в неизотермических условиях в результате чего на поверхности блока образуется корка, которая препятствует усадке во внутренней части блока. Из-за этого в крупногабаритных блоках ПКА образуются дефекты и усадочные напряжения.

Снижение T_o позволило бы проводить стадию кристаллизации ПКА в адиабатическом режиме, чтобы охлаждение происходило без фазовых переходов. При использовании 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) в качестве активатора (1 экв. %) и Na в качестве катализатора (1 мол. %), удаётся снизить T_o до 103 ºС, а конечную температуру – до 188 ºС. Ниже 103 ºС полимеризация останавливается из-за кристаллизации олигомеров вместе с активными концевыми группами. При T_o от 103 ºС до 125 ºС полимеризация и кристаллизация проходили в совмещенном режиме, который приводит к расширению ММР и, возможно, к снижению средней молекулярной массы, что может отрицательно влиять на механические характеристики материала.



Применение олигомерного активатора на основе олигопропиленгликоля и ТДИ, затрудняющего кристаллизацию олигомеров на начальной стадии полимеризации, позволило снизить T_o процесса до 86 ºС. В диапазоне T_o от 86 ºС до 135 ºС полимеризация и кристаллизация всегда проходили в совмещенном режиме, тогда как с ТДИ эти стадии разделялись при T_o > 125 ºС. Это объясняется меньшей скоростью полимеризации из-за меньшей активности концевых изоцианатных групп форполимера в сравнении с

ТДИ. Конечная температура ($T_{кон}$) смеси изменялась от 173 ºС до 193 ºС, и процесс полностью проходил в адиабатическом режиме. На графике зависимости степени кристалличности от температуры полимеризации приведены результаты, полученные при следующих условиях:

1. активатор ТДИ, двухстадийный процесс, адиабатическая кристаллизация остановилась на 196 ºС;
2. активатор ТДИ, совмещенный процесс, кристаллизация идет до конца в адиабатическом режиме;
3. олигомерный активатор, совмещённый процесс, степень кристалличности полиамидных блоков.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКЛАСТЕРА ОКСИДНОЙ ВОЛЬФРАМОВОЙ БРОНЗЫ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

Вакарин С.В., Меляева А.А., Семерикова О.Л., Панкратов А.А., Плаксин С.В., Зайков Ю.П.
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Российская Федерация,
620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20
a.melyaeva@ihte.uran.ru

Ранее в наших экспериментах было показано, что при формировании нанокристаллических вольфрамовых бронз гексагональной структуры, параметры их получения в координатах перенапряжение – длительность импульса укладываются на прямую линию. Оставался неясным вопрос, почему слева от этой границы, т.е. при меньшей длительности импульса при тех же значения перенапряжения не были зафиксированы игольчатые нанокристаллические структуры.
В работе [1] на примере формирования нанокластеров железа в процессе спекания было показано, что при определённом расстоянии между частицами (в плотно заселённой системе) спекание происходит без барьера. В менее плотно заселённой системе переход к спеканию уже требует преодоление потенциального барьера, а в ещё менее плотной системе спекания вообще не происходит, поскольку это сопряжено с увеличением свободной энергии Гиббса.
Проводя аналогию с процессом электрохимического синтеза, мы можем заключить, что нанокристаллические структуры формируются только при условии преодоления потенциального барьера. Было показано, что при повышении температуры процесса, граница условий формирования нанокристаллических структур сдвигается в область меньших значений длительности импульса (рисунок 1). Это можно объяснить увеличением энергии ионов, участвующих в электрохимической реакции формирования бронзы.

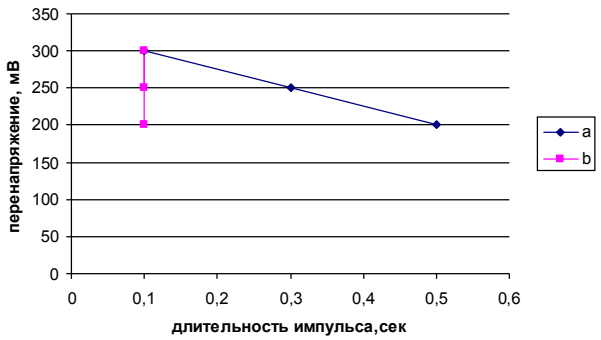


Рисунок 1 – Граница области формирования нанокристаллических структур.
Состав расплава:
K_2WO_4 – 30 мол.%, Li_2WO_4 – 25 мол.% ,
WO_3 – 45 мол.%,
a) T = 700; b) T = 750 °C.

1. Суздалев И.П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов.М.: КомКнига,2005. 589с.

Работа выполнялась в рамках программ:

1. ОФИ-М 11-03-12084 Высокотемпературный электрохимический синтез нанокристаллических оксидных вольфрамовых бронз для создания эффективных каталитических систем окислительных процессов глубокого обессеривания нефтепродуктов и производства витамина К3.
2. Нанокристаллические оксидные вольфрамовые бронзы, полученные электролизом расплавов, в каталитических процессах окислительного обессеривания и облагораживания нефтяных фракций 12-И-3-2058.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ ИЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Порозова С.Е., Кульметьева В.Б., Зиганьшин И.Р., Сметкин А.А.
ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», Пермь, Россия, keramik@pm.pstu.ac.ru

Лидирующие позиции среди оксидной керамики в настоящее время, безусловно, занимают керамические материалы на основе диоксида циркония. С ними, в частности, связаны надежды на получение материалов, сочетающих твердость и огнеупорность керамики с пластичностью, свойственной металлам. Необходимость введения добавок для стабилизации в виде твердых растворов тетрагональной или кубической модификаций и предотвращения их перехода в моноклинную модификацию значительно расширяет диапазон изменения свойств диоксида циркония. Так, различные стабилизирующие добавки оказывают существенное влияние на кинетику спекания нанопорошков диоксида циркония [1]. Имеющиеся в литературе данные противоречивы и результаты, полученные даже для близких по составу и количеству стабилизирующих добавок материалов, существенно отличаются друг от друга [2]. Значительную роль в этом играет предыстория материала. Обычно керамику получают из порошков соответствующих соединений, в последнее время – из нанодисперсных порошков. Но если процессы формирования структуры при спекании относительно крупных (микронных) порошков изучены достаточно хорошо, то с материалами, полученными на основе порошков с субмикронными размерами, ситуация более сложная. Серьёзную проблему представляет, например, формование заготовки для спекания, и влияние этого процесса на последующее структурообразование при термической обработке изделия неоднозначно.

На автоэмиссионном растровом электронном микроскопе *ULTRA* 55 (*Carl Zeiss*, Германия) при увеличениях 5000-100000 изучали изломы образцов проницаемых материалов с открытой пористостью 50-55 %. Образцы получали гелевым литьём (*gel casting*) из синтезированных в лабораторных условиях из водно-этанольных растворов соответствующих солей нанопорошков тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия или диоксидом церия. Поровая структура образцов характеризовалась наличием пор с размером 10-12 мкм (около 80 % объема пор) и пор с размером 3-10 нм. На изломе материала, стабилизированного оксидом иттрия, фиксировали глобулы размером 0,5-1 мкм, по границам которых проходило разрушение. У материала, стабилизированного диоксидом церия, разрушение проходило по самим глобулам, что позволило выявить их строение. В материале удалось идентифицировать дискообразные [3] частицы, скооперированные в колончатые структуры, напоминающие колончатые фазы дискотических жидких кристаллов. Последние, в свою очередь, объединялись в ламели, образующие спиралевидные структуры. Такое строение указывает на наличие элементов самоорганизации при формировании материала из нанопорошков.

1. V.N. Antsiferov, S.E. Porozova, V.B. Kulmetyeva. *Science of Sintering*. 2011, **43**, 127-132.
2. Jyung-Dong Lin, Jenq-Gong Duh. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, **78**, 246–252.
3. C.Y. Chen, T.K. Tseng, S.C. Tsai, C.K. Lin. *Ceramics International*. 2008, **34**, 409–416.

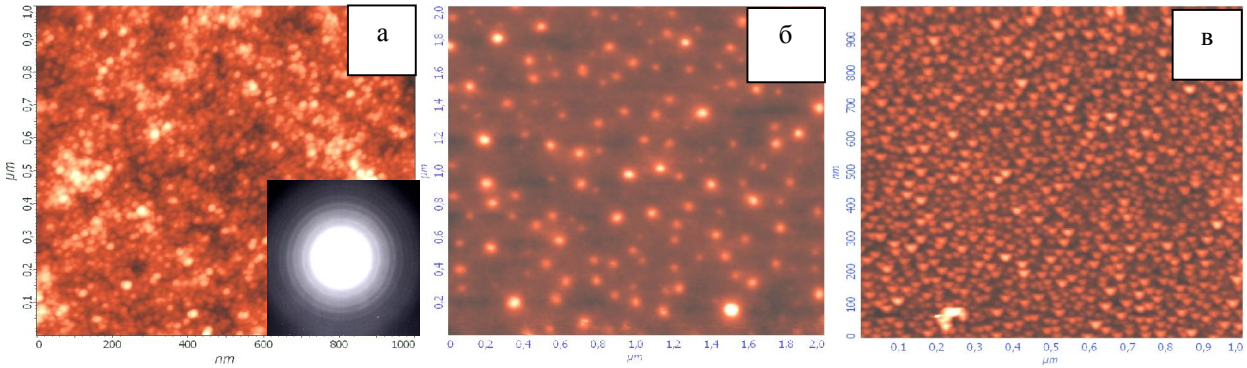
РАЗРАБОТКА НОВЫХ МЕТОДОВ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОФОТОАКТИВНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА

Виноградов А.В., Агафонов А.В.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, ул. Академическая,1, Россия
vav@isc-ras.ru

К задачам современного неорганического материаловедения несомненно стоит отнести поиск путей управления свойствами материалов посредством их морфологического структурирования. В настоящее время среди основных объектов, нуждающихся в подобном изучении, лидирующее положение занимают функциональные покрытия, созданные на основе диоксида титана. Разработанные в последнее время низкотемпературные подходы для получения кристаллического TiO2 открывают возможность контролировать процесс структурообразования, а также осуществлять стехиометрическое взаимодействие допирующих агентов, усиливая фотоактивность получаемых препаратов.

В данной работе рассматриваются новые подходы по получению функциональных покрытий на основе диоксида титана, сформированные без прокаливания. Введением модифицирующих добавок изучены процессы формирования высокофотоактивных нанокомпозитов. В качестве объектов исследования выбраны следующие системы: CuO/TiO_2, Fe_2O_3/TiO_2, CoO/TiO_2, Ag/TiO_2, особенностью которых является высокая спектральная активность в видимой области. Изучена морфология сформированных

пленок. По данным фотополяризационных измерений и фотокаталитической деструкции модельных красителей исследованы свойства фотоактивности.
Сравнительный анализ спектральной активности продемонстрировал проявление синергетического эффекта в полученных нанокомпозитах. Установлено влияние морфологии наночастиц серебра (сферические частицы, стержни, нанопроволока и т.д.) на рост свойств фотоактивности. Дано описание химических превращений при формировании пленок CoO/TiO2 Fe2O3/TiO2 золь-гель методом.



АСМ изображения пленок а) TiO_2 б) Cu-TiO_2 в) Ag-TiO_2, полученные низкотемпературным золь-гель методом.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-03-97538, 12-03-92694

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
npp@isc-ras.ru

Волокнистые композиционные материалы, в том числе, композиты на основе синтетических волокон, обладающие специальными эксплуатационными характеристиками, пользуются на мировом рынке все возрастающим спросом. Одним из перспективных методов создания таких композитов является модифицирование волокнообразующих полимеров на стадии формования нитей посредством введения в расплав волокнообразующего полимера различных высокодисперсных наполнителей.
В ИХР РАН при участии консорциума «Фторполимерные материалы и нанлтехнологии» в течение ряда лет проводятся исследования модифицирования полипропиленовой нити в процессе её формования. Направленное изменение потребительских свойств нити осуществлялось на основе введения в расплав полипропилена ультрадисперсного политетрафторэтилена [1]. Он представляет собой ультрадисперсный порошок, который состоит из смеси низкомолекулярных и высокомолекулярных перфторированных линейных цепей $(–CF_2–)_n$.
Нами показано, что введение в полипропилен в процессе формования нити ультрадисперсного политетрафторэтилена способствует значительному возрастанию прочности нити. В существенный прирост прочности нитей, наблюдаемый при введении в полипропилен малых количеств наполнителя, вносит вклад как низко-, так и высокодиперсная фракции препарата. Низкодисперсные частицы политетрафторэтилена на стадии формования нитей в нагретом состоянии деформируются и вытягиваются в продольном направлении, ориентируясь параллельно фибриллам волокнообразующего полимера и играя роль армирующих элементов. Частицы высокодисперсной фракции наполнителя (до 1 мкм) на первой стадии кристаллизации полипропилена распределяются в межсферолитном пространстве, причем имеют тенденцию накапливаться в менее упорядоченных, дефектных областях полимера. Это повышает степень совершенства субмолекулярных структур – происходит «залечивание» микродефектов, с которых могло бы начаться разрушение нити. Кроме того, повышается плотность упаковки субмолекулярных образований – сферолитов, а позднее фибрилл, происходит упорядочение структуры полимера, что также положительно сказывается на прочности сформованной из него нити. Наличие частиц политетрафторэтилена в межфибриллярном пространстве улучшает деформационные свойства полипропиленовой модифицированной нити, способствует повышению равномерности волокнистого материала.
Новизна разработки подтверждена двумя патентами РФ (№№RU 2394945 и 2411312).
В настоящее время проводятся широкие производственные испытания нового способа модифицирования полипропиленовой нити в процессах получения комплексной нити текстильного

назначения, иглопробивного нетканого материала для геотекстиля, термоскрепленного нетканого материала для сельского хозяйства, медицины и т.д.

1 Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение / под ред. В.М. Бузника, Томск: НТЛ, 2009, 192 с.

РАЗРАБОТКА ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ ВАРИАНТОВ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА ВЫПАРНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Носов Г.А., Сорокина В.И., Терехова Ю.О., Попов Д.А., Яковлев Д.С.
Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (МИТХТ), Москва, России, visorokina@rambler.ru

Кристаллизация широко применяется в различных отраслях промышленности. Данный процесс происходит только в том случае, когда исходная фаза находится в состоянии пересыщения. Для веществ, растворимость которых слабо зависит от температуры, пересыщение рационально создавать путем частичной отгонки растворителя. Выпарная кристаллизация довольно часто используется для выделения неорганических веществ из их водных растворов. Недостатком этого процесса является более высокие энергетические затраты по сравнению с кристаллизацией путем охлаждения. Необходимость их снижения, экономии греющего пара стимулирует поиск и разработку вариантов утилизации теплоты при функционировании установок выпарной кристаллизации. Известно, что кардинально решить проблему экономии теплоносителя можно лишь в случае использования вторичного пара в качестве греющего, что может достигаться двумя способами: многоступенчатым испарением в многокорпусных установках и применением тепловых насосов.

Довольно часто выпарная кристаллизация осуществляется при сочетании процессов выпаривания и выпарной кристаллизации. В связи с этим нами были проанализированы различные варианты экономии греющего пара при проведении двухстадийной выпарной кристаллизации. В рамках данной работы был выполнен теоретический анализ следующих вариантов проведения процесса: двухкорпусная вакуум-выпарная кристаллизация с подачей исходного раствора в первый корпус и выводом суспензии из второго корпуса при создании пониженного давления с помощью барометрического конденсатора смешения в одном случае и с помощью теплового насоса в другом; двухкорпусная выпарная кристаллизация с параллельным питанием корпусов и выводом кристаллической суспензии из каждого корпуса установки; сочетание процессов выпаривания и выпарной кристаллизации с различными вариантами включения в схему тепловых насосов.

Теоретический анализ данных вариантов процесса разделения веществ базировался на совместном решении уравнений материального и теплового баланса с учетом зависимостей температуры кипения от давления и концентрации растворов и зависимостей, описывающих равновесия фаз разделяемых смесей.

Сравнение данных вариантов между собой и их оценку проводили на базе сопоставления энергетических затрат с помощью методики, основанной на анализе удельных расходов условного топлива на проведение процессов разделения, что позволяло учитывать различную стоимость тепловой и электрической энергии, используемой для приводов компрессоров тепловых насосов. В результате проведенных исследований установлено, что использование тепловых насосов и многокорпусной выпарной кристаллизации существенно повышает технико-экономические показатели процесса.

Проведен также анализ различных вариантов процесса очистки веществ от примесей с регенерацией растворителей из отводимых маточников с использованием выпарной кристаллизации.

РАЗВИТИЕ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ ПОЛИМОРФНОГО ПЕРЕХОДА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ I В ЦЕЛЛЮЛОЗУ II

Завадский А.Е.
НИИ термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Россия, пр. Ф.Энгельса, 7, zavadsky@isuct.ru

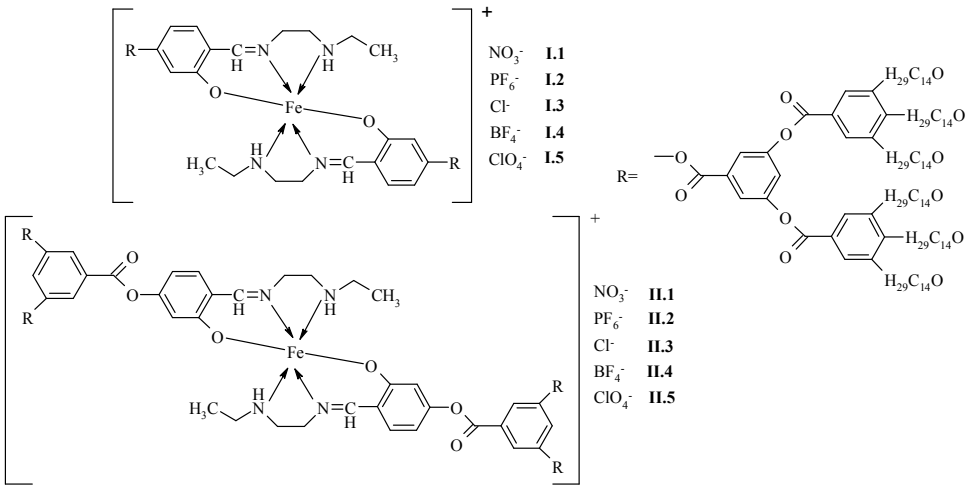
Наиболее объективной характеристикой степени мерсеризации природных целлюлозных волокон является уровень перехода исходной полиморфной модификации целлюлозы I в целлюлозу II (Ц I → Ц II), обнаруженного методом рентгеноструктурного анализа (РСА) в начале прошлого века и связанного с изменением взаимного расположения целлобиозных единиц в элементарной ячейке полимера. При этом положение и интенсивность дифракционных рефлексов от основных кристаллографических плоскостей претерпевают существенные изменения, что обеспечивает возможность определения полиморфного состава. Сравнительный анализ дифрактограмм показывает, что для описания полиморфного перехода

наиболее удобно использование интенсивного рефлекса целлюлозы I при $2\theta = 14{,}7^{o}$ (излучение CuK_{α}).
При проведении количественного рентгенографического анализа необходима строгая монохроматизация излучения, учет фона и приведение параметров дифракции к единой шкале, то есть их нормализация, осуществляемая обычно по оптической плотности образцов или рассеивающей массе препаратов. Следует отметить, что при таком подходе определяется полиморфный состав целлюлозы для образца в целом и не учитывается изменение содержания аморфной фазы полимера. Для решения указанной проблемы разработан метод, согласно которому интенсивность рассеяния кристаллитными областями образца нормируется по их величине интегрального рассеяния. Такой анализ механических смесей эталонов целлюлозы I и целлюлозы II различного состава показал, что расчетное содержание модификаций идентично реальному. Использование электронно-вычислительного устройства дифрактометра при измерениях обеспечивает снижение коэффициента вариации получаемых данных до 1,0-1,5%.
Вторым методом, получившим широкое распространение для анализа трансформации целлюлозы I в целлюлозу II, является ИК спектроскопия. Основной проблемой указанного метода при изучении целлюлозных волокон является отсутствие возможности надежного контроля равномерности распределения фрагментов материала и толщины препаратов даже при специальных методиках подготовки образцов. В связи с этим для описания перехода Ц I → Ц II применяются различные индексы, определяемые по соотношению оптических плотностей полос поглощения в ИК спектрах. На примере хлопковых волокон показаны пределы изменения основных индексов при полном переходе Ц I → Ц II в результате мерсеризации.
Развитие экспериментальной техники привело к внедрению в практику изучения полиморфных переходов целлюлозы методов комбинационного рассеяния света (КРС) и ЯМР ^{13}C в твердой фазе. Представлены основные изменения спектров КРС и ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердой фазе при трансформации целлюлозы I в целлюлозу II.
При использовании различных спектральных методов анализа для характеристики структурных модификаций целлюлозы базовыми данными служат результаты РСА. Указанное обстоятельство свидетельствует о необходимости дальнейшего совершенствования методологии рентгенографической оценки полиморфного состава целлюлозных волокон.

СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО ПОВЕДЕНИЯ РАЗВЕТВЛЕННЫХ АЗОМЕТИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Fe(III)

Червонова У.В.[1], Колкер А.М.[1], Груздев М.С.[1], Акопова О.Б.[2]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
uch@isc-ras.ru

Основной задачей данной работы является синтез и изучение мезоморфных свойств двух рядов разветвленных комплексов Fe(III) на основе оснований Шиффа состава [2L·Fe·X], где L – азометин (**I** - 3,5-ди(3,4,5-три(тетрадецилокси)бензоилокси)бензоилокси-4-салицилиден-N'-этил-N-этилендиамин; **II** - 3,5-ди(3,5-бис(3,4,5-три-(тетрадецилокси)бензоилокси)бензоилокси)бензоилокси-4-салицилиден-N'-этил-N-этилендиамин), X – противоион (NO_3^-, Cl^-, PF_6^-, BF_4^-, ClO_4^-). Структурная формула исследуемых соединений представлена на схеме.



Для подтверждения чистоты и строения синтезированных соединений сняты электронные, ИК, ^{1}H ЯМР и масс-спектры образцов, выполнен хроматографический и рентгеноструктурный анализ.
Синтезы комплексов серии **I** и **II** проводили в бинарном растворителе бензол/этанол с использованием солей железа, обогащенных до ~ 6 % по ^{57}Fe изотопу. Образование азометина в растворе и комплексообразование при добавлении соли железа(III) контролировали методом ИК спектроскопии. Замену противоиона осуществляли метатезисом избытка соответствующих солей калия или натрия. По данным элементного анализа и MALDI-ToF MS установлено, что образуются бисхелатные соединения с октаэдрической упаковкой железа.
Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термополяризационной микроскопии изучено фазовое поведение комплексов. Установлено, что координационные соединения изучаемой серии проявляют как твердофазные переходы, так и жидкокристаллические свойства в зависимости от того или иного противоиона.
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-893.2011.3.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ИЗ ПРЕКУРСОРОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ГЕТЕРОФАЗНЫМИ МЕТОДАМИ

Клименко О.М.[1], Жуков А.В.[1], Чекмарев А.М.[1], Чижевская С.В.[1], Сахаров В.В.[2]
[1]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, Миусская пл., д. 9, olklim@rctu.ru, chekmarv@rctu.ru*
[2]*ОАО Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии Москва, Россия, Каширское шоссе, д. 33*

Высокоплотные, прочные, износостойкие керамические материалы на основе частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСДЦ) относятся к одной из трех групп наиболее перспективных керамических материалов [1]. С учетом особенностей керамической технологии (многостадийности, наследования свойств порошков) создание оптимальной «структуры» керамики, предполагающей необходимый фракционный, гранулометрический, фазовый состав порошков ЧСДЦ, определенную морфологию частиц, равномерное распределение стабилизирующей добавки, размер и количество внутренних пор и т.д., в значительной степени определяется методом и условиями синтеза прекурсоров – гидроксидов. Поэтому стадия синтеза прекурсоров порошков ЧСДЦ является важнейшим этапом технологии.
Надежными методами синтеза гидроксидов, обеспечивающими полноту введения и равномерность распределения стабилизирующей добавки считаются энергозатратные золь-гель и гидротермальный методы. Значительные преимущества по сравнению с ними имеют гетерофазные методы синтеза соединений, в том числе гидроксидов, разработанные отечественными учеными, в основе которых лежит взаимодействие твердых соединений, преимущественно кристаллогидратов (Сахаров В.В. с сотр.) или высококонцентрированных растворов (Лукин Е.С.) с водными растворами оснований. Эти методы позволяют получать наноструктурированные порошки гидроксидов требуемого грансостава и морфологии за счет управления топохимическими процессами синтеза. Малогидратированные гидроксиды сохраняют длительную устойчивость к старению, а в процессе их термообработки кристаллизуется низкотемпературная тетрагональная модификация диоксида циркония.
В настоящей работе на примере соединений циркония и иттрия с различными структурой, химическим составом и морфологией впервые изучены кинетические закономерности процесса синтеза гидроксидов циркония альтернативными гетерофазными методами, а также поведение порошков ЧСДЦ на последующих стадиях керамической технологии. Установлено, что при прочих равных условиях фактором, определяющим скорость превращения соединений циркония в гидроксиды, является природа исходного соединения.
Обоснован круг соединений циркония, пригодных для синтеза прекурсоров гетерофазными методами. Предложены механизмы процесса. Изучены режимы процесса механохимической активации гидроксидов циркония и прекурсоров стабилизирующей добавки в аппаратах различного типа. Обсуждены пути практического использования методов гетерофазного синтеза прекурсоров порошков ЧСДЦ для получения керамики с высокой механической прочностью.

1. Лукин Е.С. и др. Современная оксидная керамика и области ее применения. *Конструкции из композиционных материалов*, 2007, **1**, 3-13.

ПОЛИЭЛЕМЕНТНЫЕ ТВЁРДЫЕ РАСТВОРЫ ГЕКСАБОРИДОВ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ

Коновалов М.В.[1], Макеев К.М.[1], Гурин В.Н.[1], Деркаченко Л.И.[1], Буркхардт У. [2], Гринь Ю.[2]
[1]*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт Петербург, Россия*
[2] *Институт химической физики твёрдого тела Общества Макса Планка, Дрезден, Германия*
vladimir.gurin@mail.ioffe.ru

Новый метод технологии в расслаивающихся системах [1,2] был использован для получения кристаллов твёрдых растворов гексаборидов 6 редкоземельных элементов (**Ln**) с преобладанием **La** (половина доли атома РЗМ) – **($La_{0.5}Ce_{0.1}Pr_{0.1}Nd_{0.1}Sm_{0.1}Eu_{0.1}$)$B_6$**. Такие материалы могут представлять интерес в связи с наличием термоэлектрических свойств. В настоящей работе сделана первая попытка получения кристаллов таких твёрдых растворов в расслаивающейся системе **Al/Pb**.

В настоящей работе впервые получены кристаллы (до 1 мм) 6-элементных твёрдых растворов гексаборидов РЗМ. Их состав исследовали с помощью микрозонда **CAMEBAX-MICROBEAM** с **WDX** анализатором (**20 КэВ, 20 млА, все Ln – по Kα, эталоны – $Ln(PO_4)$**). Результаты анализа показали наличие в 3 монокристаллах всех 6 редких земель (**ат. %,** первая цифра относится к одному кристаллу, вторая – среднее значение для всех 3 кристаллов, 6 измеренных точек)**: La (9.3;9.8) Ce (2.0;1.8) Pr (2.0;1.6) Nd (1.8;1.5) Sm (1.5;1.0) Eu (0.4;0.8)**. Как видно, различия для отдельного кристалла и среднего значения для всех 3 кристаллов не превышают 0.6 ат. %. Еще один кристалл содержал избыток **La** со следами примесей 3-х элементов**: La (15.6) Ce (0) Pr (0.1) Nd (0.1) Sm (0.1) Eu (0).** На полученных монокристаллах была измерена микротвёрдость по Кнупу (H_K) на приборе **ПМТ-3** (нагрузка ***P* = 50 g**), которая показала среднее значение **~23.3 MPa**, что в общем соответствует представлениям об аддитивности этой характеристики (для грани куба (001) расчётная величина [3] составляет **H_K = 22.5 MPa**).

Таким образом, впервые показана возможность получения кристаллов полиэлементных (более 3-х) твердых растворов гексаборидов РЗМ. Такие кристаллы, по-видимому, могут содержать элементы РЗМ в пропорции, отличной от исходной. При этом образуются также отдельные кристаллы с большим избытком **La** и со следами других элементов РЗМ. Процесс получения кристаллов таких твёрдых растворов требует дальнейшего изучения.

1. Vladimir N Gurin, Ulrich Burkhardt and Yuri Grin, Binary immiscible metal systems for preparation of borides, Proc. 16 Int. Symp. “Boron, Borides and Related Materials”, Journal of Physics: Conference Series, 176, N 1 (2009) 012012.
2. В.Н. Гурин, Ю. Гринь, У. Буркхардт, М.В. Коновалов, Физико-химические особенности бинарных расслаивающихся металлических систем в новом методе синтеза и кристаллизации, Изв. РАН. Серия Физическая, 2009, Т. 73, № 10, стр. 1470-1474.
3. В.Н. Гурин, Л.И. Деркаченко, и М.М. Корсукова, Аддитивность кристаллической структуры и свойств твёрдых растворов гексаборидов РЗМ, Письма в ЖТФ, 31, N 18 (2005) 61-65.

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 4-(ω-АКРИЛОИЛОКСИ)АЛКИЛОКСИ-4'-ЦИАНАЗОКСИБЕНЗОЛОВ

Сырбу С.А.[1,5], Чуваев В.Ф.[2], Родникова М.Н.[2], Киселев М.Р.[3], Бурмистров В.А.[4], Кувшинова С.А.[4], Сырбу А.А.
[1]*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
[3]*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*
[4]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[5]*Ивановский институт государственной противопожарной службы МЧС России, Иваново, Россия*
syrbue@yandex.ru

В качестве объектов исследования были выбраны потенциально мезоморфные азоксибензолы с акрилоилоксильной группой – 4-(ω-акрилоилокси)алкилокси-4′-цианазоксибензолы (n=3, 6, 8). Указанные соединения могут выступать в роли мономеров для создания жидкокристаллических полимеров.

Мезоморфные свойства соединений исследовались методами поляризационной термомикроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и ЯМР ^{1}H широких линий. Установлено, что гомолог с n=3 обладает монотропной, а гомологи с n= 6 и 8 – энантиотропными нематическими фазами.

С помощью метода ЯМР ^{1}H широких линий показано, что при определенных температурах, зависящих от длины алкилоксильного фрагмента в терминальном заместителе молекул, в твердых кристаллах появляется динамически разупорядоченная фракция молекул, участвующая в термотропных фазовых

переходах либо в изотропную жидкость (пропилоксильный фрагмент), либо в нематическую мезофазу (гексилоксильный и октилоксильный фрагменты).
Методом дилатометрии изучались объемные свойства соединений. Показано, что при переходе от гомолога с n=6 к гомологу с n=8 наблюдается понижение плотности, связанное с более «рыхлой» упаковкой молекул с длинными углеводородными радикалами. Установлено, что 4-(ω-акрилоилокси)октилокси-4′-цианазоксибензол по сравнению с 4-(ω-акрилоилокси)гексилокси-4′-цианазоксибензолом имеет более низкие значения коэффициентов молекулярной упаковки и термического расширения как в нематической, так и в изотропной фазах..
Диэлектрические свойства гомологов исследовались методом диэлькометрии. Все исследуемые гомологи обладают положительной диэлектрической анизотропией. Вторым методом Дебая в предельно разбавленных растворах бензола были измерены величины дипольных моментов молекул исследуемых нематогенов. Показано, что самым высоким значением дипольного момента обладает гомолог с n=6.
Рефрактометрическим методом изучались оптические свойства соединений. Установлено, что гомолог с n=6 обладает более высоким значением оптической анизотропии, но более низким значением параметра ориентационной упорядоченности мезофазы.
Работа выполнена при поддержке Аналитической ведомственной целевой программы Рособразования на 2009-2011 годы «Развитие научного потенциала высшей школы»; проект РНП 2.1.1/3207.

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДСТВ НА ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Усольцева Н.В.
НИИ Наноматериалов Ивановского государственного университета, Иваново, Россия
nv_usoltseva@mail.ru

Теория и практическая реализация трибологических процессов привлекают все большее внимание как объекты интердисциплинарных исследований, оказывающие серьёзное влияние на экономику развитых стран [1 – 8].
В докладе обсуждается влияние жидкокристаллического фазового состояния на взаимодействие твердых поверхностей при их движении друг относительно друга. На основе собственных исследований и литературных данных рассмотрена поверхностная ориентация смазочных материалов как частного случая мезоморфизма, приводятся данные по взаимосвязи термотропного мезоморфизма каламитных и дискотических мезогенов с эффективностью их смазочного действия. Рассмотрены примеры использования лиотропных мезогенов при разработке смазочных материалов.

1. *URL: http://www.nethelper.com*/article/tribology
2. А.В. Волков, В.А. Годлевский. Математические модели смазочных процессов в технических трибосистемах. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2010. 144 с.
3. R. Stribeck. *Zeitschrift der Vereinis Deutscher Ingeniere*, 2002, № 36, **46**, 1341 – 1348.
4. J. Minami. *Molecules*, 2009, **14**, 2286 – 2305.
5. F.-J.Carrion, G.Martinez-Nicolas, P.Iglesias, J.Sanes, M.-D.Bermudez. *Int.J.Mol. Sci.,* 2009, **10**, 4102-4115.
6. Г.И. Фукс. Проблемы граничной смазки: Сборник материалов, посвященный научной деятельности. М.: Изд-во «Техника», ООО «ТУМА-ГРУПП», 2001. 192 с.
7. Е.В. Берёзина. Производные фталоцианина как присадки к смазочным композициям. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2007. 240 с.
8. Б.А. Ляшенко. Взаимосвязь структурно-чувствительных и противоизносных свойств граничных смазочных слоев // В сб.: Поверхностные силы в тонких пленках. М.: 1970. С. 129 – 132.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ И ПОКРЫТИЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ПИРОЛИЗОМ

Стеблевская Н.И., Медков М.А.
Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия
steblevskaya@ich.dvo.ru

Функциональные материалы на основе оксидов железа, висмута, циркония и европия находят применение в качестве адгезионно-защитных покрытий, оптических процессоров, волноводов, люминофоров, катализаторов, акустооптических, запоминающих и считывающих устройств. Выбор методов синтеза таких материалов в виде тонких пленок или объемных керамических образцов влияет на состав, структуру, размеры частиц и определяет технологичность процесса их получения. В этом отношении перспективными по сравнению с высокотемпературными методами твердофазного синтеза

являются так называемые методы «мягкой химии» или растворные методы: золь-гель, осаждение из водных растворов, экстракционно-пиролитический. В последнем случае из-за относительной легкости удаления органического растворителя возможно получение при низкотемпературном термолизе различных форм простых и сложных оксидов, в том числе возможно синтезировать различные структурные типы наноразмерных объектов при использовании в экстракционных системах различных органических соединений в качестве комплексообразователей и растворителей. В этой связи является актуальным исследование и поиск экстракционных систем для целей дальнейшего использования их в качестве прекурсоров для получения материалов различного функционального назначения на основе простых и сложных оксидов металлов методом низкотемпературного пиролиза.

Состав водных фаз и экстрактов, морфологию нанокомпозитов: объемных образцов и покрытий на диэлектрических подложках (кварце, аморфной двуокиси кремния, оксидах алюминия и титана, карбидокремниевом волокне Хай-Никалон), полученных пиролизом экстрактов при температуре 300-700ºС, изучали методами люминесцентной и ИК спектроскопии, атомно-абсорбционного, рентгенорадиометрического, рентгенофазового анализов, микрозонда и атомно-силового микроскопа. Синтезированы полиморфные оксиды Bi, оксиды Eu_2O_3, Tb_4O_7 ,высокотемпературная кубическая модификация ZrO_2, смешанный оксид $Bi_{0,775}Eu_{0,225}O_{1,5}$, ферриты $Eu_3Fe_5O_{12}$ и $EuFeO_3$, манганиты тербия $TbMnO_3$ и $TbMn_2O_5$. Размеры частиц в объемных образцах составляют 20-150 нм. Синтезированы нанокомпозиты Eu_2O_3/SiO_2 и Pt/SiO_2. Получены покрытия указанных материалов на оксидах титана и аоюминия. На карбидокремниевом волокне Хай-Никалон получены высокотемпературные покрытия ZrO_2, толщина которых не превышает одного микрона. Изучены каталитические и магнитные свойства полученных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (Госконтракт № 02.513.11.3386).

ИЗУЧЕНИЕ ФАКТОРОВ ВЛИЯЮЩИХ НА ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА СВИНЦА ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Акимов Д.В., Егоров Н.Б., Жерин И.И.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
tpu_akimov@sibmail.com

В настоящее время всё большее внимание уделяется изотопночистым материалам. Это связано с тем, что свойства последних отличаются от свойств материалов, имеющих природный изотопный состав. Получение и исследование свойств изотопночистых материалов открывает новые области их применения в медицине, атомной, полупроводниковой промышленностях [1].

Однако, несмотря на то, что технологии разделения стабильных изотопов достаточно хорошо отработанны и позволяют получать высокочистые материалы практически со 100 % - ным однородным по различным изотопам составом интерес к изотопночистым материалам носит пока больше исследовательский характер. Это в первую очередь связано с высокой стоимостью конечного высокообогащенного продукта. Так, например, для разделения стабильных изотопов свинца с помощью многостадийной центрифужной технологии требуется колоссальный расход энергии, что и предопределяет высокую стоимость моноизотопов свинца.

С целью сокращения стадий центрифугирования для повышения концентрации целевого изотопа предлагается использовать процесс многократной зонной перекристаллизации, при котором зона плавления служит местом, где с одной стороны постоянно накапливается изотопное обогащение, а с другой стороны фронтом кристаллизации фиксируется достигнутое при данном числе проходов обогащение материала.

В установке для ведения процесса зонной перекристаллизации, имеющей 5 зон перекристаллизации, была использована кварцевая трубка, внутренним диаметром 1 мм, заполненная свинцом, длина образца составляла 100 мм. Параметры процесса: температура нагрева 400 ^{0}C, температура элементов охлаждения ~ 23 °C, скорость движения зоны расплава 3 см/час, количество зон перекристаллизации 30. После завершения процесса зонной перекристаллизации кварцевая трубка разрезалась на образцы длинной 10 мм. Изотопный анализ проводился на масс-спектрометре МХ 1301 Т.

Из экспериментальных данных следует, что обогащение по легкому изотопу происходит на том конце кристалла, к которому двигается зона перекристаллизации. Воздействие на зону расплава магнитного поля и электрического тока приводит к увеличению коэффициента разделения изотопов свинца.

Наряду с экспериментальными исследованиями и изучением факторов, влияющих на изменение изотопного состава свинца, проводятся попытки разработать теоретические расчетные модели описывающие механизм изменения изотопного состава свинца.

Разрабатываемый метод дообогащения стабильных изотопов может быть использован для металлов, при центрифужном разделении которых используются их металлоорганические соединения – $Pb(CH_3)_4$, $Sn(CH_3)_4$, $Cd(CH_3)_2$, $Zn(CH_3)_2$.

1. В.Г. Плеханов. *Успехи физических наук*, 2000, **170**, 1245.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ – АМОРФИЗАЦИЯ ЛИНЕЙНЫХ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ КАК ОБРАТИМЫЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Почивалов К.В., Мизеровский Л.Н.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
pkv@isc-ras.ru

Специфика линейных гибкоцепных полимеров как термодинамической фазы состоит в том, что линейные размеры компонента, участвующего в межфазном обмене (макромолекула), и частиц, по отношению к которым в полимере реализуется фазовый переход первого рода – образование областей с дальним трехмерным порядком (элементарные звенья), не сопоставимы. В результате возникает проблема однозначной трактовки фазового состояния такого полимера, находящегося в твердом агрегатном состоянии. При исследовании фазовых равновесий с участием низкомолекулярных жидкостей такие полимеры принято считать однофазными – кристаллическое вещество, состоящее из сильно дефектных кристаллов. При рентгенографических же исследованиях и анализе процессов массопереноса – двухфазными (сосуществуют аморфные и кристаллические фазы). Однако в первом случае игнорируется тот факт, что растворению таких полимеров в жидкости всегда предшествует процесс растворения в нем самой жидкости, а во втором – что области с различным уровнем порядка в расположении элементарных звеньев в принципе не отделимы друг от друга без разрушения какой-либо из них. Непротиворечивая трактовка фазового состояния таких полимеров сводится к утверждению, что частично кристаллический полимер - термодинамически неравновесная (метастабильная) устойчиво микрогетерогенная жидкость, в которой соотношение между количествами аморфных и кристаллических областей, но не фаз, определяется условиями термомеханического равновесия, отвечающего равенству избыточной энергии Гиббса проходных цепей и энергии кристаллической решетки наиболее дефектных (или связанных с большим числом проходных цепей) кристаллитов в расчете на один атом основной цепи полимера.
В докладе на примере ПЭНП и изотактического ПП показано существование значительных температурных интервалов, в которых упомянутое выше термомеханическое равновесие является обратимым, а верхняя граница этого интервала тем ближе к температуре плавления последних кристаллитов полимера T_m^0, чем ближе к T_m^0 температура начала кристаллизации.

ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ В СИСТЕМЕ ХИТОЗАН-ТРИФТОРУКСУСНАЯ КИСЛОТА

Гегель Н.О., Шиповская А.Б.
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, г. Саратов,
E-mail: Gegelno@yandex.ru

Явление оптической анизотропии, обусловленное чаще всего возникновением кристаллических структур или доменов жидкокристаллической (ЖК) фазы, наблюдается в высококонцентрированных растворах полимеров. Приготовление растворов таких концентраций с применением классических подходов затруднено вследствие экстремально высокой вязкости. Одним из эффективных способов формирования высококонцентрированной системы является сорбция полимером небольших количеств паро́в растворителя [1]. При этом система по составу компонентов относится к правой области диаграммы состояния. В настоящей работе данный подход был использован для получения системы аминополисахарид хитозан (ХТЗ)–трифторуксусная кислота (ТФУК).

Использовали образцы ХТЗ производства ЗАО «Биопрогресс» с $\overline{M_\eta} = 38$, 200 и 700 кДа, степенью деацетилирования ~80 мольн.%. Выбор ТФУК обусловлен тем, что производные природных полисахаридов образуют в растворе этой кислоты лиотропную ЖК фазу. Обработку ХТЗ пара́ми ТФУК осуществляли в герметически закрытом сосуде при комнатной температуре и атмосферном давлении. Морфологию набухших в пара́х образцов исследовали методом поляризационной микроскопии.

Установлено, что исходные образцы ХТЗ свойств оптической анизотропии не проявляют. Сорбция ХТЗ с $\overline{M_\eta}$ = 38 кДа парóв ТФУК видимыми изменениями морфологии образца не сопровождается. Образцы ХТЗ с $\overline{M_\eta}$ = 200 и 700 кДа, поглотившие пары ТФУК, приобретают оптическую анизотропию: из черных превращаются в светящиеся (рис.). Наблюдается также появление надмолекулярных образований с периодической гомеотропной текстурой типа «отпечатков пальцев». Анизотропные структуры подвижны и имеют угол угасания 70-80º. Оптическая анизотропия сохраняется и после десорбции растворителя из полимерной матрицы

(*а*) (*б*)



Рис. Морфология образцов ХТЗ с $\overline{M_\eta}$ = 200 (*а*) и 700 кДа (*б*), сорбировавших пары ТФУК в течение 24 час, в поляризованном свете при скрещенных николях.

Высказано предположение, что возникновение в системе ХТЗ–ТФУК устойчивого во времени эффекта оптической анизотропии связано с формирование полимерной мезофазы. Данное обстоятельство открывает широкие возможности для получения материалов на основе ХТЗ с новыми свойствами.

1 A.B. Shipovskaya, S.L. Shmakov, O.F. Kazmicheva, S.Yu. Shchyogolev. *J. Polym. Sci.*, 2009, **47 B**, 1605-1615.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АНИЗОТРОПНЫХ АЗО- И АЗОКСИБЕНЗОЛОВ НА СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

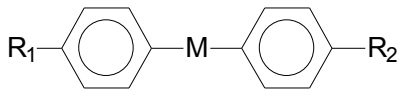
Гаврилова А.О.[1], Кувшинова С.А.[1], Кузнецов В.Б.[2], Койфман О.И.[1]

[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ Макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия, пр. Ф. Энгельса, 7*

[2]*Ивановский научно-исследовательский институт искусственной кожи и пленочных материалов технического назначения, Иваново Россия, ул. 12-я Сосневская, д. 5*

Поливинилхлорид (ПВХ) является одним из самых широко используемых пластиков. Недорогой и легкий ПВХ применяется в автомобильной отрасли, строительстве, потребительских товарах, электрооборудовании, медицине и фармакологии, упаковке и др.

В настоящей работе исследовано влияние анизотропных азо- и азоксибензолов на комплекс физических свойств пластифицированного пленочного ПВХ.



R_1 = CH_2=CH-COO-; M = -N=N-; R_2 = -CHO (I); R_1 = CH_2OCH-CH_2O-$(CH_2)_3O$-; M = -N=N-; R_2 = -CN (II); R_1 = CH_2=CH-$COO(CH_2)_{10}O$-; M = -N=N(O)-; R_2 = -CN (III); R_1 = CH_2=CH-$COO(CH_2)_8O$-; M = -N=N-; R_2 = -CN (IV); R_1 = $HO(CH_2)_{10}O$- ;M = -N=N-; R_2 = -CN (V).

Методом ТГА определены температуры начала разложения, потери 30%, 50%, 70% массы и эффективные энергии активации термодеструкции ПВХ, стабилизированного анизотропными соединениями и Вигостабом БКЦ. Показано, что I-V замедляют процесс термодеструкции пластифицированного ПВХ и увеличивают его термостабильность. Следует отметить, что положительный эффект достигается при содержании в композиции I-V в 5-10 раз меньшем, по сравнению с промышленным стабилизатором.

При эксплуатации изделия из ПВХ нередко подвергаются воздействию повышенных температур и УФ-излучения, в результате чего сокращается их срок службы. Как показали результаты физико-механических испытаний образцов, подвергнутых светотепловому (72ч, 70 °С, ДРТ-375) и световому (ДРТ-375; 24, 48,72ч) старению, введение I-V в полимерную композицию в количестве 0,2 масс. ч. на 100 масс. ч. ПВХ способствует сохранению материалом как прочностных, так и эластических характеристик

в результате воздействия тепла достаточно мощного облучения. ЭСП пленочных образцов до и после светового старения свидетельствуют о неизменности максимумов поглощения. Следовательно, исследованные соединения можно использовать и как красящие пигменты.

Учитывая тот факт, что ПВХ широко применяется для изготовления различных напольных покрытий (линолеум, ламинат и др.), спортивных покрытий и обуви, важной характеристикой является стойкость материала к механическому истиранию (ГОСТ 8975-75). Обсуждается влияние малых количеств I-V на данное свойство.

Проведены испытания стойкости к агрессивным средам пленок ПВХ, содержащих Вигостаб БКЦ и анизотропные добавки (ГОСТ 12020-72). Оценена сопротивляемость материала воздействию агрессивных сред.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 24 и Гранта РФФИ 12-03-00370-а.

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ МАЛОЙ МОЩНОСТИ НА СТРУКТУРУ ПЛЕНОК АМОРФНОГО КРЕМНИЯ

Нефедов Д.В.[1], Маркин А.В.[2], Сердобинцев А.А.[1]

[1] *Саратовский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, г. Саратов, Россия*

[2] *Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, г. Саратов, Россия*

nefedov_dv@rambler.ru

Получение нанокристаллического кремния в аморфных кремниевых пленках возможно различными путями. Пожалуй, одним из наиболее интересных и перспективных методов является кристаллизация аморфного кремния под действием высокомощных лазерных импульсов [1]. В то же время мало внимания уделено возможности кристаллизации аморфных кремниевых пленок лазерным излучением малой мощности.

Поэтому целью работы явилось изучение влияния лазерного излучения малой мощности на структуру аморфных кремниевых пленок.

Исходные пленки аморфного гидрогенизированного кремния осаждали на подложку из стекла, методом разложения моносилана (SiH_4) в СВЧ плазме газового разряда низкого давления. Регистрацию спектров комбинационного рассеяния света (КРС) и лазерное воздействие осуществляли с применением зондовой нанолаборатории Ntegra Spectra. В качестве источника лазерного излучения использовали твердотельный лазер с длиной волны 473 нм и максимальной выходной мощностью 35 мВт. Методика измерения спектров КРС и проведение лазерного воздействия заключались в следующем: вначале производилось измерение спектров КРС исходной пленки на минимальной мощности излучения лазера, затем мощность лазера увеличивалась до максимально возможной величины, и в течение определенного времени производилось лазерное воздействие на пленку, далее снова производилось измерение спектров КРС на минимальной мощности.

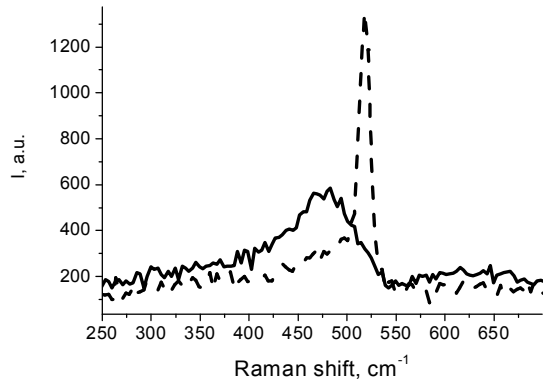


Рис. 1. Спектры КРС исходной пленки – сплошная линия, после лазерного воздействия – пунктирная линия

Анализ полученных спектров показал, что максимум аморфного пика исходной пленки находится в области 471 $см^{-1}$, ширина пика на полувысоте составляет 62 $см^{-1}$, а интенсивность 550 отн.ед. Лазерное воздействие с мощностью излучения 35 мВт привело к смещению пика в область 517 $см^{-1}$, уменьшению его ширины на полувысоте до 11,6 $см^{-1}$ и росту интенсивности до 1350 отн.ед.

Смещение пика спектра КРС в область больших волновых чисел и уменьшение его ширины свидетельствует о возникновении областей сформированных из нанокристаллов кремния [2]. Таким образом, согласно результатам КРС, лазерное излучение малой мощности способно изменить структуру пленки аморфного кремния в сторону увеличения ее кристалличности.

1. Г.А. Качурин, С.Г. Черкова, В.А. Володин и др. *ФТП*, 2008, **42**, 181-186.
2. А.Г. Казанский, Е.И. Теруков, П.А. Форш и др. *ФТП*, 2011, **45**, 518-523.

ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОСАДКОВ $UO_2 – ThO_2$ В СРЕДЕ ГАЛОГЕНИДНЫХ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ

Кротов В.Е., Кудяков В.Я.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии наук
г. Екатеринбург, Россия, ул. Академическая, д. 20, dir@ihte.uran.ru

Твердые растворы UO_2-ThO_2 являются перспективным ядерным горючим реакторов на быстрых нейтронах, которые позволяют вовлечь в топливный цикл большие запасы природного тория в результате образования из него делящегося изотопа урана с массовым числом 233.
Известно, что для производства ТВЭЛов применяют диоксид урана, который получают как в водных средах, так и в солевых расплавах. Расплавленный электролит $(NaCl- KCl)_{экв}$-UO_2Cl_2-$ThCl_4$ мы использовали для приготовления твердого раствора UO_2-ThO_2. Процесс его образования можно упрощенно представить с помощью двух реакций. Первая из них – восстановление на катоде иона уранила до диоксида:

$$UO_2^{2+}(\text{распл}) + 2e = UO_2(\text{т}) \qquad (1)$$

Появившийся диоксид урана вступает в реакцию обмена с тетрахлоридом тория с образованием твердого раствора:

$$UO_2(\text{т}) + xThCl_4(\text{распл}) = xThO_2 \cdot (1\text{-}x)UO_2(\text{т}) + xUCl_4(\text{распл}). \qquad (2)$$

Последующая кристаллизация UO_2 протекает на поверхности твердого раствора с внедрением в его кристаллическую решетку. Одновременно протекает и реакция обмена с диоксидом урана, находящимся в составе твердого раствора.
Содержание диоксидов урана и тория в катодном осадке зависит от соотношения скоростей реакций (1) и (2). Чем больше будет скорость реакции (2) по сравнению со скоростью реакции (1), тем выше следует ожидать концентрацию диоксида тория в твердом растворе.
В гальваностатических условиях при 700 ^{0}C получены катодные осадки UO_2-ThO_2, содержащие до 50 мол.% ThO_2. Установлено, что они представляют собой однофазный кубический твердый раствор, в котором уран и торий распределены равномерно. Выявлено влияние плотности тока электролиза на количественный состав катодных осадков. Как и следовало ожидать, при ее увеличении содержание диоксида тория в катодном осадке уменьшается с 50 до 30 мол.% при возрастании плотности тока электролиза от 0.04 до 0.23 А/см^2. Такое изменение состава UO_2-ThO_2 объясняется возрастанием скорости реакции (1) по сравнению со скоростью реакции обмена (2). После электролиза в солевом электролите уменьшилась концентрация тетрахлорида тория, и появился в эквивалентном количестве тетрахлорид урана. С увеличением содержания ThO_2 в катодном продукте закономерно возрастал параметр кристаллической решетки твердого раствора.
Установлено, что концентрация ThO_2, равная 50 мол%, является предельно возможной и определяется термодинамикой реакции (2). Из-за отсутствия данных для твердого раствора проведен расчет условной константы равновесия K* реакции полного замещения урана на торий в диоксиде

$$UO_2(\text{т}) + ThCl_4(\text{распл}) = ThO_2(\text{т}) + UCl_4(\text{распл}). \qquad (3)$$

В расплаве $(NaCl- KCl)_{экв}$ ее величина $K^* = \frac{[UCl_4]}{[ThCl_4]} = K\frac{\gamma^*(ThCl_4)}{\gamma^*(UCl_4)}$ оказалась близка к 1 при температуре 1000 ^{0}K. Следовательно, только половина урана может замещаться торием, что и установлено экспериментально.

ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОСАДКОВ $UO_2 – ThO_2 – ZrO_2$ В СРЕДЕ ГАЛОГЕНИДНЫХ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ

Кротов В.Е.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии наук
г. Екатеринбург, Россия, ул. Академическая, д. 20, dir@ihte.uran.ru

Расплавленные солевые галогениды нашли применение в качестве среды для электролитического получения кристаллического диоксида урана, плотность которого близка к теоретической. Их также можно использовать для получения кристаллических катодных осадков, содержащих, наряду с UO_2, оксиды других элементов.
Процесс образования их на катоде можно представить схематично состоящим из двух протекающих одновременно реакций: восстановления на катоде до диоксида урана ионов уранила (1), присутствующих

в расплавленном электролите, и обмена (2) между появившимся диоксидом и другим электрохимически неактивным компонентом солевого расплава

UO_2^{2+} (распл) + 2e = UO_2 (т) . (1)

yUO_2(т) + 4x$MeГ_y$ (распл) =(4x$MeO_{y/2}$)· y(1-x)UO_2 (т) + xy$UГ_4$ (распл). (2)

Последующая кристаллизация UO_2 протекает на поверхности твердого раствора с внедрением в его кристаллическую решетку. Одновременно протекает и реакция обмена с диоксидом урана, находящимся в составе твердого раствора. Количественный состав твердого раствора определяется соотношением скоростей этих двух реакций. При увеличении скорости реакции (1) по сравнению со скоростью реакции (2) катодный осадок должен обогащаться диоксидом урана при прочих равных условиях.

Ранее в расплавленном электролите $(NaCl\text{-}KCl)_{экв}$-UO_2Cl_2, содержащем $ThCl_4$ или $ZrCl_4$ были получены катодные осадки UO_2-ThO_2 и UO_2-ZrO_2. Представляет интерес проследить влияние хлоридов тория и циркония при их одновременном присутствии в расплаве на состав катодных осадков UO_2-ThO_2 - ZrO_2.

В гальваностатических условиях при 700 ^{0}C получены катодные осадки, содержащие, мол%: UO_2 (38-69) - ThO_2 (5-16) - ZrO_2 (20-46). При этом концентрация $ThCl_4$ в расплаве составляла 1,2 мол.% и превышала содержание $ZrCl_4$. Как и следовало ожидать, с ростом плотности тока электролиза концентрация диоксида урана в катодном осадке возрастала, а содержания ThO_2 и ZrO_2 уменьшались. Закономерное изменение его состава при увеличении плотности тока электролиза обусловлено возрастанием скорости реакции (1). Установлено, что катодные осадки включают две кубические фазы, в которых уран и торий и цирконий распределены равномерно.

Во всех случаях концентрация ZrO_2 в оксидной фазе была больше, чем ThO_2, несмотря на то, что содержание их тетрахлоридов в электролите было обратным. Рассчитанное для растворителя $(NaCl\text{-}KCl)_{экв}$ значение условной константы равновесия $K^* = \frac{[UCl_4]}{[MeCl_4]} = K\frac{\gamma^*(MeCl_4)}{\gamma^*(UCl_4)}$ реакции полного замещения урана UO_2(т) + $MeCl_4$ (распл) = MeO_2(т) + UCl_4 (распл). (3)

равно для циркония 125, а для тория оно близко к единице при температуре 1000 ^{0}K. Преимущественное обогащение катодного осадка цирконием по сравнению с торием связано со смещением вправо равновесия реакции (2) в случае тетрахлорида циркония и, практически, полным переходом циркония из приэлектродного слоя в оксидную фазу, в то время как в катодный осадок может перейти только часть тория.

РАСЧЕТ НЕПРЕРЫВНОГО ВАРИАНТА ПРОЦЕССА СУШКИ ВОЛОКНА

Зуева Г.А.[1], Кокурина Г.Н.[1], Падохин В.А.[2], Карасев В.А.[1]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
zueva_galina15@mail.ru

Анализ возможных способов интенсификации процесса сушки показал, что эффективным способом сушки волокнистых материалов является комбинированная радиационно-конвективная сушка. Применение в аппарате радиационно-конвективного энергоподвода позволяет добиться высокой равномерности прогрева, дает возможность получить значительную интенсивность сушки, высокое качество обрабатываемого материала и низкие удельные затраты на сушку пара и электроэнергии.

Создание нового сушильного оборудования комбинированного действия, в котором могут быть задействованы разные по своей физической природе механизмы ускорения явлений переноса, возможно только на базе научно обоснованного метода расчета тепломассопереноса, осложненного фазовыми переходами, адекватно отражающего интенсифицирующее влияние комбинированного подвода энергии.

При расчете сушилки непрерывного действия обязательно требуется определить продолжительность сушки при средних параметрах режима по расчетному уравнению продолжительности процесса для данного материала. Нами получены аналитические решения краевых задач теплопроводности, в том числе решения задачи Стефана [1,2], позволяющие рассчитывать кинетику процесса сушки волокна и определять время процесса сушки, что необходимо для расчета сушилки.

Процедура расчета непрерывного варианта процесса конвективной сушки волокна построена на основании разработанного нами обобщенного математического описания процесса сушки волокнистого материала, включающего описание трех основных периодов: периода прогрева волокна, а также первого и второго периодов сушки. Расчетные температурные кривые нами получены в работе [1] с учетом действия внутренних источников теплоты, вызванных ударным нагружением материала и подводом лучистой энергии, оказывающих интенсифицирующее действие на теплообмен. В результате расчета получаем продолжительность процесса сушки, необходимую для расчета сушилки.

Математическая модель была проанализирована нами в среде MathCAD для волокон различных типов. Полученные результаты расчета хорошо согласуются с известными из литературы экспериментальными данными, что позволяет использовать предложенное математическое описание, вычислительный программный комплекс в практике инженерных расчетов сушильного оборудования интенсивного действия.

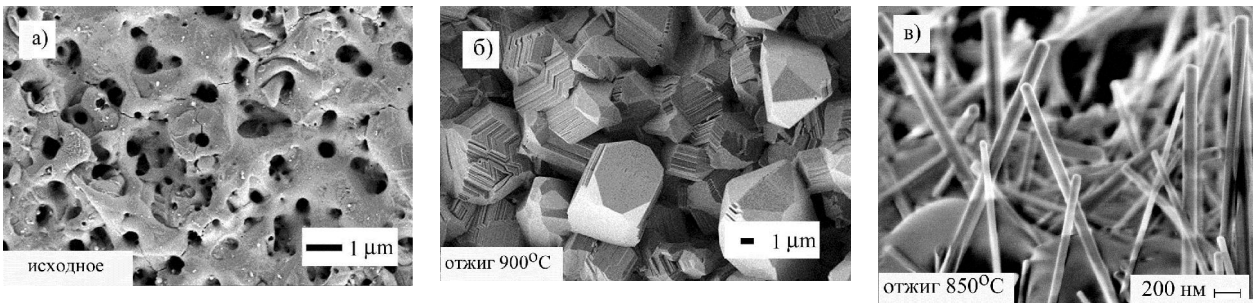
1. Г.А. Зуева, Г.Н. Кокурина, В.А. Падохин, Н.А. Зуев. *Изв. Вузов. Химия и химич. технология*, 2009, **52 (9)**, 102-105.
2. Г.А. Зуева, В.А. Падохин, Г.В.Кокурина, Н.В Лукьянчикова. *Изв. вузов. Химия и химич. технология,* 2009, **52 (1)**, 119-121.

РОСТ МИКРОКРИСТАЛЛОВ И ВИСКЕРОВ НА ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЯХ, СФОРМИРОВАННЫХ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ НА ТИТАНЕ

Руднев В.С.[1,2], Васильева М.С.[2], Лукиянчук И.В.[1]
[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, пр-т 100 лет Владивостока,159, г. Владивосток, 690022, Россия
[2]Дальневосточный федеральный университет, 690950, г. Владивосток, ул., Суханова, 8, ДВФУ.
E-mail:rudnevvs@ich.dvo.ru

Плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) - анодное или переменотоковое анодно-катодное окисление поверхности металлов в электролитах при напряжениях, вызывающих электрические искровые и микродуговые электрические разряды на границе раздела электролит/металл. Наряду с электрохимическим окислением на поверхности, в местах разрядов, инициируются фазовые переходы, термопревращения электролитического осадка, реакции, характерные для гидротермального и плазмохимического синтеза, термолиз воды и др. Уже традиционно ПЭО применяют для формирования защитных покрытий на вентильных металлах. В последние годы достаточно интенсивно исследуют возможности метода для получения оксидных слоев сложного химического состав с определенными функциональными свойствами. Например, биоинертных с фосфатами кальция, каталитически активных с оксидами переходных металлов и благородными металлами, магнитоактивных с соединениями железа, кобальта, никеля и др. Во всех случаях важно знать организацию поверхности оксидных покрытий и ее изменение под действием внешних факторов, например, температурное поведение.

В докладе будут обсуждены закономерности температурного поведения каталитически активных систем ZrO_2+CeO_x+TiO_2/Ti (1) и NiO+CuO/TiO_2/Ti (2). Система (1) получена методом ПЭО, система (2) сочетанием методов ПЭО+импрегнирование. При температурах свыше 800^{o}C на поверхности системы (1) растут оксидные кристаллы, рис.а,б), на поверхности (2) - оксидные вискеры, рис. в). Будет проанализирован их состав, условия образования и их влияние на каталитическую активность исследуемых систем покрытие/металл.



ВЫРАЩИВАНИЕ САПФИРОВЫХ ВОЛОКОН СПОСОБОМ СТЕПАНОВА

Стрюков Д.О., Россоленко С.Н., Курлов В.Н.
Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, Россия
strryukov@issp.ac.ru

Благодаря уникальному комплексу физических свойств (высокая температура плавления, большой диапазон оптического пропускания, высокие твердость, прочность, стойкость к термоудару, химическая инертность, теплопроводность, радиационная прочность, гибкость и т.д.) сапфировые монокристаллические волокна являются перспективным материалом для их использования в качестве: средств доставки лазерной энергии, световодов для контроля уровня радиации и температуры в активной зоне реактора, эффективных армирующих компонентов в высокотемпературных композитах.

В ИФТТ РАН разработана методика группового выращивания из расплава сапфировых волокон диаметром менее 200 мкм. Решение технически очень сложной задачи формирования и поддержания диаметра волокна в процессе выращивания сводилось не только к оптимизации скоростей выращивания и температурных режимов в зоне кристаллизации, но и к использованию новых подходов к конструкции формообразующих устройств и системе контроля за состоянием фронта кристаллизации. Уменьшение диаметра сапфирового волокна существенно усложняет процесс его выращивания из-за уменьшения вклада поверхностного натяжения мениска расплава, обеспечивающего условия устойчивого роста. Это ведет к значительному снижению температурного диапазона в зоне кристаллизации при одновременном сужении диапазона скоростей вытягивания.
Для осуществления контроля диаметра волокна и предотвращения переохлаждения межфазной границы в процессе выращивания была разработана автоматическая система управления с использованием датчика веса [1]. На основе численного решения уравнения Лапласа исследованы профильные кривые малых менисков расплава и построены поверхности зависимостей высоты мениска от внешнего статического давления и радиуса формообразователя.
Параллельно с анализом весового сигнала проводилась визуализация процесса выращивания с помощью цифровой камеры высокого разрешения для получения дополнительной информации о состоянии условий в зоне кристаллизации, Рис. 1.

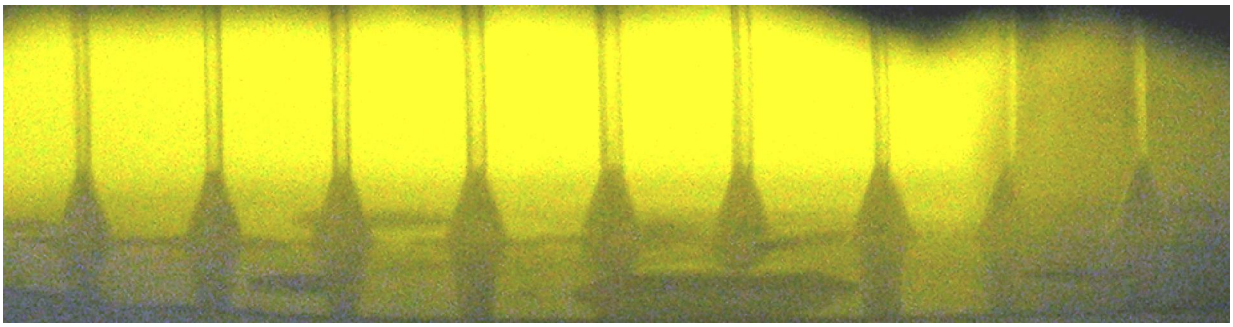


Рис. 1. Групповое выращивание сапфировых волокон диаметром менее 200 мкм.

Отдельное внимание уделялось разработке системе стабилизации диаметра волокон, предотвращающая их колебания в восходящем газовом потоке тепловой зоны, что позволило существенно повысить оптическое пропускание выращиваемых волокон.

1 N.V.Abrosimov, V.N.Kurlov, S.N.Rossolenko. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2003, **46**, 1-57.

ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ ПОЛИМЕР-УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ НАНОТРУБОК С ПОМОЩЬЮ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Устинович К.Б.[1], Паренаго О.О.[1], Савилов С.В.[2], Лунин В.В.[1,2]
[1]*Институт общей и неорганической химии Российской академии наук, Москва, Россия*
[2] *Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия,* ustinovich.k@gmail.com

На сегодняшний день химия наноразмерных материалов является одной из наиболее динамично развивающихся областей науки. Ее достижения становятся неотъемлемой частью повседневной жизни, находя применение в медицине, энергетике, катализе, химии полимеров и материаловедении. Нанодисперсные состояния многих веществ кардинально отличаются по своим свойствам от их макроскопических форм; при этом в одном материале порой удается совместить совершенно различные механические характеристики: одновременно увеличить твердость и пластичность, сохранив при этом легкость за счет добавления, например, углеродных нанотрубок (УНТ) в малых концентрациях. Параллельно развиваются и сверхкритические флюидные технологии (СКФ). Все большее значение приобретают они как в процессах получения наночастиц, так и последующих манипуляций с ними – очистки, диспергирования в различных матрицах, модификации поверхности и пр.
Целью настоящего исследования являлась разработка основ методов получения гибридных полимер-углеродных материалов на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) с использованием технологии импрегнации с помощью сверхкритического диоксида углерода с последующей микронизацией. Использовались многостенные УНТ конической и цилиндрической структуры,

синтезированные пиролитическим разложением бензольных растворов ацетилацетоната никеля и ферроцена при 600 и 750°С, соответственно. Для очистки от примесей продукты подвергали отжигу на воздухе при температуре 350-400°С в течение 2 ч, а для очистки от металлов – промывали 10М раствором HCl при ультразвуком воздействии и нагревании. Импрегнацию образцов поликарбоната и полиметилметакрилата МУНТ проводили методом SAS (Supercritical Anti-Solvent). Навески полимеров растворяли в подходящем растворителе (хлороформ, дихлорметан, N-метилпирролидон и др.), затем сонохимически диспергировали в полученном растворе МУНТ непосредственно перед исползованием. Импрегнацию/распыление проводили при давлениях 100-300 бар, температурах 30-80º С и соотношении объемных потоков CO_2 к потоку раствора целевого продукта 20:1 - 50:1. Полученные частицы охарактеризовывали методами СЭМ, ТЭС, ЭПР, ЯМР, ИК. Показано, что импрегнация поликабонатов и полиметилметакрилатов многостенными углеродными нанотрубками методом SAS является перспективным подходом к дизайну новых гибридных полимер-углеродных материалов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТОДОМ БТА – БАЛЛИСТИЧЕСКОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Недопекин Ф.В., Петренко А.А.
Донецкий национальный университет, Донецк, Украина
Nedopekin@dongu.donetsk.ua

Для исследования структурно-фазовых переходов в твердых телах и в расплавах широко используются методы термического анализа. Широко используются два метода: простой Термический Анализ, в котором используется одна термопара и прибор, регистрирующий её термоЭДС. Но он имеет низкую чувствительность. Второй метод – ДТА - дифференциально-термический анализ, в котором применяются две термопары: одна помещается в исследуемое вещество, а вторая - в эталонное, в котором заведомо нет никаких структурных, а следовательно и тепловых процессов. Метод БТА имеет более высокую чувствительность, но, к сожалению, не только к полезным сигналам, но и к посторонним тепловым эффектам. На регистрирующий прибор подается разностная ЭДС от этих термопар

Общим недостатком обоих методов является то, что в них используется транзитное нагревание, т.е. производится линейный нагрев вещества значительно выше температуры плавления, а затем такое же транзитное охлаждение существенно ниже температуры кристаллизации. Плавление и кристаллизация изучаются на одной термограмме. При транзитных методах нагревания и охлаждения в образце при фазовых переходах возникают значительные температурные градиенты, которые и приводят к их «размыванию» на термограммах, т.к. ни плавление, ни кристаллизация не происходят мгновенно и во всем объеме.

Единственный способ избавится от этого «недостатка» - это исследование фазовых переходов при условии отсутствия температурных градиентов в исследуемом веществе при фазовом переходе.

В разработанном методе БТА плавление и кристаллизация изучаются отдельно и по разной технологии, т.к. кинетика этих процессов принципиально разная.

Техническая сущность метода БТА заключается в том, что экстремальные температуры нагревания или охлаждения достигаются за счет тепловой инерции нагревательной печи путем постепенного приближения к температуре фазового перехода серией последовательных циклов нагревания и охлаждения образца. Это означает, что при температуре фазового перехода в образце полностью отсутствуют температурные градиенты, т.к. в этот момент происходит изменение направления теплового потока от нагревания к охлаждению или наоборот.

В методе БТА используется одна термопара, самопишущий потенциометр регистрирует абсолютную термопару в образце. На термограмме отсутствуют посторонние тепловые эффекты, обусловленными не структурно-фазовыми переходами. Метод БТА очень прост и может использоваться как экспресс- анализ при любом количестве вещества. Метод БТА позволяет производить термографирование без непосредственного контактирования термопары с веществом, например, в запаянных капсулах Степанова, т.к. весь объем вещества вместе с тиглем находятся при одной и той же температуре, следовательно, любые экзо- или эндотепловые эффекты на термограммах регистрируются в чистом виде и строго при фиксированной температуре. В этом методе полностью отсутствуют явление «размытия» фазового перехода, что особенно важно.

Метод БТА впервые позволил зарегистрировать величину предкристаллизационного переохлаждения расплавов с точностью до долей градуса, с высокой повторяемостью. Методом БТА удается зарегистрировать разницу температуры плавления по различным кристаллографическим направлениям с разницей в $1\text{-}2^0$С. Метод БТА успешно используется более 10 лет и результаты, полученные с его помощью, опубликованы.

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КАРБИДОКРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКИ С УПРАВЛЯЕМЫМ СОСТАВОМ И СВОЙСТВАМИ

Шикунов С.Л., Филонов К.Н., Ершов А.Е., Курлов В.Н.
Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка Московской обл.
e-mail: shikunov@issp.ac.ru

В ИФТТ РАН разработан новый метод получения многофункциональной карбидокремниевой керамики, изделия из которой широко применяются в машиностроении, на предприятиях оборонной, металлургической, пищевой, химической, нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности.

Методика получения карбидокремниевой керамики основана на взаимодействии расплава кремния с углеродом, находящимся в заранее скомпонованной заготовке определенного состава и пористости (в состав заготовки входят - углерод, карбид кремния, органическая связка). Безусловным достоинством методики являются возможность в широких пределах изменять фазовый состав и структуру керамики. Используя один и тот же парк оборудования, можно получать керамику с содержанием карбида кремния от 40 до 97%. Изменяя соотношение карбида кремния, углерода и связующего в исходной заготовке, контролируемым образом изменяется структура материала и соотношение фаз SiC – C – Si в нём, таким образом удаётся оптимизировать материал применительно к требованиям, предъявляемым условиями эксплуатации конкретного изделия.



Разработанная методика позволяет получать низкоплотную керамику с большим содержанием остаточного углерода (аналог силицированного графита), с хорошими антифрикционными свойствами, при этом материал легко обрабатывается резцом. Введение нанопорошков карбида кремния в состав керамики позволяет получить материал с высокой плотностью (3,1-3,15 г/см^3) и низким содержанием остаточного кремния – аналогичный по своим характеристикам горячепрессованному карбиду кремния, но существенно более дешевый в производстве.

С использованием разработанной нами методики изготовлены и успешно испытаны (на предприятиях, использующих в своих изделиях детали из карбидокремниевой керамики) опытные образцы: пар трения для торцовых уплотнений, детали подшипников скольжения (рис.1), тигли для плавки цветных металлов, элементы оснастки для разливки сплавов, чехлы термопар. С использованием наноструктурированной керамики изготовлены опытные образцы нагревательных элементов, которые обладают высокой стойкостью к окислению и термоудару. Нагреватели прошли испытания в условиях агрессивных сред при температурах, превышающих 1500°C и выдержали многократные циклы быстрого нагрева - охлаждения.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СТРУКТУРУ И МОРФОЛОГИЮ НАНОГИДРОКСИАПАТИТА

Рудин В.Н., Северин А.В., Николаев А.Л., Гопин А.В., Бурлов П.С.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия, Ленинские горы, д.1, стр. 3, ГСП-2, 119992
e-mail: helbyv@mail.ru

Наногидроксиапатит (НГАП) используется как биоматериал для регенерации костной ткани поскольку он по химическому и кристаллографическому составу является главным неорганическим компонентом природной кости и участвует в ее минерализации. НГАП является биосовместимым и биоактивным материалом, входящим в состав не только костной ткани, но и в состав плазмы крови. В настоящее время необходим поиск препаратов НГАП обеспечивающих максимальный эффект при минимальной дозе. Существующие формы НГАП имеют относительно большой размер по сравнению с размерами кристаллов, находящихся в кровотоке (5-20 нм, нативный НГАП), и их свойства не всегда удовлетворяют функциональным требованиям для новых материалов. Поэтому целью данной работы является модификация НГАП в процессе его синтеза с помощью наложения УЗ поля различной частоты и интенсивности. В ходе экспериментов предполагалось выявить механизм влияния различных параметров

ультразвукового воздействия на морфологию и структуру НГАП, а также поиск резонансного воздействия, при котором образуется ГАП, близкий по морфологии и размерам к нативному НГАП.
Синтез НГАП проводился в специальной УЗ-ячейке с переменными частотами воздействия (22,0 кГц, 0,7 МГц и 2,6 МГц, а также с использованием комбинированных частот составляющих 1,5 и 3,0 МГц (+ набор гармоник 1.5n)) путем добавления фосфорной кислоты со скоростью 0,010 мл/с в разбавленную суспензию $Ca(OH)_2$ с изменением вводимой мощности излучения и точки ввода кислоты.. Для 22 кГц вводимая мощность изменялась в пределах 30-70 Вт, для 0,7 МГц – от 5 до 8,3 Вт, для 2,6 МГц составляла 4,2 Вт, общая вводимая мощность для комбинации частот составляла 4,2 Вт. Контроль за синтезом проводили по изменению pH смеси и температуры. Полученные образцы анализировали методами РФА и ПЭМ.
Для всех полученных образцов построены функции распределения по размерам. Из результатов экспериментов следует, что изменение частоты излучения оказывает наиболее ощутимое (по сравнению с мощностью УЗ-воздействия и точкой его приложения) воздействие на морфологию частиц, причем, длина кристаллов изменяется с 130 до 70 нм (по сравнению с тестовым опытом проведенным без воздействия УЗ), а ширина — (при уменьшении частоты с 2,64 МГц до 0,7 МГц и 22 кГц) с 30 до 20 нм. Следует особо отметить, что использование комбинированных частот вызывало резкое уменьшение размеров кристаллов - длины кристаллов до 20 нм и ширины до 5 нм, что, по-видимому, связано с совпадением резонансных частот колебания наночастиц и налагаемой частоты УЗ-излучателя. Размеры данных частиц оказались близкими к размерам нативного гидроксиапатита указанных в литературе. Кроме того, РФА анализ показал, что размер блоков кристаллов уменьшился с 25 до 14 нм. Увеличение мощности УЗ-излучения приводит к уменьшению среднего размера кристаллов по длине и ширине ~ на 10-20%. Положение точки ввода кислоты (вплотную к излучателю или вдали от излучателя) практически не влияет на размер образующихся кристаллов.
УЗ-воздействие влияет также на морфологию образующихся нанокристаллов и степень их агрегации. В работе обсужден вопрос о соотнесении энергетических параметрах УЗ-воздействия и энергетике самой химической реакции синтеза, а также о степени влияния УЗ на различные стадии формирования наночастиц с целю выявления механизма данного процесса.
Таким образом, варьируя параметры УЗ-воздействия оказалось возможным получать НГАП с различными размерами, различной морфологии и степенью агрегации.

ОСОБЕННОСТИ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ БИОМОРФНЫХ КАРБИДОКРЕМНИЕВЫХ КЕРАМИК

Ершов А.Е., Классен Н.В., Курлов В.Н.
Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, Россия
ershov@issp.ac.ru

В последние 15-20 лет в мире начали активно изучать новый класс материалов – биоморфные карбидокремниевые керамики. Особенностью таких материалов является использование древесины в качестве основы для их получения. Образец древесины пиролизуют, т.е. нагревают до высокой температуры в инертной среде. Образовавшийся в результате пиролиза пористый углеродный каркас пропитывают расплавом кремния, получая в результате композит *SiC–Si*. Удаляя остаточный кремний можно получить пористый карбидокремниевый каркас, сохраняющий исходную структуру древесины.
Микроканальная структура таких керамик делает их перспективной основой для создания композитов для традиционных и специальных применений. Например, биоморфные композиты углерод – тяжелый металл могут быть применены для преобразования ионизирующих излучений в электроэнергию [1]. В то же время, возможность изменения таких характеристик как объемная доля, форма и размеры каналов за счет простого выбора исходной древесины позволяет управлять свойствами получаемых композитов в широких пределах. В частности, возможность управления коэффициентом термического расширения (КТР) композита может быть использована для создания переходных слоев при сварке керамических и металлических деталей [2], снижающих термоупругие напряжения за счет плавного перехода от КТР карбида кремния к КТР металла. Тот же принцип компенсации КТР может помочь предотвратить отслоение карбидокремниевых покрытий при их нанесении на металл.
В представляемой работе были опробованы различные способы получения композитов карбид кремния – металл (металлический сплав): пропитка карбидокремниевой матрицы чистыми металлами, пропитка металлом под давлением, использование сплавов легированнх титаном и кремнием, предварительное нанесение защитного покрытия из карбида титана на внутреннюю поверхность каналов. Рассмотрены достоинства и недостатки этих методов. Получены образцы композитов на основе биоморфной карбидокремниевой матрицы, каналы которой заполнены различными металлами и сплавами.

Измеренные значения КТР полученных композитов занимают промежуточные значения между КТР чистого металла и карбида кремния, что необходимо для обеспечения качественной сварки между керамическими и металлическими изделиями Показано, что можно управлять КТР композита карбид кремния – металл изменением пористости исходной карбидокремниевой матрицы.

1. А.Е. Ершов, В.В. Кедров, Н.В. Классен, С.З. Шмурак, И.М. Шмытько, О.А. Шахрай, В.Н. Курлов, С.В. Кошелев. *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Техническая физика и автоматизация*, 2011, 66, 132-139.
2. С.Л. Шикунов, К.Н. Филонов, А.Е. Ершов, Н.В. Классен, В.Н. Курлов. *Материаловедение*, 2012, 176, 51-58.

ТЕМПЛАТ – АССИСТИРУЕМЫЙ ЗОЛЬ – ГЕЛЬ СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ТРАНСЭТЕРИФИКАЦИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ С МЕТАНОЛОМ

Ямановская И.А.[1], Редозубов А.А.[2], Виноградов В.В.[1,2], Агафонов А.В.[1,2]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
xttnism@mail.ru

В процессе трансэтерификации растительных масел с метанолом получают смесь метиловых эфиров жирных кислот, используемых в качестве биодизельного топлива, ежегодная мировая выработка которого к 2020 году должна составить около 10% от всего объема выпущенного горючего. Использование в качестве гомогенного катализатора этого процесса гидроксида калия или натрия существенно удорожает производство из-за трудностей, связанных с удалением щелочного остатка, разрушающего двигатель. Несмотря на явные преимущества гетерогенных катализаторов (простота отмывки, регенерация, многократное использование), высокая температура и давление, необходимая для работы катализаторов, не позволяет использовать их в качестве альтернативы гомогенным.
В данной работе получены новые типы высокоэффективных гетерогенных каталитических систем для процесса трансэтерификации растительных масел с метанолом.
В качестве прекурсора оксида алюминия был использован изопропоксид алюминия. Темплат – ассистируемым золь – гель методом получены мезопористые материалы с различным содержанием активной фазы – алюмината натрия. В качестве темплата были использованы надмолекулярные образования полиэтиленимина. Предложены подходы, позволяющие регулировать внутреннюю структуру формирующихся нанокомпозитов для использования их в качестве потенциальных гетерогенных катализаторов.
В зависимости от концентрации исходных компонентов были получены материалы, характеризующиеся различной удельной площадью поверхности (от 262 до 91 $м^2/г$), размером пор (от 7,4 до 20,1 нм) и объемом пор (от 0,48 до 0,19 $см^3/г$). По результатам рентгенофазового анализа показано, что основной кристаллической фазой в составе непрокаленных композитов является псевдобемит и гиббсит, переходящие в гамма форму оксида алюминия при прокаливании. Впервые показана высокая каталитическая активность синтезированных систем в процессе трансэтерификации растительных масел с метанолом. Степень превращения растительных масел в метиловые эфиры жирных кислот достигает 93% уже после 3ч обработки при 60^0С.
Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук № МК-2229.2012.3.

СИНТЕЗ ВЫСОКОЧИСТОГО ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО $BiFeO_3$

Егорышева А.В., Володин В.Д., Кувшинова Т.Б., Скориков В.М.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия
lpcao@igic.ras.ru

Феррит висмута $BiFeO_3$ (BFO) характеризуется одновременно спонтанными магнитным и сегнетоэлектрическим упорядочением, что позволяет реализовывать новые способы записи информации с помощью системы спиновых вихрей. Уникальность антиферромагнитной подсистемы BFO состоит в том, что локально атомы железа представляют собой «естественный чип», состоянием которого можно управлять внешним электрическим полем. Однако получение однофазного BFO является до сих пор нерешенной проблемой.
В силу термодинамических особенностей, процесс синтеза BFO сопровождается его частичной диссоциацией [1], в результате чего конечный продукт содержит примесные фазы Bi_2O_3, $Bi_{25}FeO_{39}$ и

$Bi_4Fe_2O_9$, присутствие которых существенно ухудшает его свойства. Основной задачей нашего исследования являлся синтез высокочистого поликристаллического BFO. Снижение температуры образования BFO позволяет вести синтез в области большей устойчивости этого соединения, что должно существенно уменьшить появление других фаз. Путем к этому является использование исходных веществ в виде порошков с малым размером и узким распределением по размеру зерен. Не менее важно в данном случае изучение кинетики протекания реакции и ее зависимости от температуры синтеза.
Тем не менее, авторы предшествующих работ не уделяли внимания данному фактору. Для получения прекурсоров мы использовали методы механоактивации и химического соосаждения. Изучено влияние условий механоактивации на морфологию порошка и фазовый состав смеси оксидов Bi_2O_3 и Fe_2O_3. Установлено, что непосредственно в процессе механоактивации при выбранных условиях образование кристаллических фаз ферритов висмута не наблюдалось. Показано, что температура начала взаимодействия оксидов не зависит от степени аморфизации смеси, в отличие от скоростей твердофазной реакции образования BFO и его диссоциации. Температура начала взаимодействия смеси гидроокисей, полученных методом химического соосаждения, примерно на 100 °C ниже, чем смеси после механоактивации. Установлено влияние температуры синтеза на кинетику образования BFO из гидроокисей. Исследованы фазовый состав и микроструктура продуктов твердофазного синтеза в зависимости от времени и температуры синтеза. Изучено влияние и проведено сравнение реакционной способности прекурсоров после механо- и химической активации с реакционной способностью предварительно не обработанных смесей оксидов, и оптимизированы условия синтеза BFO методом твердофазных реакций. В результате предложен способ получения высокочистого поликристаллического мультиферроика $BiFeO_3$, что позволило синтезировать материал с содержанием основной фазы не менее 99.7 мас.%. Концентрация примесных фаз не превышает 0.3 мас.%, что на порядок меньше, чем в лучших образцах, описанных в литературе.
Работа поддержана грантом РФФИ № 12-03-00297-а

1. J.L.Mukherjee, F.Y. Wang. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1971, **54**, 31–34.

РАЗРАБОТКА СТЕНДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ И СКОРОСТИ РОСТА ЧАСТИЦ ПРИ ДЕСУБЛИМАЦИИ

Донченко А.Ю., Гоголев Ю.Г., Блиничев В.Н.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
Donia_1988@mail.ru

Процесс десублимации широко используется в практике, потому изучение механизма роста кристаллической фазы и факторов, влияющих на него, имеет большое значение. Создание моделей процесса конденсации, определение его основных закономерностей затруднено отсутствием простых и доступных методов исследования стадий образования зародышей и роста твердой фазы. В связи с этим предлагаются методы изучения кинетики кристаллизации при десублимации.
Рассматривается метод экспериментальной оценки скорости образования зародышей сублимируемого вещества на плоской поверхности с использованием величины индукционного периода процесса конденсации. Для индукционного периода принимаются следующие допущения: пересыщение в процессе зародышеобразования остается постоянным, при этом постоянны скорости зародышеобразования и роста фазы; скорость зародышеобразования не зависит от образовавшихся зародышей. Предполагается, что пересыщение в системе создается практически мгновенно. Разработан экспериментальный стенд, позволяющий фиксировать время от момента создания пересыщения до начала изменения концентрации в системе. Следует отметить, что экспериментальная оценка индукционного периода условна, поскольку его протяженность фиксируется в разные периоды времени от начала конденсации в зависимости от чувствительности регистрирующей начало конденсации системы.
Для исследования скорости роста образовавшихся частиц твердой фазы выбран случай кристаллизации в режиме стационарного диффузионного потока вещества в матрице воздуха при определенных градиентах температур в системе испаритель – конденсатор. В экспериментальном стенде в качестве поверхности кристаллизации используется поверхность серебряного электрода кварцевой пластины – резонатора. Применение пьезокварцевого микровзвешивания и фиксация изменения температур с помощью кварцевых пластин *AT*- и *LC*-срезов позволяет с большой степенью точности измерять изменение массы и температуры кристаллизующегося вещества во времени.

ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК $NiFe_2O_4$ НА НЕПРОВОДЯЩИХ ПОДЛОЖКАХ МЕТОДОМ ИОННО-ЛУЧЕВОГО НАПЫЛЕНИЯ

Бусурин С.М.[1],Цыганков П.А.[2], Бусурина М.Л.[1], Боярченко О.Д.[1], Щукин А.С.[1], Сычев А.Е.
[1] *ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Московская обл., Россия*
[2]*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия*
busurin@ism.ac.ru

В работе исследована возможность получения материала $NiFe_2O_4$ с предсказуемыми газочувствительными свойствами и стабильным составом методом ионного-пучкового распыления порошка феррита заданного состава. Данный метод позволяет наносить тонкие пленки оксидных материалов на подложки как из проводящих, так и не проводящих материалов. Основным достоинством методики является возможность формирования слоев порядка 1 мкм в одну стадию. Используя исходный ферритовый порошок, полученный методом СВС, нанесены на непроводящие подложки из кремния Si(100) и флоат-стекла тонкие пленки феррита NiFe2O4 толщиной порядка 600 нм. Микроструктура представляла собой однородный слой, без трещин и других дефектов. Полученное покрытие состояло из агломерированных частиц с размерами менее 35 нм и представляло собой сплошную поликристаллическую пленку с отчетливо выраженной столбчатой текстурой, сформированной в направлении поступления материала. Характерные поперечные размеры столбчатой структуры для кремниевой подложки составляют 30-50нм. Причем, рост текстурированных кристаллитов начинался прямо с поверхности кремния, и, вероятно, задавался поверхностью подложки. Все полученные пленки были рентгено-прозрачными, вне зависимости от условий распыления и подложки. Дифрактограммы рентгено-фазового анализа имели вид характерный для аморфных материалов, поскольку размер зерен, из которых состояли пленки, довольно мал для значимой рентгеновской дифракции и формирования соответствующих пиков при существующей чувствительности метода РФА. Экспериментально определены режимы отжига пленок (770 K при 90 мин), при которых не происходит существенного роста зерен феррита и происходит стабилизация состава и свойств. Построение концентрационных профилей и распределение элементов в образцах выполнено методами вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) с помощью времяпролетного масс-спектрометра (TOF-SIMS). Выявлена температурная зависимость электросопротивления полученных пленок, как в атмосфере воздуха, так и в присутствии метана установлено, что она носит ниспадающий характер: значение сопротивления образцов заданного размера снижается от 39 кОм при комнатной до 10 кОм при температуре 450 K. Исследован характер влияния морфологических особенностей, микроструктуры и состава на электросопротивление и газочувствительность полученных пленок феррита никеля. Определён температурный интервал T = 384-421 K чувствительности пленки $NiFe_2O_4$ к метан-воздушной смеси 2.0 %об., а максимальное отношение S = RCH4/Rair = 1.12 достигается при 403 K.

Работа поддержана Советом по грантам Президента РФ МК-3195.2012.8, а также Президиумом РАН программа «Горение и взрыв».

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУСПЕНЗИЙ АЦЕТАТОТИТАНИЛА И ГИДРОКСОТИТАНИЛА БАРИЯ В ПМС-20

Иванов К.В., Агафонов А.В., Захаров А.Г.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук
ivk@isc-ras.ru

Электрореологические жидкости могут использоваться как идеальные механико-электрические интерфейсы, обладающие малым временем отклика. Принцип работы таких интерфейсов основан на управлении вязкостью и напряжением сдвига электрореологических жидкостей электрическим полем. Области применения устройств, основанных на электрореологическом эффекте, включают в себя тормозные системы, муфты сцепления, демпферы, робототехнические системы, системы для прецизионной обработки поверхностей, зажимные устройства. Целью работы являлось выявление влияния типа наполнителя на величину электрореологического эффекта. Нами проведено сравнение электрореологической эффективности двух типов наполнителей:содержащих полярные ацетатные группы в структуре материала и гидроксильные группы – ацетатотитанила и гидроксотитанила бария, подвергнутых разичной степени термической обработки. Это позволило выявить роль полярных групп в электрореологической активности материала- наполнителя.

В работе представлена методика золь-гель синтеза ультрадисперсного порошка $BaTiO(CH_3COO)_4$, который в процессе термической деструкции формирует фазу $BaTiO_3$ при 800°C. Также представлен метод соосаждения в щелочной среде, в результате которого формируются гидратированные кристаллиты кубического гидроксотитанила бария, структурные характеристики которого подобны титанату бария, что позволяет снизить энергетические затраты при получении $BaTiO_3$. В работе

проведен анализ синтезированных материалов с использованием дифференциально-сканирующей калориметрии, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, атомно-силовой микроскопии и термического анализа. Проведены диэлектрические измерения 30% суспензий синтезированных материалов в зависимости от частоты, а также от напряженности электрического поля. Электрореологические исследования полученных материалов проводили в полях переменного и постоянного тока в динамическом режиме. Было установлено, что в полях как переменного, так и постоянного тока электрореологический эффект суспензий с ростом температуры прокаливания наполнителя уменьшается. При этом электрореологический эффект, возникающий под действием переменных электрических полей, выше, чем вызываемый постоянным полем той же напряженности.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 11-03-00639

ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУР МЕТАЛЛ–ДИЭЛЕКТРИК–ПОЛУПРОВОДНИК СО СВЕРХТОНКИМ ОКИСЛОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДВУХЧАСТОТНОГО МЕТОДА

Анисимов И.А., Буров А.В., Георгиева А.И.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт радиотехники электроники им. В.А.Котельникова Российской академии наук,
Фрязино, Россия, gvc@ms.ire.rssi.ru

Одним из наиболее распространенных методов изучения свойств металл - диэлектрик – полупроводник (МДП)-структур является метод, основанный на анализе зависимости емкости МДП-структуры от напряжения на полевом электроде (ПЭ) V_G, так называемый метод вольтфарадных характеристик (ВФХ) или C-V метод. В случае «толстых» окислов с толщинами более 5 нм активное сопротивление диэлектрика гораздо больше сопротивления базы и падением напряжения на ней можно пренебречь. Для тонких и, особенно, сверхтонких (менее 4 нм) изолирующих слоев ситуация более сложная. Туннельная проводимость окисла достаточно велика и сравнима с проводимостью базы, активные токи в цепи ПЭ – подложка сопоставимы или превосходят емкостные, дополнительно возникают токи, обусловленные рождением электронно-дырочных пар основными носителями заряда, протуннелировавшими в полупроводник из ПЭ с энергиями больше ширины запрещенной зоны. Поэтому данных о высокочастотных емкости и проводимости структуры, измеренных на единственной частоте, недостаточно для определения «мгновенных» значений поверхностного изгиба зон и туннельной проводимости тонкого изолирующего слоя – неизвестных больше, чем известных. Для преодоления этих трудностей используют то обстоятельство, что значения импеданса зависят от частоты. Проводятся измерения активной и емкостной составляющих на двух высоких частотах – тем самым увеличивается число измеряемых параметров в два раза. Для определения сопротивления базы, туннельной проводимости, поверхностного изгиба зон и стимулированного туннелированием тока рождения электронно-дырочных пар этих данных достаточно. В связи с вышеуказанными обстоятельствами нами исследовались n-Si-МОП-структуры со сверхтонким окислом двухчастотным методом при комнатной температуре. Параметры структуры: полевой электрод Al-n^+-Si:P(концентрация доноров $N_d^+=10^{20}$ см$^{-3}$, площадь ПЭ $1{,}6\cdot10^{-3}$ см^2), изолированный от n-Si подложки ($N_d^+=2\cdot10^{15}$ см$^{-3}$) слой пирогенного 4 нм окисла (SiO_2). На рис.1 и 2 представлены графики измерений зависимостей $C(V_g)$ и $\sigma(V_g)$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-07-00662-а).

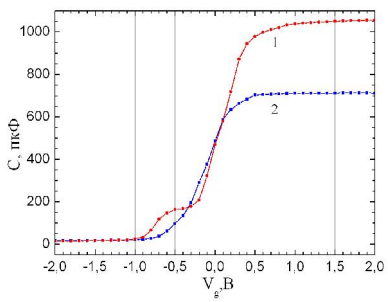


Рис.1 Высокочастотные ВФХ образца на частоте 500кГц (кривая 1) и на частоте 1МГц (кривая 2).

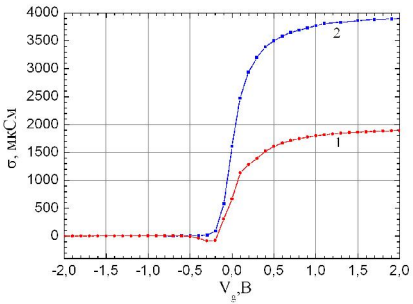


Рис.2 Проводимость σ образца, измеренная на частоте 500кГц (кривая 1) и на частоте 1МГц (кривая 2).

СТРУКТУРА И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ МАТРИЦЫ И БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ

Алексеева О.В., Родионова А.Н., Багровская Н.А., Агафонов А.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
ova@isc-ras.ru

В настоящее время ведутся интенсивные исследования, направленные на получение полимерсиликатных композиционных материалов. Полимеры, модифицированные органоглинами, существенно изменяют свои исходные характеристики, приобретая улучшенные физико-химические свойства, уже при низком содержании (менее 5%) наполнителя и могут найти практическое применение в различных областях промышленности, биохимии и медицине в качестве сенсоров, сорбентов, катализаторов.
Цель данной работы – модификация полисахарида частицами бентонита, исследование структуры и реологических свойств полученных композиционных материалов.
Объектом исследования служила гидроксиэтилцеллюлоза (ГОЭЦ) марки «Klucel», США. В качестве наполнителей были выбраны исходный бентонит марки «Sigma-Aldrich», США, и органо-модифицированный путем ионообменной реакции в 20% растворе хлорида триметилдодециламмония, имеющий органофильные свойства. Водные 2%-ые растворы ГОЭЦ и полимерные системы с наполнителями готовили гравиметрически. Концентрацию исходного и модифицированного бентонита варьировали от 0,5 до 5 массовых %. Композиционную пленку получали методом полива 2%-го раствора полимера на тефлоновую подложку с последующим испарением растворителя до постоянной массы композита.
Средний размер частиц органо-модифицированного и исходного бентонита измеряли методом лазерной дифракции на лазерном дифракционном анализаторе размера частиц "Analysette 22" COMPACT с диапазоном измерения от 0,3 до 300 мкм. На основании данных по распределению частиц органоглины по размерам установлено, что основную долю (~ 75 % масс.) в образцах составляют частицы с размерами 50-100 мкм.
Измерения вязкости проводили на ротационном вискозиметре «Реотест-2.1» с рабочими узлами цилиндр-цилиндр в диапазоне скоростей сдвига от 0,15 до 1312 $с^{-1}$ и интервале температур 293-318 К. Установлено, что введение органо-модифицированного бентонита приводит к значительному увеличению модуля упругости и вязкости водных растворов ГОЭЦ, что обусловлено образованием структурной сетки частиц бентонита в объеме полимерной матрицы.
Рентгеноструктурные исследования исходных и модифицированных пленок ГОЭЦ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1 (излучение CuK_{α}, λ=0,154 нм), модернизированном для работы с веществами в аморфном и поликристаллическом состояниях, в диапазоне углов 2θ=2-34 град. по схеме Дебая-Шерера. На дифрактограмме композиционной пленки обнаружено наличие рефлексов в области углов 2θ=4-6 град., положения которых совпадают с положениями рефлексов для органо-модифицированного бентонита.
Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-97528-р-центр-а).

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ Ga ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КНБ ИЗ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО ГНБ

Сенють В.Т., Ковалева С.А.
Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
vsenyut@tut.by

В ранее проведенных исследованиях [1] установлено, что в ходе механической обработки порошка гексагонального (графитоподобного) нитрида бора BN (ГНБ, пр.гр. P63/mmc) в аттриторе при оптимальных условиях происходит превращение ГНБ в фазы высокого давления - вюрцитный и кубический BN (КНБ, пр.гр. F-43m). При превышении оптимальных режимов наблюдается обратный переход КНБ в ГНБ и его рекристаллизация. При дальнейшем увеличении времени и интенсивности механоактивации порошка происходит аморфизация гексагональной фазы нитрида бора. Установлено, что на начальной стадии аттриторной обработки происходит образование ромбоэдрической модификации BN [2], которая обычно встречается как примесь к основной гексагональной структуре [3].
В работе изучали возможность использования галлия Ga в качестве каталитически активной добавки при получении кубической модификации BN из порошка гексагонального BN, предварительно подвергнутого механоактивации в аттриторе. Для экспериментов использовали механоактивированный субмикропорошок BN (пр.гр. P63/mmc), который смешивали с расплавленным Ga (5 мас.%) при температуре 40° С. Затем проводили р,Т-обработку в аппарате высокого давления «наковальня с лункой»

при следующих параметрах: P=2,0 ГПа, T =1200°С, время 15 с. Рентгеноструктурный анализ исходного механоактивированного BN показал наличие разупорядоченной фазы гексагонального BN, на что указывает уширение рефлекса (002) ГНБ, и кубического BN, который фиксируется по рефлексу $I_{max\ КНБ}$ (111). Проведенный рентгеноструктурный анализ образцов с добавлением Ga после р,Т-обработки показал, что интенсивность рефлекса (002) ГНБ существенно снизилась по сравнению с исходным состоянием и образцами после р,Т-обработки в аналогичных условиях без добавок Ga. При этом происходит увеличение интенсивности и сужение ширины рефлекса (111) КНБ, а также появление рефлексов (220) и (331). Формируемая фаза КНБ имеет увеличенный параметр кристаллической решётки a = 0,3651нм, что, возможно связано с образованием твердых растворов BN. Размер $ОКР_{КНБ}$ составил 8-10 нм. Кроме указанных фаз после р,Т – обработки отмечено присутствие вюрцитного BN, а также фаз бората галлия $GaBO_3$ и оксида галлия Ga_2O_3. Фаза галлия в композитах не обнаружена. Атомно-силовая микроскопия структуры полученных компактов показала, что частицы КНБ имеют размер 50 – 100 нм. На основании полученных данных высказано предположение, что активатором фазового превращения ГНБ → КНБ могут являться соединения галлия $GaBO_3$ и Ga_2O_3 [4].

1. В.Т. Сенють, С.А. Ковалева, Е.И. Мосунов, А.А. Стефанович. *Химия в интересах устойчивого развития*, 2009, Т.17, **№6**, 647-652.
2. В.Т. Сенють, С.А.Ковалева. *Тез. докл. VI-ой Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании*», г. Иваново, 2010 г, 218.
3. А.С.Голубев, А.В.Курдюмов, А.Н. Пилянкевич. *Нитрид бора. Структура, свойства, получение*. – Киев: Наук. думка, 1987.- 200 С.
4. И.С. Гладкая, Г.Н. Кремкова, Н.А. Бенделиани. *Сверхтвердые материалы*, 1996**,** №6, 9-15.

ПУЛЬСИРУЮЩИЙ МЕХАНИЗМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВОВ СО СКОРОСТЬЮ ЗВУКА

Недопекин Ф.В., Петренко А.А.
Донецкий национальный университет, Донецк, Украина, Nedopekin@dongu.donetsk.ua

Термический анализ- раздел материаловедения, изучающий изменение свойств материалов под воздействием температуры. Это метод исследования физ.-хим. и хим. процессов, основанный на регистрации температуры от времени [1].

Рассматривается новая модель кристаллизации и плавления веществ при следующих исходных предположениях:

1. Кристаллизация расплава всегда происходит на границе раздела фаз дискретно, путем отдельных импульсов.
2. Скорость кристаллизации единичного кристалла всегда равна скорости распространения звука в твердом теле при температуре, близкой к температуре плавления, аналогично мартенситным превращениям в твердом теле.
3. Плавление и кристаллизация всегда имеют гистерезисный характер, при котором температура плавления всегда выше температуры кристаллизации.
4. Считается, что в объеме расплава никаких центров кристаллизации быть не может. Кристаллизация всегда возникает на границе раздела фаз в самой «холодной» точке.
5. Считается, что предкристаллизационное переохлаждение расплава $\Delta \boldsymbol{T}^{-}$ определяется не скоростью образования центров кристаллизации в объеме расплава [2], а физико-химическими параметрами вещества, всегда является Const и может быть рассчитано. Наблюдаемый экспериментаторами вероятностный разброс величин температурных переохлаждений является ошибкой существующих методов термографирования и не связан с самой кинетикой кристаллизации [3].

Получены ряд расчетных формул для вычисления параметров кристаллизации для любого вещества.

Так, например:

1. Длительность единичного акта кристаллизации для различных веществ – $10^{-11\text{-}13}$ с.
2. Толщина закристаллизовавшегося слоя за единичный акт кристаллизации равна – 10^{-4-5}м.
3. Величина переохлаждения определяется из соотношения $\Delta T_{кр}^{-} = \dfrac{4\sigma_{кж} T_{пл} V_{кр} C}{1{,}27 L_{пл} \lambda}$ и для различных материалов и может составлять от нескольких градусов до десятков градусов. Знание это параметра особенно важно для получения новых материалов, при работе с полупроводниковыми материалами и пленками [4].

Для экспериментального определения истинных температур плавления и кристаллизации вдоль различных кристаллографических направлений, влияния перегрева расплава на кинетику кристаллизации и величины предкристаллизационного переохлаждения разработан новый метод измерения – БТА –

Баллистический Термический Анализ. В этом методе исследуются отдельно процессы плавления и процессы кристаллизации, так как их кинетика принципиально разная.
1. Егунов В.П. «Введение в термический анализ» — Самара,1996. С. 270.
2. Ролов Б.М., Юркевич В.Э «Физика размытых фазовых переходов». Изд. Ростовского ГУ.1983.С. 320
3. «Введение в термографию». Л.Г. Берг. — М., 1961. С. 395.
4. Петренко В.И., Александров В.Д. «Эффект скачкообразного перехода от равновесной к взрывной кристаллизации капель висмута». Письма ЖТФ, 1983г. Т.9. Вып. 22. С. 1354 – 1356.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ АДИАБАТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИКАПРОАМИДА

Уманская С.С.[1,2], Якушев Р.М.[2], Лысенко С.Н.[2]
[1] *ОАО «Метафракс», г. Губаха, Пермский край, Россия*
[2] *Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь, Россия*
kuznetsovasveta@mail.ru

Анионная активированная полимеризация ε-капролактама (ААПК) используется в промышленности для получения поликапроамида (ПКА). Полимеризация отливок из ПКА диаметром более 100 мм протекает практически без теплоотвода, в адиабатических условиях. Запись кривых саморазогрева реакционной смеси в этих условиях давно используется для наблюдения за ходом процесса.

Для обеспечения адиабатических условий при полимеризации ε-капролактама в небольших объёмах была разработана установка, которая представляет собой тонкостенный металлический реактор с внешним нагревательным элементом. Температура в центре образца и температура корпуса измеряются термопарами, эти данные через АЦП выводятся на ПК, и температура корпуса реактора поддерживается равной температуре в центре с помощью терморегулятора, управляемого ПК.

На сканирующем калориметре измерены теплоёмкости в зависимости от температуры в диапазоне 80 – 240 ºС для капролактама и кристаллического ПКА со степенью кристалличности 48 % (из $Q_{пл}$ = 91Дж/г и 190 Дж/г при 100 % кристалличности). Теплоёмкость аморфного полимера оказалась равной $C_{ам} = 1{,}06 \cdot C_{48\%}$, следовательно, для полностью кристаллического материала $C_{кр} = 0{,}94 \cdot C_{48\%}$.

Выявлены три вида кривых разогрева при исследовании ААПК с катализатором – Na (1 мол. %) и активатором – ТДИ (1 экв. %) при разных начальных температурах.

При T_o выше 150 ºС идет только полимеризация ε-капролактама. По завершении полимеризации рост температуры прекращается и кривая разогрева выходит на постоянный уровень $T_{кон}$. С учётом теплоёмкостей мономера и аморфного полимера можно перейти от кривой разогрева к зависимости степени превращения от времени: $x(t) = 0{,}5(C_м(T(t)) + C_м(T_o))\ (T(t) - T_o) / [Q_{пол} + 0{,}5(C_м(T(t)) - C_{ам}(T(t)))\ (T(t) - T_o)]$.

В диапазоне T_o от 125 ºС до 150 ºС наблюдается двухступенчатый вид кривой: после завершения полимеризации начинается кристаллизация полимера, также идущая с выделением тепла в адиабатических условиях, но, как правило, не доходящая до завершения (процесс останавливается, когда температура смеси доходит до 196 – 198 ºС). Здесь мы можем найти как степень превращения в ходе полимеризации, так и изменение степени кристалличности материала на второй ступени разогрева: $k(t) = 0{,}5(C_{ам}(T_{0кр}) + C_{ам}(T(t)))\cdot(T(t) - T_{0кр}) / [Q_{кр} + 0{,}5(C_{ам}(T(t)) - C_{кр}(T(t)))\cdot(T(t) - T_{0кр})]$.

При T_o ниже 125 ºС имеет место совмещённый процесс, когда в смеси одновременно присутствуют мономер, растворённый в нём полимер и полимер кристаллический. В этом случае можно вычислить только степень кристалличности материала по достижении $T_{кон}$:
$k = 0{,}5(C_{ам}(T_{кп}) + C_{ам}(T_{кон}))\cdot(T_{кон} - T_{кп}) / [Q_{кр} + 0{,}5(C_{ам}(T_{кон}) - C_{кр}(T_{кон}))\cdot(T_{кон} - T_{кп})]$.

Регистрация кривых адиабатического разогрева является удобным методом изучения полимеризации лактамов в блоке, но лишь при учёте теплоёмкости реакционной смеси и её зависимости от состава и температуры метод может называться адиабатической калориметрией, так как позволяет определить кинетику тепловыделения, напрямую связанного с процессами полимеризации и кристаллизации.

ИЗМЕНЕНИЕ ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ ЛИТЬЕВОГО ПОЛИУРЕТАНА ПРИ ЕГО МОДИФИКАЦИИ

Горбунов Ф.К., Полубояров В.А., Волоскова Е.В., Байкина Л.К.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия,
sanych@solid.nsc.ru

В процессе проведения экспериментальных исследований было установлено, что при введении нанодисперсного корунда (средний размер частиц d = (41 ± 1) нм) в структуру литьевого полиуретана в

процессе синтеза происходит изменение его физико-механических свойств. Введение керамического наполнителя в количестве 0,001% в литьевой полиуретан приводит к улучшению прочностных характеристик полиуретановых композитов, а именно: увеличение плотности, удлинения при разрыве на 8 %, предел прочности данного образца на испытательной машине РТ-250М-2 определить не удалось в связи с нехваткой рабочего хода оборудования. Полученный результат связан с тем, что происходит гомогенное распределение керамического наполнителя в объеме образца, выступающих в качестве центров (зародышей) полимеризации полимера. Такое распределение ведет к увеличению однородности структуры, соответственно, и усилению межмолекулярного взаимодействия между макромолекулами полимера.

Влияние керамического наполнителя на структуру полимера литьевого полиуретана демонстрируют спектры КР. На спектре КР образца, наполненного 0,001% корундом происходит увеличение интенсивности пиков, отвечающих колебаниям связей C=O (1680 $см^{-1}$), N-H (1450 $см^{-1}$), C-N (1250 $см^{-1}$), входящих в состав мочевинной (N-C(O)-N-H), уретановой групп (N-C(O)-O), и C-H-группы (2920 $см^{-1}$) бензольного кольца. Данный эффект связан с тем, что введение керамического наполнителя в литьевой полиуретан приводит к изменению конформации макромолекул полимера.

В бензольном кольце, где атомы углерода находятся в sp^2-гибридизации, шесть p-орбиталей взаимно перекрываются, в результате появляется единая замкнутая π-электронная оболочка, стабильная система. В свою очередь атомы азоты за счет своей неподеленной пары могут образовывать делокализованные связи, которые способствуют образованию достаточно протяженной системы π-связей, следовательно, поляризуемость такой системы значительно увеличивается и, соответственно, увеличивается интенсивность пиков КР этих связей.

Бензольное кольцо и мочевинная (уретановая) группа – это две «независимые» части одной молекулы, которые могут вращаться относительно друг друга по связи C-N. При введении наполнителя происходит обволакивание полимером наночастиц, что уменьшает межмолекулярное взаимодействие макромолекул полимера друг с другом. Поэтому та энергия, которая шла на образование межмолекулярных связей компенсируется изменением внутренней энергии макросмолекулы, а именно, изменением конформации. Изменение конформации идет с уменьшением энергии и заключается в образовании π-комплекса между π-системой молекулы бензола, неподеленной парой атома азота и π-связью в группе C=O при которой плоскости p-орбиталей совпадают. Это приводит к увеличению интенсивностей пиков КР соответствующих связей.

Поэтому, увеличение интенсивности пиков КР при введении определенного количества наполнителя доказывает уменьшение межмолекулярных связей между молекулами форполимера, что приводит к более полной реакции со сшивателем.

ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА МЕТАЛЛИЧЕСКОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Рухов А.В.[1]
[1]*Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия*
artem1@inbox.ru

Формирование наноразмерной структуры на поверхности металлического катализатора является самой менее изученной из всего процесса синтеза углеродных нанотрубок (УНТ). Существует большое количество работ, например, рассмотренных в обзоре [1], посвященных вопросам механизма роста наноструктур и природе движущей силы. Однако в настоящее время общепринятой теории формирования УНТ не существует. Наиболее достоверной гипотезой о механизмах формирования УНТ является гипотеза «механизма карбидного цикла» [2]. Однако данная гипотеза может достоверно объяснить факт прекращения процесса синтеза и отравление катализатора при условии лимитирования стадии формирования структуры графита, и явление искривления образующихся углеродных наноструктур.

Объяснение данных фактов и явлений возможно, если предположить, что процесс формирования углеродной наноструктуры по «механизму карбидного цикла» происходит не в динамическом режиме, а в циклическом, т.е. процесс формирования углеродной структуры состоит из ряда последовательных стадий, повторяющихся во времени: разложение углеводорода; его накопление на поверхности лобовой грани; диффузия углерода в объем металлической частицы и последующее растворение; образование неустойчивого карбида; переохлаждение частица (за счет изменения теплофизических свойств); разрушение карбидов и кристаллизация углерода на энергетически оптимальной грани металлической частицы. В соответствии с вышесказанным рост УНТ можно рассматривать как генерацию углеродной наноструктуры, а преждевременное прекращение процесса как «срыв» колебаний, причины которого

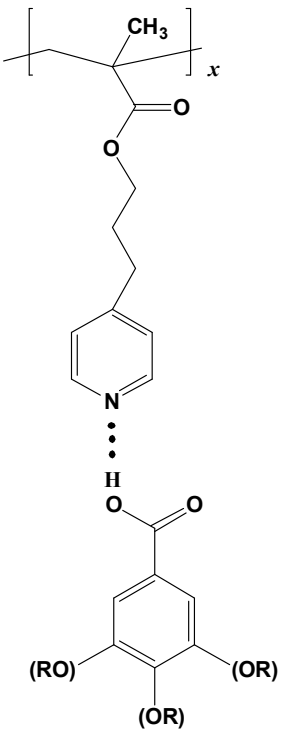
можно будет оценить, используя теорию колебательных явлений. В процессе роста УНТ, по предложенному механизму, скорость диффузии углерода в частице катализатора не постоянна, а зависит от текущей фазы колебательного явления. Карбидная структура так же в пределах периода создается и разрушается. Ввиду этого можно предположить, что в пределе цикла металлическая частица проходит через вязкотекучее состояние и опять принимает кристаллическую структуру, поэтому в процессе роста УНТ вновь создаваемая кристаллическая структура катализатора будет постоянно изменяться под действием диффузионного тока углерода и возможно изменение ориентации старых или создание новых энергетически выгодных поверхностей, что в свою очередь приведет к искривлению наноструктуры.
Для обеспечения формирования углеродной структуры необходимо поступление атомарного углерода, высвобождающегося в ходе реакции пиролиза на катализаторе. В свою очередь, реакция пиролиза снабжается углеродсодержащим газом из газового потока. Транспорт углеродсодержащего газа к частице катализатора и отвод образовавшихся газообразных продуктов пиролиза определяется процессом внешней массоотдачи.

1. Ю.Е. Лозовик, А.М. Попов. *Успехи физических наук*, 1997, **167**, 751-774.
2. В.В. Чесноков, Р.А. Буянов. *Успехи химии*, 2000, **69**, 675-692.

ФОРМИРОВАНИЕ ВОДОРОДНО-СВЯЗАННЫХ КОМПЛЕКСОВ И ИНДУКЦИЯ МЕЗОМОРФИЗМА У ГРЕБНЕОБРАЗНОГО ПОЛИМЕРА

Смирнова А.И.[1], Lattermann G.[2]
[1]*НИИ Наноматериалов, Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
antonia_smirnova@mail.ru
[2]*Macromoleculare Chemie I, Universität Bayreuth, Bayreuth, Germany*

Исследуемый 4-(3-метакрилоилпропил)пиридиновый полимер **1** относится к классу гребнеобразных полимеров. Присутствие нуклеофильного атома азота, содержащегося в пиридиновом фрагменте на конце боковых ответвлений, дает возможность модифицировать структуру этого полимера за счет осуществления различных реакций (протонирования, кватернизации, комплексообразования с металлами [1]) и получать желаемые свойства.



1

2

В докладе обсуждается надмолекулярная самоорганизация и формирование межмолекулярных водородно-связанных комплексов между аморфным полимером **1** [2] и частично фторированными производными бензойной кислоты **2** [3]**.** Получение водородно-связанных комплексов – это простой и малозатратный способ модификации структуры, не требующий проведения синтеза [4].
Вариация структуры низкомолекулярного компонента – производных бензойной кислоты (а именно, различное число, длина заместителей и соотношение протяженности фторированной и нефторированной частей, $R=(CH_2)_m(CF_2)_nF$) позволила не просто индуцировать жидкокристаллические свойства у немезоморфного полимера, но контролировать формирование упаковок различного типа. При смешении полимера **1** с *моно*-замещенными производными бензойной кислоты формировались ламеллярные структуры, с *ди*-замещенными кислотами наблюдалось появление колончатой мезофазы и *три*-замещенные кислоты вызывали индукцию оптически изотропной вязкой кубической фазы. Следует отметить, что индукция мезоморфизма наблюдалась только в случае использования кислот, у которых заместители были частично фторированы.
Мезофазы, полученных водородно-связанных комплексов полимер/кислота (с молярным соотношением компонентов 1:1) исследовались методами оптической поляризационной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Немецкого исследовательского общества (проект SFB 481 A4)

1. Kahn I. Vinylpyridine Polymers // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons, New York 1989, Vol. 17, P.567.
2. Cui L., Lattermann G. // *Macromol. Chem. Phys.*, 2002, **203**(17), P. 2432-2437.
3. Schaz A., Valaityte E., Lattermann G. // *Liq. Cryst.*, 2004, **31**(10), P. 1311-1321.
4. Kato T. // *Struct. Bond.*, 2000, **96**, P. 95-146.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАСПЛАВА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ПРОДУКТОВ ЕГО ИСПАРЕНИЯ С КОНТРОЛИРУЕМОЙ АТМОСФЕРОЙ

Костомаров Д.В.
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук, Москва, Россия
bagdasarov@ns.crys.ras.ru

Для T = 2400K и P = 1 бар проведен термодинамический анализ процессов взаимодействия расплава оксида алюминия, газообразного Al_2O_3, а также продуктов диссоциативного испарения: Al_2O_2, Al_2O, AlO_2, AlO, Al, O_2, O [1] с H_2 − восстановительным компонентом контролируемой атмосферы (Ar + H_2). На основании критерия:

$$\Delta G_{\text{реакц}} = \sum_{i=1}^{k} N_i G_i < 0 \quad (1),$$

где G_i – свободная энергия Гиббса всех участвующих в реакции веществ, а N_i – их стехиометрические коэффициенты, определены основные химические реакции. Установлено, что в данных условиях непосредственно с расплавом может взаимодействовать только газообразный Al:

$$4\ Al(г) + Al_2O_3(ж) = 3\ Al_2O(г) \quad (2),$$

а водород может вступать в химическую реакцию с газообразным Al_2O_3:

$$H_2(г) + Al_2O_3(г) = H_2O(г) + Al_2O_2(г) \quad (3).$$

Наличие в системе водорода также позволяет связывать свободный кислород в: H_2O_2, OH и H_2O, а образование такого соединения, как HO_2, обеспечивается реакцией:

$$2\ AlO_2(г) + 0.25\ H_2(г) = Al_2O_3(ж,г) + 0.5\ HO_2(г) \quad (4).$$

Моногидрид AlH образуется за счет реакции:

$$2\ Al_2O_2(г) + H_2(г) + O_2(г) = AlH(г) + AlO_2(г) + Al_2O_3(ж) + OH(г) \quad (5),$$

а для образования AlH_2 и AlH_3 требуется дополнительный реагент – Al_2O (подобное поведение обеспечивает преобладание AlH над остальными гидридами в газовой фазе). Гидриды алюминия способны взаимодействовать с AlOOH, образуя AlO и вновь выделяя в газовую фазу свободный водород:

$$AlH_n(г) + AlOOH(г) = 2\ AlO(г) + 0.5\ (n + 1)\ H_2(г) \quad (6).$$

Высокая концентрация Al в газовой фазе является следствием как распада гидрооксидов алюминия:

$$3\ AlOH(г) = Al(г) + Al_2O_3(ж) + 1.5\ H_2(г) \quad (7),$$

$$3\ AlOOH(г) = Al(г) + Al_2O_3(ж) + 1.5\ H_2O(г) + 0.75\ H_2(г) \quad (8),$$

так и следствием взаимодействий вида:

$$2\ Al_2O(г) + H_2O_2(г) = 2\ Al(г) + Al_2O_3(ж) + H_2O(г) \quad (9),$$

$$2\ Al_2O(г) + 2\ OH(г) = 2\ Al(г) + Al_2O_3(ж) + H_2O(г) \quad (10).$$

Преобладание H_2O в газовой фазе над остальными водородсодержащими соединениями обеспечивается, помимо реакций (3), (8)-(10), взаимодействием OH, H_2O_2, HO_2 между собой или их самопроизвольным распадом с образованием в качестве продукта реакции H_2O.

1. Д.В. Костомаров. *Расплавы*, 2011, **1**, 43-51.

ИСПАРЕНИЕ РАСПЛАВА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В УСЛОВИЯХ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ КОНТРОЛИРУЕМОЙ АТМОСФЕРЫ

Костомаров Д.В.
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук, Москва, Россия
bagdasarov@ns.crys.ras.ru

Методом минимизации свободной энергии Гиббса (метод Монте-Карло с применением программы DIANIK) [1] проведен расчет состава газовой и жидкой фаз системы Al_2O_3 – Ar – H_2 при температуре 2400K и давлении 1 бар. Использовались два состава контролируемой атмосферы: Ar – 95% (0.96425 моль) + H_2 – 5% (0.05075 моль) – состав A и Ar – 90% (0.91350 моль) + H_2 – 10% (0.10150 моль) – состав B. Установлено, что качественные характеристики газовой фазы над расплавом Al_2O_3 при использовании обеих атмосфер существенно не отличаются – различия проявляются только в количественных характеристиках. Преобладающими видами газовой фазы являются: Al, Al_2O и H_2O (концентрации порядка $n\cdot10^{-2}$ мол.%), концентрации AlOH и AlO меньше на один и два порядка, соответственно. Концентрация свободного атомарного кислорода составляет примерно $n\cdot10^{-5}$ мол%, но в случае состава A это значение в 1.25 раза выше, а концентрация молекулярного кислорода – ничтожно мала и составляет всего $n\cdot10^{-8}$ мол%. Напротив, концентрация Al, Al_2O и H_2O при использовании состава B примерно в 1.2-1.5 раз выше. Низкие концентрации гидридов алюминия (общая концентрация не превышает $n\cdot10^{-5}$ мол%) связаны с невозможностью их непосредственного синтеза в данных термодинамических условиях за счет реакций вида:

$$Al(г) + 0.5\ n\ H_2(г) = AlH_n(г)\ \ (n = 1\text{-}3) \qquad (1).$$

Если же гидриды и образуются при взаимодействии Al_2O_2 со смесью $H_2 + O_2$, то, как правило, они в дальнейшем вступают в реакции, приводящие к образованию AlOH (в меньшей степени – AlOOH), например:

$$AlH_2(г) + Al(г) + O_2(г) = 2\ AlOH(г) \qquad (2),$$

$$AlH(г) + AlO_2(г) + OH(г) = AlOOH(г) + AlOH(г) \qquad (3).$$

Проведенные расчеты позволяют сделать вывод о том, что использование контролируемой атмосферы состава А при выращивании кристаллов лейкосапфира более предпочтительно. Прежде всего, количество испаряющегося оксида алюминия в данном случае составляет $2.2042 \cdot 10^{-4}$ на 1 моль вещества, что почти в 1.5 раза меньше, чем для атмосферы состава В. Другим положительным моментом является более низкая концентрация Al в газовой фазе (примерно в 1.4 раза), что должно способствовать увеличению степени стехиометричности кристаллизуемого материала. Также этому будет способствовать и более высокая концентрация кислорода в газовой фазе.

1. А.В. Гаранин, А.И. Шапкин. *Геохимия*, 1984, **11**, 1775-1783.

MICROPOROUS ADSORBENTS BASED ON 4-*TERT*-BUTYLCALIX[4]ARENE

Plevina E.V.[1], Surov O.V.[2], Mamardashvili N.Z.[2]
[1]*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*
[2]*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Ivanovo, Russia*
ovs@isc-ras.ru

The search for new materials that have unique properties, such as gas storage and/or separation, is attracting significant attention due to develop of challenging technologies. Generally, physical adsorption of gases on materials with large surface areas and porosities such as activated carbons, zeolites as well as carbon nanotubes and porous metal-organic frameworks, have attracted much interest. Limited success has been achieved in research of “nonporous” organic solids, owing to desolvation of the vast majority of molecular crystals almost always results in reorganization of the host to form a close-packed arrangement. However crystals of simple calixarene solvates do not always obey the tenets of close-packing. A reduction in the solvent content within the calixarene structure during the desolvation process may result in the formation of a porous material that rapidly sorbs gases under ambient conditions. The aim of this work is studying polymorphic transitions of 4-*tert*-Butylcalix[4]arene (*t*BC) on uptake and thermal removal of acetonitrile (AN) as well as formation of a porous structure with large surface area and narrow pore size distribution. NOVA 1200 Series (Quantachrome) apparatus was used for low-temperature sorption measurements with nitrogen gas on *t*BC samples.

It was revealed that the microporous structure of the obtained material depends on following conditions:

1) after AN release, the empty (or near empty) tetragonal structure of partially desolvated *t*BC-AN survives, thus providing low density phase of *t*BC;

2) in the supposed tetragonal structure adjacent *t*BC molecules are stacked in columns and ranged in layers providing interstitial free void spaces for additional guest location;

3) cooperative rotation of the *tert*-butyl groups about the C(ar)–C(sp^3) bond produces a ‘turnstile’ effect which allows the gas molecules to diffuse through the seemingly nonporous crystal lattice transporting from endo-calix cavities to exo-interstitial ones;

4) there are less ordered ‘‘transition’’ regions at the boundaries of two crystal forms (guest-free and partially desolvated) in a ‘‘hybrid’’ molecular crystal that act as transport channels during adsorption process.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БИОПОЛИМЕРОВ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ИХ СМЕСЕЙ

Бычук М.А., Кильдеева Н.Р., Бонарцева Г.А.
Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина, Москва, Россия
mariya-sedna@list.ru

Полигидроксибутират (ПГБ) является одним из наболее перспективных биосовместимых полимеров. ПГБ является биодеградируемым полимером бактериального происхождения большое будущее в фармацевтике, медицине и заместительной хирургии. Полигидроксибутират представляет собой полиэфир с высокой степенью кристалличности: около 80% и параметрами орторомбической элементарной ячейки: *a*= 0,576, *b*= 1,32 и *c*= 0,596 нм [1]. Степень кристалличности и морфология кристаллической структуры полимерного материала оказывают большое влияние на такие показатели

как, хрупкость и жесткость полимерного материала, кинетику деструктивных процессов, а следовательно и эксплуатационные свойства изделий.
Одним из методов модификации свойств полимеры является получение смесей на их основе [2]. Присутствие второго компонента в расплаве или растворе может увеличить или уменьшить степень кристалличности, а также оказать влияние на скорость и характер кристаллизации [3].
В настоящей работе исследованы смеси ПГБ и другого биодеградируемого кристаллизующегося полиэфира поликапролактона (ПКЛ) при нескольких соотношениях компонентов: 1/3, 1/1 и 3/1 и пленочные материалы, полученные на их основе формованием из раствора с суммарной концентрацией 5 г/дл путем испарения растворителя. Методом электронной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии изучена морфология и термические свойства пленок. Обнаружено, что компоненты оказывают взаимное влияние на процесс кристаллизации. Причем особенности этого взаимодействия зависят от соотношения компонентов в смеси и дипольного момента растворителя. Кроме того, установлено, что после обработки растворителем происходит упорядочение кристаллической фазы ПГБ.

1. Т.Г. Волова, В.И. Севастьянов, Е.И.Шишацкая. Полиоксиалканоаты (ПОА) – биоразрушаемые полимеры для медицины. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2003, 330.
2. Пол Д., Ньюмен С. Полимерные смеси. Т.1. М. Мир, 1981, 550.
3. В.И. Кленин Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов. Изд. СГУ,1995, 736.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АЛЮМОКАЛЬЦИЕВЫХ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА

Таныгин А.В.[1], Прокофьев В.Ю.[2], Гордина Н.Е.[3]
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, Россия
taw37@mail.ru

В работе исследовали способность алюмокальциевых адсорбентов поглощать хлор и хлороводород. В качестве исходных сорбционных материалов использовали CaO, $CaCO_3$, Al_2O_3, $Al(OH)_3$. С помощью механохимической активации в лабораторной роликокольцевой вибромельнице синтезировали четыре системы: CaO – Al_2O_3, CaO – $A1(OH)_3$, $CaCO_3$ – Al_2O_3, $CaCO_3$ – $A1(OH)_3$. Полученные смеси затворяли расчетным количеством водного раствора и подвергали формованию. Полученные гранулы помещали в сушильный шкаф на 6-10 часов. Температура сушки 120-150°С. После термической обработки от каждого типа адсорбента были отобраны гранулы для определения механической прочности на раздавливание. Остальные гранулы поглотителей поместили в эксикаторы с неконцентрированной (2 мас.%) и с концентрированной (36 мас.%) соляной кислотой. После эксикатора определили изменение массы образцов, и измерили меркурометрическим методом массовую концентрацию хлорид-ионов. Полученные результаты исследования представлены в таблице. В качестве образца сравнения исследовался зарубежный поглотитель хлористого водорода марки PS 2250.

Характеристика сорбентов

№ п/п	Образец	Парциальное давление HCl 2 % - $5,87*10^{-8}$			Парциальное давление HCl 36 % - 0,14	
		Прочность, МПа	Увеличение массы, %	Содержание Cl, мг/г сорбента	Увеличение массы, %	Содержание Cl, мг/г сорбента
1	$CaO – Al(OH)_3$	1,8	7,36	0,59	42,14	218
2	$CaCO_3 – Al(OH)_3$	1,1	13,85	0,51	47,09	148
3	$CaO – Al_2O_3$	1,9	7,12	0,22	29,11	84
4	$CaCO_3 – Al_2O_3$	3,1	4,39	0,41	32,29	112
5	PS 2250	2,0	6,99	0,55	54,44	244

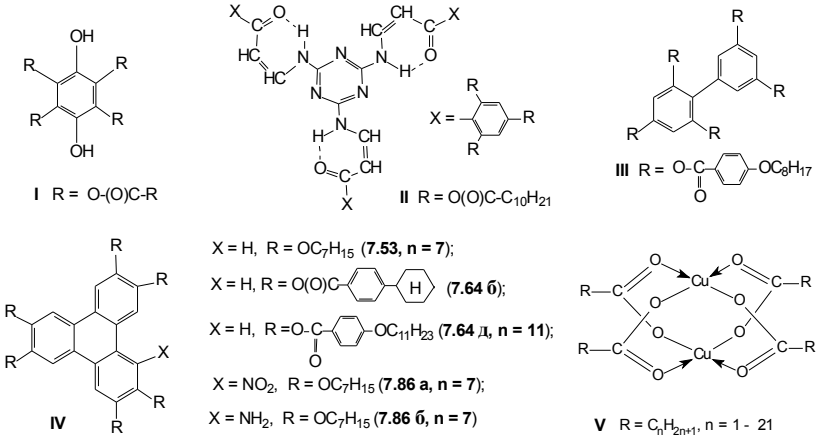
Из полученных результатов видно, что алюмокальциевый адсорбент образец № 1, обладает наибольшей сорбционной емкостью по хлористому водороду и достаточной механической прочностью. Поглотитель № 2 имеет низкую механическую прочность, и не высокую емкость по HCl. По увеличению массы данного адсорбента видно, что он активно насыщается водой. Адсорбент № 3 обладает достаточной механической прочность, но у него низкая сорбционная емкость по хлороводороду. Сорбент № 4 имеет высокую механическую прочность, однако, сорбционная емкость по хлороводороду низкая. Таким образом, можно сказать, что образец № 1 наиболее близок по свойствам к зарубежному аналогу. Введение добавок позволит повысить сорбционную емкость данного адсорбента.

ДИСКОТИЧЕСКИЕ МЕЗОГЕНЫ В СМАЗОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

Акопова О.Б.
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
AkopovaOB@gmail.com

Дискотические мезогены (*ДМ*) сравнительно новый класс жидких кристаллов, который интенсивно исследуется с 1977 года. Первые сообщения по применению *ДМ* в области трибологии появились в 1988 году, когда авторы работы [1] применили 2,3,7,8,12,13-гексакис[деканоилокси]труксен), формирующий колончатую и нематическую мезофазы, непосредственно в качестве смазочного материала в машинном элементе. Впервые *ДМ* были использованы нами в качестве присадок к пластичным смазкам в 90-х годах прошлого столетия [2]. Это направление активно развивается и у нас [2 – 4] и за рубежом [5], и уже достигнуты определенные успехи [6].

Здесь анализируются данные, полученные нами за последние 20 лет по влиянию молекулярного строения и фазового состояния *ДМ*-присадок из класса производных бензола (I), триазина (II), бифенила (III), трифенилена (IV) и карбоксилатов меди (V) на трибологические характеристики пластичных смазок (ВМ, ВНИИ НП-242, Солидол Ж, ЧМ, ЦИАТИМ, И-20А).



Нами установлено, что присадки *дисконематического типа*, ориентированные вдоль трущихся поверхностей, оказывают больший понижающий эффект на коэффициент трения, тогда как присадки с *колончатыми мезофазами* эффективны как противоизносные.

Существенный вклад в данный процесс вносит также фазовое состояние *ДМ*-присадок. Обнаружена общая тенденция снижения коэффициента трения с ростом температурного диапазона существования мезофазы.

Совокупность проведенных исследований и обобщений позволяет синтезировать новые перспективные для трибологии *ДМ*-присадки, например, производные триазина (II) [3], которые показывают улучшенные трибологические характеристики по сравнению с известными *ДМ*-присадками [2].

1. *Eidenschink R.* // Патент ФРГ N 3821855.0, заявл. 29.06.88.
2. *Акопова О. Б., Бобров В. И., Тюнева Г.А. и др.* // Б.И.. 1991. № 27. А. с. N 1664818. Приоритет от 28. 11. 88.
3. *Акопова О. Б., Фролова Т. В., Усольцева Н. В. и др.* // Патент на изобретения № 2329925. Приоритет от 14.12.2005.
4. *Акопова О. Б.* // Дис. … докт. хим. наук. Иваново. 2008. Т.1. 502 с.
5. *Carrión F.-J., Martínez-Nicolás G., Iglesias P. et al.*// Int. J. Mol. Sci. 2009. V. 10. P. 4102.
6. *Bushbya R. J., Kawatab K.* // Liq. cryst. 2011. V. 38. Iss.11-12. P. 1415.

ПРИДАНИЕ ПОЛИЭФИРНЫМ ТЕКСТИЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ СВЕРХГИДРОФОБНЫХ СВОЙСТВ ПРИ ОБРАБОТКЕ ФТОРПАРАФИНАМИ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Кумеева Т.Ю., Пророкова Н.П.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
tyk@isc-ras.ru

В связи с актуальностью вопросов защиты окружающей среды все более привлекательным для технологического использования, в том числе, и в текстильной промышленности, становится экологически чистый растворитель – сверхкритический диоксид углерода (СК CO_2). Он позволяет осуществлять проведение процессов при использовании растворителя по замкнутому циклу. Растворяющие и транспортные свойства СК CO_2, его способность полностью удаляться из материала по завершении процесса, низкие критические параметры делают его средой, благоприятной для реализации

целого ряда процессов текстильной химии. Установлено [1], что СК CO_2 способствует набуханию полиэфирных волокон наравне с традиционными органическими жидкостями.
СК CO_2 обеспечивает высокую растворимость гидрофобных веществ [2], и абсолютную смачиваемость поверхности гидрофобных полимерных материалов, позволяет равномерно модифицировать поверхностные и приповерхностные слои полимерного материала. Поэтому одним из наиболее перспективных путей придания устойчивой гидрофобности синтетическим волокнистым материалам является, по нашему мнению, замена традиционно используемых водных дисперсий или эмульсий поверхностно-активных веществ на основе полимерных композиций фторированных углеводородов на растворы фторсодержащих углеводородов в СК CO_2. Фторсодержащее гидрофобное соединение осаждается на внешней поверхности каждого отдельного волокна, из которого состоит текстильный материал, образуя новую модифицированную поверхность. При этом текстильный материал остается «дышащим», как и первоначальный, т.к. его волокнистая структура не изменяется.
В настоящей работе проведена обработка полиэфирной ткани из среды СК CO_2 фторсодержащим парафином при различных параметрах – количестве модификатора, температуре процесса. Использование в качестве модификатора фторпарафина привлекательно в виду того, что данный продукт получается в качестве отходов при производстве политетрафторэтилена.
Для модифицированных образцов с помощью ИК-спектроскопии (метод МНПВО), атомной силовой микроскопии оценены химический состав и структура образующегося покрытия. Степень гидрофобности ткани охарактеризована величиной краевого угла смачивания (θ) и величиной водопоглощения. Эксплуатационные характеристики нанесенного покрытия (устойчивость к истиранию, стиркам, химчисткам) определены традиционными для текстильной химии методами.

1. A.R. Berrens, G.S. Huvard, R.W. Korsmeyer, F.W. Kunig. *J. of Applied Polym. Sci*., 1992, **46**, 231-238.
2. Ю.Е. Вопилов, Л.Н. Никитин, А.Р. Хохлов, В.М. Бузник. *Сверхкритические флюиды: Теория и практика,* 2009, **2,** 4-15.

СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДА МАРГАНЦА, ПОЛУЧЕННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф.
Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Россия, Казань, К.Маркса, 68
katrin-vv@mail.ru

Современные исследования направлены на выявление возможностей управления структурой, морфологией и физико-химическими свойствами оксида марганца, поскольку именно эти параметры определяют характеристики конечного материала, представляющего интерес для электронной промышленности[1-2].
Синтез образцов гидроксида марганца проводили осаждением из растворов солей марганца (II). В процессе осаждения реакционную смесь подвергали воздействию внешнего электрического поля в коаксиальном электролизере[3]. Структуру, размер частиц и морфологию поверхности исследовали методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. Рентгенографический анализ образцов выполняли методом порошковой дифрактометрии (D8 ADVANCE Bruker). Термические исследования осадка проводили с помощью синхронного термоанализатора (STA 409 PC Luxx).
Было установлено, что синтезированные образцы гидроксида марганца характеризуются тонкозернистой структурой с размером отдельных частиц 20-60 нм, склонных к агрегированию, при этом выявлено влияние плотности электрического тока на этот процесс. В тоже время форма и размер первичных частиц остаются неизменными при изменении параметров электрохимической обработки. Морфология поверхности дисперсных образцов зависит от плотности электрического тока, используемого для обработки осадка. Осадки, полученные в реакционных смесях, обработанных электрическим полем, в основном представлены тетрагональной модификацией оксида марганца Mn_3O_4 (смесь оксидов Mn(II) и Mn(III)). Традиционное химическое осаждение, также приводит к образованию оксида марганца Mn_3O_4; основной фазой в этом случае является орторомбический диоксид марганца MnO_2. Рентгенофазовый анализ образцов после высокотемпературной обработки показал, что в каждом из них присутствует оксид марганца Mn_3O_4, однако основной фазой является моноклинная структура Mn_5O_8. На ДСК-кривых образцов отмечены экзо- и эндоэффекты, что свидетельствует о протекании процессов удаления физически связанной воды и кристаллизации метастабильных фаз соответственно. Результаты подтверждают данные рентгенофазового анализа, согласно которому в образцах, полученных при воздействии внешнего электрического поля, основной фазой является оксид Mn_5O_8 моноклинной

структуры. Показано, что увеличение плотности тока приводит к снижению доли оксидов Mn(II) и (IV) в образцах.

1. Jian Lu, Dairong Chen, Xiuling Jiao. *J. of Colloid and Interface Science*, 2006, **303,** 437-443.
2. Xingkang Huang, Dongping Lv, Qingshun Zhang. *Electrochimica Acta*, 2010, **55,** 4915-4920.
3. Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Винокуров А.В. *Вестник Казанского технологического университета*, 2009, № 5, 66-71.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И АМОРФНЫЕ ФОРМЫ ВЕЩЕСТВА, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРИ СОВМЕСТНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПТФЭ И РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В ПЛАЗМЕ ИМПУЛЬСНОГО ВЫСОКОВОЛЬТНОГО РАЗРЯДА

Курявый В.Г.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, пр. 100-летия Владивостока, 159, г. Владивосток, 690022, Россия, E-mail kvg@ich.dvo.ru

Изучены нанообъекты, содержащиеся в композитах полученных способом совместной деструкции ПТФЭ и различных электродов в плазме импульсного высоковольтного разряда. Выявлены кристаллические и аморфные составляющие. При этом, все изученные композиты содержат нанографит и нанодисперсную фторированную сажу. Построены модели формирования компонент композитов, кратко описанные ниже. Из объёма ПТФЭ энергией разряда вырываются и частично обезфториваются нанофибриллы ПТФЭ, и (либо) образуется нанодисперсная сажа и нанографит (в случае электродов из Au и Pt в композите нанофибрилл нет) и газовая составляющая, содержащая фторирующие реагенты. Из электродов вырываются наночастицы, вещество которых окисляется, фторируется либо не изменяет своего состава (последнее имеет место для Au и Pt).

Далее для случаев Au и Pt происходит простое перемешивание компонент. В случае золотых электродов композит содержит наночастицы золота размерами 10÷50 нм. В случае платиновых – наночастицы платины размерами 2÷5 нм, собранные в агломераты. После дополнительной обработки СВЧ излучением агломераты преобразуются в хорошо огранённые нанокристаллы платины размерами ~ 50 нм.

Для других вариантов электродов, фторированные и окисленные наночастицы по разному внедряются в объём нанофибрилл. Для Al и C электродов наночастицы, размерами 2÷5 нм, изолируются в объёме нанофибрилл. Для W и Mo наночастицы заполняют нанофибриллы сплошным образом. В случае железосодержащих электродов взаимодействие компонент приводит к образованию сложных кристаллитов и сферолитов размерами 20÷300 нм. Они содержат небольшое количество железа (до 6 ат. %), фтор, углерод, кислород, проявляют на ЭСМ и ПЭМ сложное морфологическое строение из наночастиц, включая железосодержащие наночастицы размерами 1÷5 нм. Картина дифракции электронов от кристаллитов и сферолитов отвечает сложной поликристаллической структуре. Магнитные измерения указывают на различное магнитное упорядочение ядра и оболочки частиц. Все это показывает, что сами кристаллиты и сферолиты являются сложными нанокомпозитами. В случае электродов из сплавов Fe с другими элементами (Ni, Cr, Mn и др.) наночастицы содержат и эти элементы, наряду с Fe. В случае комбинации электродов Fe-Ti наночастицы композита содержат оба этих элемента. То есть, в рассмотренных случаях происходит перемешивание соединений, содержащих химические элементы материалов электродов, на наномасштабном уровне.

Строение индивидуальных нанофибрилл, вырванных разрядом из ПТФЭ, изучено на ПЭМ с молекулярным разрешением и схоже с губкой, составленной из волокон диаметром ~0.5 нм. Диаметр пор в “губке” 0.5-1нм. Картина дифракции электронов, записанная для блоков нанофибрилл, отвечает аморфной структуре.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК ПОЛИАМИДА 6 НА КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И ПОРОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН

Окулов К.В.[1], Панов Ю.Т.[1], Тарасов А.В.[2]
[1]Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, 600000, Владимир, ул. Горького, 87, e.mail: okulovk@rambler.ru
[2]ООО НПП “Технофильтр”, 600016, Владимир, ул. Б.Нижегородская, 77

Мембраны на основе алифатических полиамидов имеют большое значение в медицинской, пищевой, электронной и других отраслях промышленности, для стерилизующей, осветляющей и тонкой фильтрации жидких сред.[1,2]

Целью работы является изучение влияния технологических добавок полимера на кристаллические и порометрические характеристики получаемой из них, микрофильтрационной полиамидной мембраны.

В работе использовались образцы полиамидов 6, содержащих различные технологические добавки. Полиамид марки Ultramid B40 (BASF, Германия) – контрольный образец, не содержит технологических добавок. Полиамид марки Ultramid B40 L (BASF, Германия) – содержит в своем составе смазывающие добавки в количестве 250-550 мг/кг. Полиамид марки Ultramid B40 LN (BASF, Германия) – содержит в своем составе смазывающие добавки в количестве 250-550 мг/кг и нуклеационные добавки в количестве 250-550 мг/кг. Полиамиды получены по одной технологии и имеют одинаковую относительную вязкость – 3,9-4,1.

Мембраны получали из формовочного раствора фазоинверсным способом на установке формования мембран, при постоянных условиях формования. Раствор готовили при заданном соотношение компонентов в реакторе с рубашкой при постоянной температуре и скорости вращения мешалки. Определяли степень кристалличности готовых мембран. Исследовались порометрические характеристики: производительность и точка пузырька.

Установлено что технологические добавки в полиамиде, отрицательно сказываются на порометрических характеристиках мембраны, снижая ее удельную производительность. Рентгеноструктурный анализ показал что мембраны, полученные из полиамидов содержащих технологические добавки, имеют меньшую степень кристалличности.

Следовательно, правильный выбор полимера оказывает решающее значение для получения микрофильтрационных мембран с характеристиками, отвечающими запросам современных потребителей.

Работа при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (договор №13.G25.31.0022).

1. О.И. Начинкин. *Полимерные микрофильтры,* М.: Химия, 1985, 216 с
2. М.Т. Брык, Е.А. Цапюк, А.А. Твёрдый. *Мембранная технология в промышленности.* К.: Тэхника, 1990, 248 с.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОВОЛОКОН AlOOH, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНАМИ МАРГАНЦА(II) И ЖЕЛЕЗА (II)

Грязнова Е.Н., Шиян Л.Н.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
t_elena@mail2000.ru

Внедрение нанотехнологий в процессы очистки воды является перспективным направлением в связи с возрастающими требованиями к качеству питьевых вод. Известно использование высокоэффективных сорбентов с положительно заряженной поверхностью, таких как нановолокнистый оксогидроксид алюминия (AlOOH), образующийся при окислении водой электровзрывных нанопорошков алюминия [1]. Нановолокнистый оксогидроксид алюминия (AlOOH), используются для удаления органических примесей, вирусов, бактерий. Однако, существуют такие области, как медицина, где помимо фильтрующей и сорбционной способности требуется высокая селективность по отдельным компонентам. Задачу повышения селективности и сорбционной емкости данного материала, можно решить с помощью модификации нановолокон AlOOH определенными компонентами, что позволит использовать его не только в качестве эффективного сорбента, но и в качестве катализатора, либо носителя для катализаторов.

Целью работы явилось исследование возможности модифицирования нановолокон AlOOH в процессе реакции взаимодействия нанопорошка алюминия с водой. Для синтеза нановолокон использовали электровзрывной нанопорошок алюминия с концентрацией активного алюминия 85-90% . В качестве модифицирующих добавок в работе использовали растворы солей $MnSO_4$ и $FeSO_4$. Выбор солей обусловлен разной электрохимической активностью катионов Mn^{2+} и Fe^{2+} (Fe^{2+}/Fe^0 = -0,447 В, Mn^{2+}/Mn^0= -1,192 В). Процесс модифицирования проводили при постоянной температуре равной 60 ^{0}C в течение 24 часов [2]. Концентрации катионов металлов находились в пределах от 0,05 % до 5 %. Для модифицированных образцов была измерена удельная поверхность, произведен рентгено-фазлвый анализ и полчены микрофотографии модифицированных образцов. Результаты показали, что при минимальной концентрации катионов марганца и железа в растворе, равной 0,05% и 0,14% соответственно, наблюдается заметное увеличение удельной поверхности полученных образцов, при этом сохраняется волокнистая структура и на енгенограмме увеличивается содержание аморфной фазы. Удельная поверхность нановолокон, модифицированных катионами марганца составляла 310,1 м^2/г, а модифицированных катионами железа - 271,3 м^2/г. Увеличение концентрации, катионов металлов в растворе до 5,0 % приводит к пассивации поверхности исходного нанопорошка алюминия и полному прекращению

реакции взаимодействия нанопорошка алюминия с жидкой водой, об этом свидетельствует наличие фазы металлического алюминия на рентгенограммах и наличие частиц исходного нанопорошка алюминия на микрофотографиях.

1. Г.Г. Савельев, Т.А. Юрмазова, А.И. Галанов, С.В. Сизов, Н.Б. Даниленко, М.И. Лернер, Ф. Теппер, Л. Каледин. *Изв. Томского политех. Ун-та,* 2004, **307**, 102-107.
2. Н.А. Яворовский, Г.Г. Савельев, А.И. Галанов, Л.Н. Шиян., Т.А. Юрмазова, Г.Л. Лобанова. *Перспективные материалы*, 2008, **4**, 74-80.

CONTROL OF GLASS CRYSTALLIZATION IN THE SYSTEM ZrF_4–BiF_3–BaF_2

Merkulov E.B.[1], Goncharuk V.K.[1], Alexeiko L.N.[2], Yaroshenko R.M.[1], Kharchenko V.I.[1,2], Telin I.A.[1,2]
[1] *Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia*
[2] *Far-Eastern Federal University, Vladivostok, Russia*
vikharchenko@gmail.com

Fluoride glasses are known as materials with a wide transparency window in the optical and infrared spectral range. Recently it was found that glasses contained bismuth compounds possess luminescence in the near-infrared spectral range (1.1-1.7 μm) [1], so the fiber lasers based on such systems doped with bismuth oxide have already been developed [2].

In this report we present the research results of new fluoride glasses in the system ZrF_4–BiF_3–BaF_2. The dependences of the glass transition temperature, crystallization temperature, and thermal stability on the glass composition were studied, and there was identified a range of compositions the most suitable for practical application.

To define the nature of T_g changing and resistance to crystallization of glasses there were studied compositions as follows: $x$$ZrF_4$–(80-$x$)$BiF_3$–20$BaF_2$ (x = 35-70 mol.%), $x$$ZrF_4$–30$BiF_3$–(70-$x$)$BaF_2$ (x = 35-60 mol.%), 40ZrF_4–$x$$BiF_3$–(60-$x$)$BaF_2$ (x = 20-60 mol.%), 50ZrF_4–$x$$BiF_3$–(50-$x$)$BaF_2$ (x = 10-40 mol.%). The glasses were obtained by a melt quenching between two metal plates or by casting in the bronze form. All glass samples were colorless, but yellow-orange color of some samples was due to the glass was melt at high temperature or under reducing conditions.

Amorphous structure of the samples and absence of a crystalline phase was confirmed by X-ray diffraction (XRD). XRD analysis of crystallized glass samples indicated that main phases were Ba_2ZrF_8, $BaZrF_6$, $BiZr_3F_{15}$ and BiF_3.

Thermal properties of glasses were studied by differential scanning calorimety (DSC). Detailed DSC studies of the glass resistance to crystallization by the Saade-Poulet criterion (S=(T_c - T_x)(T_x - T_g)/T_g) revealed that the most stable glasses were formed in the central part of the system diagram. Further stabilization of the glassy state can be obtained by introducing of alkali metal fluorides and metal trifluorides MF_3 into the glass composition. It was defined that crystallization of these glasses was complex in nature, so two or more crystallization peaks were often observed. According to DSC studies, replacing BiF_3 by ZrF_4 at the constant content of BaF_2 causes increasing of the glass transition temperature. Growth of BiF_3 concentration in the glass composition is found to cause decreasing of the glass transition temperature. Replacement of BaF_2 by ZrF_4 in the glass composition is shown to cause only little changes of the glass transition temperature that passed through a minimum characterized the most resistant to crystallization composition 50ZrF_4–30BiF_3–20BaF_2.

This research has confirmed a possibility to introduce significant amounts of bismuth trifluoride into composition of the bariumfluorinezirconate glasses. The most resistant to crystallization glasses are obtained for the compositions (45-50)ZrF_4–(25-40)BiF_3–(20-30)BaF_2. They possess a wide transparency window from the optical up to mid-IR radiation that is of practical interest to develop new materials for infrared optical systems and lasers.

1. M. Peng, C. Zollfrank, L. Wondraczek. *J. Phys.: Condens. Mat.*, 2009, **21**, 285106 (6pp).
2. E.M. Dianov, S.V. Firsov, V.F. Khopin, et al. 2009. *Quant. Electron.*, 2009, **39**, 299-301.

СТАДИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ПРОЦЕССАХ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТАНОЛА

Морозов Л.Н., Уменушкина С.И., Попов М.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет
г. Иваново, Россия, e-mail: morozov@isuct.ru

Переработка метанола до формальдегида проводится по реакциям парциального окисления и дегидрирования на гетерогенных катализаторах. В настоящей работе для проведения реакции дегидрирования метанола готовили катализаторы двух типов - нанесенного и осажденного, которые включают оксидные соединения меди и цинка, калия и кремния. В случае нанесенных катализаторов

роль носителя выполняет пористый силикагель, а переходные и щелочные металлы: медь, цинк, калий, наносят путем его пропитки карбонатными и аммиачно-карбонатными растворами данных металлов, с последующей сушкой и прокаливанием образцов. Осажденные катализаторы получали путем выделения малорастворимых силикатов цинка, меди и калия при сливании аммиачно-карбонатных растворов меди и цинка и силиката калия. После сушки и прокаливания полученные порошки формуют для получением таблеток нужных размеров.

При приготовлении модельных катализаторов изменяли концентрации растворов для пропитки и высаживания солей и соотношение в них компонентов. При сушке пропитанного носителя в порах происходит кристаллизация гидроксоаммиакатов меди, цинка и калия, осложненная химическим взаимодействием компонентов с оксидом кремния. Соотношение нанесенных компонентов оказывается примерно пропорционально составу рабочего раствора. Состав осажденных катализаторов в меньшей мере отражает состав исходного раствора, поскольку растворимость силикатных соединений используемых металлов различается весьма значительно. Как правило, твердая фаза оказывается обогащенной оксидными соединениями цинка, причем осаждение ингредиентов катализатора удается осуществить только при их совместном присутствии в растворе. Концентрация кремния в маточных растворах оказывается на уровне следовых количеств, тогда как остальные компоненты после отделения осадка остаются в растворе в объемах, сопоставимых с исходными.

Гидратированные силикатные соединения цинка, меди и калия являются предшественниками катализаторной массы, и уплотнение осадка при его отстаивании во многом определяет формирование развитой внутренней поверхности катализатора. Эндотермические тепловые эффекты при разложении осадков, определяемые методами термо- и дериватографии, оказываются относительно небольшими и с весьма растянутым температурным интервалом. Методом рентгенографии оксиды меди и цинка идентифицируются как кристаллические соединения, а силикатные соединения щелочных и переходных металлов представляют собой рентгеноаморфные фазы.

Каталитическую активность образцов определяли в проточной установке на мелкой фракции катализатора. Наряду с формальдегидом, на модельных катализаторах также образуются побочные вещества – диметиловый эфир и метан, концентрации которых в реакционной газовой смеси при температуре реакции ~500 °С на порядок ниже целевого продукта. Соотношение компонентов, условия кристаллизации смешанных силикатных соединений меди, цинка, калия и их термообработки позволяют регулировать дисперсный и фазовый состав системы. Поэтому, дальнейшие работы проводятся в направлении нахождения оптимального состава и условий приготовления для повышения активности и селективности катализаторов.

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Li_{0.12}Na_{0.88}Ta_yNb_{1-y}O_3$

Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А., Обрядина Е.Ю.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
obryadina@chemy.kolasc.net.ru

Сложные перовскиты с общей формулой $(A'_{1-x}A''_x)(B'_{1-y}B''_y)O_3$ являются фазами переменного состава, отличаются глубокодефектной структурой, многообразием процессов упорядочения структурных единиц и фазовых переходов (ФП), что позволяет создавать материалы с хорошо регулируемыми физическими характеристиками. В сложных перовскитах с неупорядоченной структурой обнаружены новые практически важные явления: высокотемпературная сверхпроводимость, суперионная (СИ) проводимость, релаксационное поведение.

Одними из важнейших сложных перовскитов являются сегнетоэлектрические твердые растворы (ТР) на основе ниобата натрия ($NaNbO_3$) с общей формулой $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$. В значительной степени обнаружение новых свойств в данных ТР обусловлено тем, что их структура позволяет в широких пределах менять концентрацию основных и примесных катионов в подрешетке щелочного металла и в подрешетке ниобия и тантала. При этом кислородный каркас структуры может значительно деформироваться. Свойства материала при этом могут существенно изменяться в пределах одной многокомпонентной системы. Важно отметить и то, что целенаправленное использование эффектов структурного упорядочения при синтезе сложных сегнетоэлектрических (СЭ) систем со структурами перовскита на основе ниобатов-танталатов щелочных металлов позволяет получать материалы с принципиально новыми свойствами на базе уже существующих технологий.

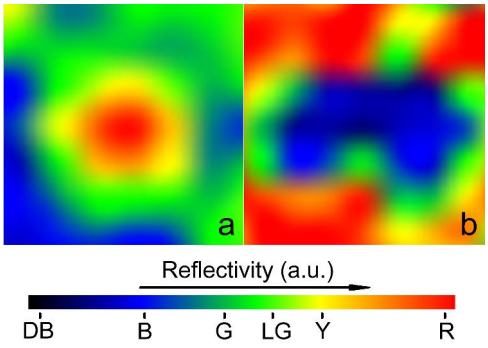
Исследования процессов структурного упорядочения в катионных подрешетках $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ привели к получению керамических материалов с кросс-эффектами, обладающими наряду с СЭ, СИ и

полупроводниковыми свойствами. Кроме того, ТР $Li_{0.12}Na_{0.88}Ta_yNb_{1-y}O_3$ характеризуется наличием морфотропной области СЭ-СЭ. Составы в области морфотропных ФП обладают, обычно, экстремальными электрофизическими свойствами. ФП в СИ в ТР $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ наблюдается только для составов с x=0.125, В ТР $Li_{0.12}Na_{0.88}Ta_yNb_{1-y}O_3$, переведенных в полупроводниковое состояние путем вакуумного отжига, в интервале температур, близких к температуре суперионного ФП (350-400 ºС), наблюдается эффект положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТСК), обусловленный взаимовлиянием процессов электронного и ионного транспорта зарядов, в частности, образованием двойного электрического слоя вблизи электрода. Таким образом, ТР переведенные в полупроводниковое состояние, могут быть использованы как материал для позисторов-терморезисторов.
Таким образом, особенности структуры ТР $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$, наличие различных ФП, низкой диэлектрической проницаемости, высокой скорости звука и хорошей механической добротности при достаточных пьезоэлектрических характеристиках, а также их хорошая воспроизводимость внутри материала делают данные соединения перспективными для теоретических и экспериментальных исследований, интересных для физики и химии твердого тела.

АГРЕГАТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ ГИДРОФОБНОЙ ГИДРАТАЦИИ В НИЗКОРАЗМЕРНОЙ СИСТЕМЕ C_{60}–H_2O

Колкер А.М., Боровков Н.Ю.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново, Россия
amk@isc-ras.ru

В работе исследована морфология слоев фуллерена C_{60} на межфазной поверхности вода–воздух. Эксперимент выполнен с помощью брюстер-угловой микроскопии (система NIMA 601BAM). Фуллерен наносили на поверхность из циклогексена; в качестве субфазы использовали воду и 1%-ый раствор NaCl. Цель работы – установить влияние гидрофобной гидратации на агрегативное поведение фуллерена в низкоразмерной системе C_{60}–H_2O.
Применение циклогексена позволяет получить высоко гидратированное состояние фуллерена C_{60}, так называемый субмонослой [1]. Установлено, что при слабом сжатии субмонослоя формируются монослоевые структуры двух типов с различной долей гостевой воды. Наибольшее структурное разнообразие, доступное для анализа, свойственно умеренно сжатому полислою на солевой субфазе (П ~ 5 мН/м; A ~ 0.2 нм^2). В этом случае кроме монослоевых структур выявлены три типа бислоя и тетраслой. Все морфологические элементы классифицированы на две группы: центры роста и структурные дефекты. Наиболее репрезентативные элементы показаны на *микрофотографии* в RGB-формате.



Брюстер-угловая микрофотография.
Морфологические элементы полислоя фуллерена C_{60}: a) круглая тетраслоевая террасовидная колонна (10×10 мкм); b) яма с монослоевым островом внутри (15×15 мкм). Структурно-цветовые соответствия: DB – субмонослой; B – монослой; G – пре-бислой; LG – бислой; Y – пост-бислой; R – тетраслой.

Фуллереновые агрегаты представляют собой бинарный коллоид C_{60}–H_2O, где фуллерен, являясь гостем вначале, превращается в хозяина на высшей стадии агрегации. В свою очередь, вода играет роль молекулярного пластификатора, предотвращая структурный коллапс системы при сжатии и делая возможным вертикальный рост агрегатов. Обнаружен агрегативный эффект гидрофобной гидратации, не имеющий аналогов в трехмерной коллоидной системе C_{60}–H_2O, а именно, реентрантный переход монослоя в субмонослой в точках сброса избыточной гостевой воды при формировании тетраслоя.

Эксперимент выполнен в лаборатории профессора Людовико Валли (Università Del Salento, Lecce). Авторы благодарят РФФИ за поддержку (гранты 11-03-00586 и 12-03-97515).

1 T. Kaercher, D. Hönig, D. Möbius. *Intern. Ophthalmol*., 1993, **17**, 341–348.

ПУТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГИДРОЗОЛЯ ДИОКСИДА ТИТАНА С ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

Галкина О.Л. [1,2], Виноградов В.В.[2], Агафонов А.В.[2]
[1] *Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, пр. Ф. Энгельса, д.7, Россия;*
[2] *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, ул. Академическая, 1, Россия*
olgalgalkina@mail.ru

В современном материаловедении активно развиваются подходы по синтезу гибридных текстильных волокон, модифицированных различными наночастицами оксидов металлов, в частности оксидами титана, кремния и алюминия. Такие гибридные материалы приобретают новые свойства: фотокаталитическая активность, УФ – защита, антимикробные свойства, электропроводность, грязе – и маслоотталкивающие, самоочищающиеся свойства. В настоящее время, наночастицы диоксида титана все чаще используются для обесцвечивания пятен на поверхности волокон ткани. Среди широкого спектра возможного практического применения основной трудностью, при создании гибридных материалов, является отсутствие прочных связей между наночастицами диоксида титана и полимером, что приводит к ухудшению свойств в процессе эксплуатации.

В данной работе авторами развивается способ прививания наночастиц кристаллического диоксида титана к хлопчатобумажным материалам за счет использования сшивающих агентов - интермедиатов, а именно различных поликарбоновых кислот, с помощью которых за счет реакции этерификации происходит образование поперечных связей.

С целью равномерного нанесения активного компонента внутри и на поверхности целлюлозного волокна, хлопковые ткани обрабатывали гидрозолем кристаллического диоксида титана. Наночастицы диоксида титана анатаз – брукитной модификации были получены низкотемпературным золь – гель синтезом с использованием азотной кислоты в качестве пептизирующего агента. Связывание частиц диоксида титана с поверхностью хлопкового волокна происходило с помощью сшивающего агента – 1,2,3,4 бутан тетракарбоновой кислоты.

Морфология, текстурные свойства, термическая стабильность хлопкового волокна до и после обработки наночастицами TiO_2 были изучены с помощью рентгенофазового анализа (РФА), низкотемпературной адсорбцией/десорбции азота, термическим анализом. Взаимодействие сшивающего агента с наночастицами диоксида титана на поверхности хлопкового волокна было исследовано с помощью ИК – спектроскопии. Было получено, что в образцах, модифицированных диоксидом титана, присутствует полоса поглощения 1170 $см^{-1}$, свидетельствующая о наличии прочной Ti-O-C связи.

Самоочищающиеся свойства модифицированных наночастицами текстильных материалов оценивали по реакции разложения нанесенного на них модельного красителя Родамина Б под действием УФ – облучения. Было установлено, что хлопковые волокна, обработанные модифицированным диоксидом титана, проявляют ярко выраженные самоочищающиеся свойства уже после 5 минут облучения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-03-97538, 12-03-92694

3D CERAMIC FABRICATION USING POWDER MIXTURES VIA SELECTIVE LASER SINTERING (SLS) AND COMBINED SLS – SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS (SHS)

Shishkovsky I.V.[1], Kuznetsov M.V.[2], Morozov Yu.G.[2]
[1] *Lebedev Physics Institute, Samara branch, Russian Academy of Sciences, 443011 Samara, Russia*
[2] *Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow, 142432 Russia*
maxim1968@mail.ru

Three dimensional shapes with a wide range of electro-physical characteristics were synthesized via a Selective Laser Sintering process from different oxide powder mixtures: ceramic-plastics (PZT+ PVDF or SiO_2 additives); magnetic systems Ba+M and Li+M (M ~ Fe, Cr) for $Li_{0.5}Fe_{2.52x}Cr_xO_4$ and $BaFe_{12-2x}Cr_xO_{19}$ ferrites and high temperature superconductive ceramics $YBa_2Cu_3O_7$, $SrFe_{12}O_{19}$. Such materials have promising applications in smart micro devices (Micro Electro Mechanical Systems, or MEMS devices): sensors; filters; piezoelectric detectors and pumps. The concept of connectivity can be used to describe the arrangement of the component phases within composite. The physical properties of 3D parts can be tailored by changing the phase–structure connectivity, volume fraction, phase distribution and pores within the composite. The optimum regime for laser synthesis of 3D parts and some of their associated electro-physical properties were determined by changing the

laser parameters and by conducting the SHS-SLS reactions in applied electric and magnetic fields. An external field applied during SHS alters the interaction mechanism and the product structure by influencing the generation and motion of electrons and chemically ionized particles formed in the reaction front in the transient liquid phase. The mechanical properties and the ability to influence the Shape Memory Effect (SME) in porous nitinol synthesized by means of laser-controlled combination of SLS and SHS was also studied. The strain-stress curves, X-ray, SEM and temperature dependency of electrical resistivity on laser influence parameters are presented. The optimum laser energy input range 100-300 J/cm^2, the limit of elasticity (0.04 - 0.06 MPa) and bending tensile strength (0.06-0.12 MPa) of 3D NiTi porous products were determined. Measurements of the temperature dependence of specific electrical resistivity on surface laser energy indicate that in some regimes of synthesis (in the range of ~ 180-240 J/cm^2) such temperature regions can be found where it is possible to observe a shape memory effect. A comparative study of bone-integration of porous-surfaced NiTi implants with control samples (porous SL-Sintered and commercial used casting Ti) was conducted. There was no significant difference between porous NiTi and Ti implants prepared via SLS in comparison with a cast Ti implant. It was concluded that porous nitinol appears to be suitable for craniofacial applications.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ $SR_2Y_{8(1-X)}EU_{8X}SI_6O_{26}$

Зуев М.Г., Карпов А.М., Бакланова И.В., Переляева Л.А.
Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия
zuev@ihim.uran.ru

Кристаллы, активированные ионами редкоземельных элементов, привлекают большое внимание в связи с широкими возможностями применения их в твердотельной осветительной технике. Кристаллофосфоры со структурой оксиапатита (пр. гр. $P6_3/m$) в микро- и наносостоянии являются эффективными люминесцентными материалами.

В связи с этим необходимо совершенствование технологии синтеза указанных материалов. Основываясь на [1, 2] можно сделать вывод, что твердофазный синтез является менее перспективными, по сравнению с методами химической гомогенизации. Последние, как правило, обеспечивают получение более совершенных по кристаллическому строению и микроструктуре поликристаллических образцов при значительно более низких температурах синтеза и спекания. Кроме того, в зависимости от величины pH раствора имеется возможность делать образцы с различной морфологией [3]. Наиболее перспективной формой частиц кристаллофосфоров является сферическая. В этом случае достигается максимальная интенсивность свечения и высокая дискретность излучения.

Для синтеза образцов $Sr_2Eu_8Si_6O_{26}$ и $Sr_2Yu_8Si_6O_{26}$ золь-гель-методом в качестве исходных компонентов использовали этиловый эфир кремниевой кислоты – тетраэтоксисилан (TEOC), $Si(OC_2H_5)_4$ и нитраты металлов. Индивидуальные фазы силикатов $Sr_2Eu_8Si_6O_{26}$ и $Sr_2Y_8Si_6O_{26}$ изготовляли при взаимодействии нитрата стронция и нитрата РЗЭ с TEOC в кислых растворах, содержащих воду и этиловый спирт, при соотношении Sr : Eu(Y) : Si = 2: 8 : 6. Нитраты кальция, европия и иттрия готовили путем растворения соответственно карбоната стронция, оксида европия и оксида иттрия в концентрированной азотной кислоте в количестве 10мл. Затем раствор разбавляли 20 мл воды и добавляли к нему при интенсивном перемешивании рассчитанный объём TEOC. Реакционную смесь нагревали до температуры 60 − 80 ºС для ускорения реакции гидролиза. При этом происходило разложение образовавшихся солей с выделением NO_2. После тщательного перемешивания порошки отжигали в течение 14 ч последовательно при температурах 800, 900, 1000, 1100, 1200 ºС [4, 5].

Изучены колебательные спектры и люминесцентные характеристики кристаллофосфоров. Обнаружено электронно-колебательное взаимодействие состояния с переносом заряда ионов Eu^{3+} с колебаниями решетки силиката.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта «Разработка и спектральные характеристики нанолюминофоров, полученных при электронном испарении мишеней на основе апатит силикатов» (12-М-23-2007) и Программы ОХНМ «Новые фотолюминесцентные материалы на основе неорганических оптических сред. Новые полифункциональные материалы с широкополосной эмиссией для преобразования УФ излучения в видимый свет» (проект 12-Т-3-1009).

1 X.M. Han, J. Lin, M. Yu at al. *Key Engineering Mater.*, 2008, **368-372**, 388-389.
2 R.El. Ouenzerfi, C. Goutaudier, M.Th. Cohen-Adad at al. *J. Lumines.*, 2003, **102 –103,** 426-433.
3 L. Boyer, B. Piriou, J. Carpena, J.L. Lacout. *J. Alloys and Compd.*, 2000, **311**, 143-152.
4 А.В. Тетерский, С.Ю. Стефанович, Н.Я. Турова. *Неорган. матер.*, 2006, **42**, 340-348.
5 Н.В. Попович, В.В. Федоров. *Стекло и керамика*, 2000, № 3, 8-10.

АГГЛОМЕРАЦИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОПОРОШКОВ M_2O_3 (M=Y,Al) ДЛЯ ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

Копылов Ю.Л., Кравченко В.Б., Лузанов В.А., Шемет В.В.
Фрязинский филиал федерального государственного бюджетного учреждения науки Института радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова Российской академии наук, г. Фрязино, Московской обл., vbk219@ire216.msk.su

За последние годы были достигнуты впечатляющие успехи в получении оптических керамик на основе оксидов M_2O_3, в частности, Y_2O_3, Lu_2O_3, Al_2O_3, гранатов $Y_3Al_5O_{12}$ (ИАГ), в том числе, с замещением Y и Al на другие трехвалентные ионы. Оптическое пропускание таких керамик при использовании особо чистых реактивов зависит, в первую очередь, от морфологии и степени агломерации используемых при их получении порошков оксидов с размерами, предпочтительно, в нанометровом диапазоне (обычно десятки-сотни нанометров). Форма частиц должна быть максимально изометричной, предпочтительно, квазисферической, а степень их агломерации минимальной. Наличие агломератов, как было найдено, обеспечивает появление нерегулярных крупных пор в заготовках для спекания керамики, которые не исчезают в процессе спекания и приводят к большим оптическим потерям. В данной работе проведено сравнение степени агломерации наночастиц M_2O_3 (M = Y,Al) при осаждении солей-прекурсоров из водных растворов соответствующих нитратов, хлоридов и сульфатов с использованием в качестве осадителя аммиака, или щавелевой кислоты. При этом источником аммиака служил либо водный раствор аммиака, или бикарбоната аммония (гетерогенное осаждение), либо, разлагающиеся при нагреве карбамид, или гексаметилентетрамин (гомогенное разложение). Найдено, что при гетерогенном осаждении максимальная степень агломерации наночастиц наблюдается при использовании растворов нитратов, меньшая – в хлоридах и сульфатах. В хлоридах образуются преимущественно агломераты первого порядка (две-три первичные частицы), в нитратах - агломераты второго и третьего порядка с трехмерными структурами типа кораллов, а оксалатах агломераты типа пластин, сложенных одна на другую в блоки. Во всех перечисленных случаях размер и форма первичных частиц одинаковы – это квазисферы диаметром 50-80 нм. Агломерация связана с образованием сильных водородных связей между наночастицами в процессе осаждения. При этом образовавшиеся в прекурсоре связи сохраняются в ходе дальнейшей термообработки при температурах 1000-1200^{o}C, которая нужна для перевода исходных солей в оксиды. Скорость образования наночастиц оксидов при термообработке прекурсоров очень высока, нагрев при температуре 1000^{o}C за несколько минут приводит к разложению прекурсоров с образованием полностью агломерированных нанопорошков оксидов. При гомогенном осаждении для низких концентраций солей металла в растворе карбамида, гексаметилентетрамина возможно сохранение сферической формы первичных частиц без образования агломератов. В оптимальном случае возможно получение сферических частиц Y_2O_3 диаметром 200-300 нм. Получить по этой методике нанопорошки оксида алюминия не удалось. Полученные нанопорошки использованы для приготовления компактов и спекания керамик, Проведено сопоставление оптических свойств прозрачных оксидных керамик, полученных с использованием оксидов с разной степенью агломерации частиц.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФТОРИДНЫХ И ФТОРИД-ХЛОРИДНЫХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ ФТОРИДА ГАФНИЯ

Бреховских М.Н.[1], Дмитрук Л.Н.[2], Моисеева Л.В.[2], Федоров В.А.[1]
[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
[2]*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия*
mbrekh@igic.ras.ru

Стеклообразные и стеклокристаллические материалы с низкочастотным фононным спектром, активированные РЗЭ, представляют интерес для ИК лазерной техники. К подобным материалам относятся фторцирконатные стекла и стеклокерамика на их основе. Ранее было показано, что фторид-хлоридные стекла на основе HfF_4 имеют более широкий ИК диапазон пропускания.
Изучена кристаллизация фторгафнатных стекол в системе HfF_4-BaF_2-LaF_3-InF_3-NaF близкой по соотношению катионов к фторцирконатным стеклам ZBLAN, в которых анионы фтора частично замещены более тяжелыми анионами хлора и брома. Тяжелые анионы вводились путем полного или частичного замещения фторидов бария и натрия хлоридами и бромидами этих элементов. Соотношение Cl/F, Br/F варьировалось в пределах (1/5)-(1/20). Концентрация хлора и брома лимитировалась частичной кристаллизацией расплавов при охлаждении после синтеза. Стеклообразование без видимых признаков кристаллизации имело место во фторид-хлоридной системе при соотношении Cl/F менее 1/8 и во фторидбромидной системе - менее 1/15.

Процесс кристаллизации стекол изучен методами ДТА и рентгенофазового анализа. Введение тяжелых анионов приводит к снижению температур стеклования, кристаллизации и плавления. В отличие от фторидных стекол с аналогичным соотношением катионов для фторид-хлоридных и фторид-бромидных стекол с относительно высокой концентрацией тяжелых галогенов характерно наличие нескольких температур кристаллизации. Рентгенофазовый анализ стекол, термообработанных в области различных температур кристаллизации, показывает, что низкотемпературный пик вызван выделением кристаллов хлоридных и бромидных фаз, а более интенсивные высокотемпературные пики – кристаллизацией всей стеклянной матрицы.

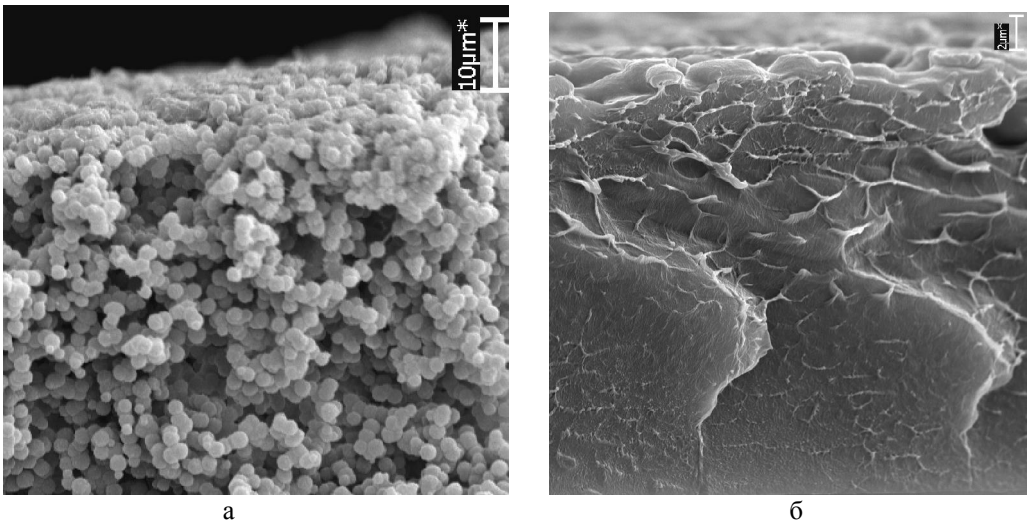
Изучено влияние температуры и времени термообработки в интервале температур t_g-t_x на светорассеяние и оптическую плотность стеклокристаллических образцов. В координатах температура - время показаны области образования стеклокристаллических прозрачных, слаборассеивающих опалесцирующих и непрозрачных образцов. Изучено поглощение ионов Tm^{3+} и Er^{3+} в ближнем ИК диапазоне в исходном стекле и стеклокристаллических образцах, прозрачных и слаборассеивающих стеклокристаллических образцах. В отличие от исходных стекол с широкой полосой поглощения в стеклокристаллических образцах она структурирована – широкий пьедестал и относительно узкая линия в максимуме поглощения. Так, например, в случае поглощения Tm^{3+} в области 1200 нм полуширина пьедестала составляет 290 нм, а полуширина линии в максимуме поглощения 9 нм. Подобный характер поглощения объясняется присутствием в стеклокерамике стеклофазы и тонкодисперсной кристаллической фазы, активированными РЗ ионами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 12-03-00531.

МОРФОЛОГИЯ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИСПАРЕНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ

Фенько Л.А.
ГНУ "Институт физико-органической химии НАН Беларуси", Минск, Беларусь,
fenko.ludmila@gmail.com

Пленки получены нанесением фильерой 20%-ного раствора поливинилиденфто-рида в диметилацетамиде на стеклянные пластины с последующим испарением растворителя. В зависимости от температуры процесса отмечено выделение полимера в виде различных морфологических форм (рис. 1). Образование пористых проницаемых пленок, которые могут использоваться в качестве полупроницаемых барьеров в процессах фильтрации, наблюдается при температуре ниже 25^0C. В этом случае толщина пленок составляет 80-90 мкм при исходной толщине формовочной композиции 200 мкм. При температуре испарения ДМАА свыше 50^0C выделение ПВДФ возможно в виде тонких (15-20 мкм) монолитных пленок. При изучении методом ИК-спектроскопии установлено, что все пленки имеют кристаллическую структуру. Проведены кинетические исследования скорости испарения ДМАА.



а б

Рис.1. Электронно-микроскопические изображения поливинилиденфторидных пленок полученных при 20 (а) и 50^0C (б)

Наблюдаемые типы микроструктур рассматриваются нами как результат изменения условий зарождения и роста кристаллитов ПВДФ. Быстрое испарение растворителя (при температуре свыше

50^0C) делает кинетически затрудненным переход из статисти-чески свернутой конфигурации макромолекулы в жидком состоянии в конфигурацию развернутой цепи в твердом состоянии. Кристаллизация полимера происходит в виде тонкой ламели, в которой молекулы находятся в складчатой конфигурации, в результате образуются монолитные (непроницаемые) пленки [1, 2].
При температуре 20^0C время испарения растворителя возрастает на порядок и становится возможным формирование глобулярной структуры полимера. В результате образуются пористые проницаемые пленки.
Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ грант № Х08-245.

1. P. Geil. *Polymer Single Crystals*, Intersience, New York, 1963.
2. B. Wunderlich. Adv. High. Polym. Res., **5**(4), 568 (1967/1968).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ ФТОРОПЛАСТ Ф-42–ДИМЕТИЛФОРМАМИД–ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА

Фенько Л.А., Бильдюкевич А.В.
ГНУ "Институт физико-органической химии НАН Беларуси", Минск, Беларусь,
fenkoludmila@gmail.com

Растворы сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом (фторопласт Ф-42) в диметилформамиде с добавками фосфорной кислоты используются в технологии получения мембран методом инверсии фаз [1]. В этой сложной системе в зависимости от способа приготовления растворов возможно разнообразие процессов фазообразования: протекание фазового разделения по типу жидкость-жидкость, застудневания, выделения твердой фазы в виде кристаллитов.
Целью работы является исследование влияния температуры растворения на процессы фазообразования и кристаллизации в системе Ф-42–ДМФА–H_3PO_4.



Рис. 1. Кристаллиты ДМФА–H_3PO_4.

В результате проведенных исследований установлено, что растворение фторопласта Ф-42 в ДМФА с добавками 7-9 % фосфорной кислоты при температуре 80-90^0C и последующее охлаждении до 25^0C приводит к получению систем с незавершенным фазовым разделением, пригодных для переработки в мембраны. При длительном выдерживании данных растворов при температуре 25^0C наблюдается фазовое разделение и студнеобразование, обусловленное локальной кристаллизацией полимера. Проведение процесса растворения при температуре выше 120^0C с последующим охлаждением до 25^0C приводит к росту в системе Ф-42–ДМФА–H_3PO_4 кристаллитов. Кристаллические образования представляют собой кристаллы игольчатой формы, размер кристаллов достигает 3–5 см (рис. 1). Исследования выделенных кристаллов метод рентгенографии и элементного анализа свидетельствуют об образовании аддукта диметилформамида и фосфорной кислоты. Для подтверждения указанного вывода и получения дополнительной информации о характере ассоциативных процессов, проведены ИК-спектроскопические исследования. Анализ ИК-спектров поглощения аддукта ДМФА–H_3PO_4 показал, что полоса валентных колебаний карбонильной группы молекулы ДМФА при 1676 $см^{-1}$ смешается в низкочастотную область на 14 $см^{-1}$, интенсивность остальных полос ДМФА значительно уменьшается. Следовательно, образование связи в комплексе ДМФА–H_3PO_4 идет через атом кислорода ДМФА.
Выявленные закономерности позволяют детально рассмотреть процессы фазоообразования и кристаллизации в метастабильной системе фторопласт Ф-42-диметилформамид–фосфорная кислота и определить оптимальные условия растворения и переработки растворов в изделия.

1 А.В. Бильдюкевич, Т.М. Ермолинская, Л.А. Фенько. *Высокомолек. соед.,* 2007, **49 А** (11), 1979–1988.

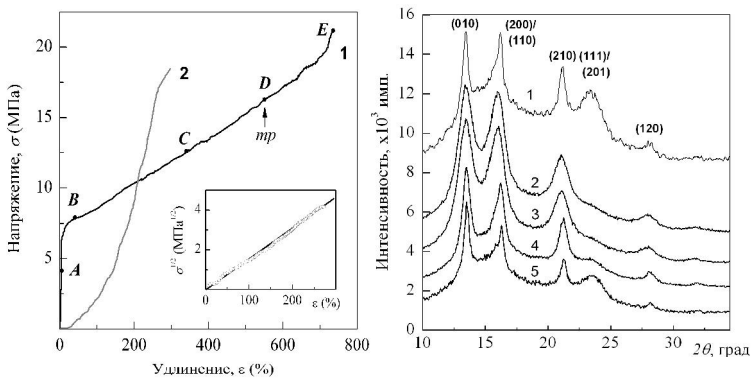
НОВЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ С НЕОБЫЧНЫМИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

Чувыров А.Н., Хамидуллин А.Р.
Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия
e-mail: aidar_kh_r@mail.ru

Интерес к двумерным системам связан с возможностью появления в них необычных физико-механических свойств. Одними из таких материалов могут быть частично-кристаллические полимеры, которые представляют собой бинарный раствор из аморфной части – клубков и складчатых пластинчатых нанокристаллов.

Нашим основным объектом исследования являлся термопластичный эластопласт – синдиотактический 1,2 – полибутадиен (1,2-СПБ) марки RB 830 (JSR Corp., Япония) со степенью кристалличности около 30%. Образцы вырубались в виде стандартных двухсторонних лопаток с рабочей частью 25.0×4.0 мм и толщиной 1.0±0.2 мм (в соответствии с размерами III типа ГОСТ 270-75) из полимерного полотна, полученного трехступенчатым каландрованием при температуре 140°С, и из полотен, подвергнутых деформации простого растяжения до ≈750%.

Деформационная кривая исходного образца СПБ в виде зависимости напряжения от удлинения (σ–ε) является типичной для этого класса полимеров. Выше предела текучести (ε>100%) клубки макромолекул начинают разворачиваться и вытягиваться, образуя анизотропную текстуру. В зоне точки D, соответствующей деформации 500-600%, образец теряет прозрачность, приобретает молочно-белый цвет, что соответствует формированию при деформации новой структуры, названной «milk phase» *(mph)*. Согласно рис.1б пик (111) уширяется и размывается, что соответствует уменьшению ширины нанокластеров < 10 нм. Появление самой фазы, возможно связано, с переходом Костерлице-Таулесса в двумерных нанокристаллах в точке D [1].



а) *б)*

Рис. 1. а) Деформационная кривая исходного образца RB830 (кривая 1) и в состоянии «milk phase» (кривая 2). На вставке: кривая 2 в координатах $\sigma^{1/2}$~ε.
б) Рентгеновские дифрактограммы RB830: 1 – исходная лопатка, 2 –лопатка после деформации ~600%

Деформационная кривая образца в состоянии *mph* не является типичной для упорядоченных полимеров (рис.1а). При снятии напряжения возникшие деформации сбрасываются без отсутствия крипа и образец полностью восстанавливает свою форму, что указывает на отсутствие запаздывающего течения макромолекул, фазовых переходов типа клубок-глобул и характеризует *mph* как достаточно механически устойчивую к действию нагрузки.

Разрушение полимера в рассматриваемой модели идет через плавление двумерных нанокристаллов по механизму Костерлице-Таулесса [1].

1. J.M.Kosterlitz, D.J.Thouless. – J.. Phys.C:Solid State Phys., 1973, **6**, 1181-1203.

СТАЦИОНАРНЫЙ ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПЕРЕХОД В БЫСТРООСЦИЛЛИРУЮЩИХ ПОТОКАХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ КАК АНАЛОГ ПЕРЕХОДА ФРЕДЕРИКСА

Денисова О.А., *Чувыров А.Н.
Уфимская государственная академия экономики и сервиса,
Уфа, Россия, 450078 Чернышевского, 145, denisovaolga@bk.ru
**Башкирский государственный университет, Уфа, Россия, 450078, Мингажева, 100*

Как известно, ориентационный переход Фредерикса под действием электрического и магнитного полей был открыт в 30-е годы прошлого столетия. Результаты исследований таких переходов используются в современных ЖК - дисплеях. Позже в работе [1] были произведены попытки найти аналог перехода Фредерикса в акустических потоках, но это не дало положительных результатов. В теоретической работе

[2] было показано, что под действием низкочастотного периодического сдвига должна возникать ориентационная неустойчивость, имеющая пороговый характер возникновения. Пороговая амплитуда воздействия не зависит от частоты воздействующего сдвига.

В представленной работе экспериментально исследовались тонкие (20 – 125 мкм) гомеотропно ориентированные слои нематических жидких кристаллов (МББА) под действием низкочастотного периодического сдвига. Частота воздействия ~100 Гц. Использовалась ячейка типа «сэндвич», которая представляла собой сборку из трех стеклянных пластин. Две массивные пластины из предметного стекла размером 30 мм х 20 мм х 2 мм, третья тонкая пластина располагалась между опорными пластинами, изготавливалась из покровного стекла. Толщина ЖК – слоя задавалась стеклянными прокладками. Для возбуждения колебания в слое жидкого кристалла использовался маятниковый способ и метод фонера. Гомеотропная ориентация молекул ЖК создавалась напылением хрома.

Экспериментально обнаружена и исследована ориентационная неустойчивость нематиков под действием низкочастотного периодического сдвига, которая проявляется в виде эффекта образования стационарного угла наклона молекул ЖК. Эффект имеет пороговый характер возникновения. Экспериментально определено, что пороговая амплитуда не зависит от частоты воздействия, толщины ЖК – слоя и температуры нагрева образца.

Результаты представленных исследований могут быть использованы при разработке акустических низкочастотных преобразователей и сенсорных устройств, модуляторов и дефлекторов света с достаточно большой глубиной модуляции и большим углом дефлекции. На основе полученных исследований возможно создание сейсмодатчиков, а так же оптических датчиков вибрации, например, для зданий, конструкций, сооружений или для нефтегазовой отрасли.

1 Krekhov A.P. Flow alignment of nematics under oscillatory shear / A.P. Krekhov, L. Kramer, A. Buka, A.N. Chuvyrov // J. Phys., France. -1993. -V. 3, -N9. -P. 1387 - 1397.

2 Krekhov A.P. Orientational instability of nematics under oscillatory flow / A.P.Krekhov, L. Kramer // J. Phys., France. -1994. -V. 4, -N6. -P. 677 - 688.

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ СЕРЕБРА ПОВЫШЕННОЙ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ

Зеленский В.А., Трегубова И.В., Анкудинов А.Б., Алымов М.И., Залетова И.А.
Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Москва, Россия, zelensky55@bk.ru

Около четверти мирового потребления серебра идет на изготовление разрывных электроконтактов низковольтной аппаратуры для нужд электротехники. Часто их изготавливают методами порошковой металлургии, используя при этом грубые микронные порошки. Применение в шихтах порошков бимодального дисперсного состава, включающего нанофракцию, должно повысить износостойкость контактных материалов, что в перспективе приведет к снижению потребления серебра.

К настоящему времени разработан целый ряд методик, позволяющих получать нанопорошки серебра. Как правило, синтез проводится в водных средах с получением устойчивых золей. Однако, недостатком существующих методов синтеза является невозможность достижения высоких концентраций наночастиц серебра в конечных растворах, что ограничивает количество производимого продукта. Поэтому важной научной проблемой, которой посвящена настоящая работа, является разработка производительного метода синтеза нанопорошков серебра. Предлагается комплексная двухстадийная технология, сочетающая принципы коллоидной химии и порошковой металлургии. Метод заключается в получении наноразмерных прекурсоров порошков Ag_2O цитратным способом и их последующим низкотемпературным водородным восстановлением.

На первой стадии в качестве исходных компонентов для получения прекурсоров используется азотнокислое серебро ($AgNO_3$), натрий лимоннокислый 2-х водный ($Na_3C_6H_5O_7$), гидроокись натрия. При получении прекурсоров исследовалось влияние соотношения концентраций соли серебра и цитрата натрия и условий проведения синтеза. Золи Ag_2O были получены при мольных соотношениях $AgNO_3/Na_3C_6H_5O_7{\cdot}2H_2O$ равном 1:10, 1:30, 1:60; $NaOH/Na_3C_6H_5O_7{\cdot}2H_2O$ равном 0, 1:5, 2:5, 4:5. Время кипячения варьировалось от 0 до 60 минут. Применяли два способа введения цитрата: одномоментный и порционный. Установлено, что наиболее воспроизводимые результаты получаются при мольном соотношении ионов серебра и цитрат-ионов более 60, времени кипячения не более 1-2-х минут и при порционном введении цитрата.

Вторая стадия процесса (восстановление прекурсоров) проводилась в трубчатой печи в водородо-азотной атмосфере (40% H_2 в газовой смеси) в кварцевой реторте. После восстановления в течение 30 минут при 160°С получаются наноразмерные порошки серебра черного цвета. Свойства прекурсоров, подвергаемых восстановлению, влияют существенным образом на дисперсность восстановленных

порошков серебра. Полученные порошки были исследованы методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Электронная микроскопия показала, что удалось синтезировать нанопорошки серебра со средним размером частиц около 80 нм.

Очевидно, что вариации технологических параметров на каждой из двух стадий процесса позволят получать нанопорошки серебра заданной дисперсности. При этом повышается производительность известных на сегодняшний день методов синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-08-00124-а).

МАТЕРИАЛЬНЫЕ БАЛАНСЫ В КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПОЛЯХ СИСТЕМЫ $CaO-Al_2O_3-SiO_2$

Луцык В.И.[1,2], Зеленая А.Э.[1]
[1]*Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ, Россия*
[2]*Бурятский государственный университет, Улан-Удэ, Россия*
vluts@pres.bscnet.ru

Компьютерная модель фазовой диаграммы позволяет проанализировать этапы кристаллизации на всех ее участках, а также рассмотреть динамику количественных соотношений масс материальных точек во всех фазовых области, включая твердофазные, что имеет большое практическое значение при изучении керамических процессов. При проецировании границ фазовых областей системы $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ на концентрационное основание образуются 117 двухмерных, 163 одномерных и 45 нульмерных полей [1].

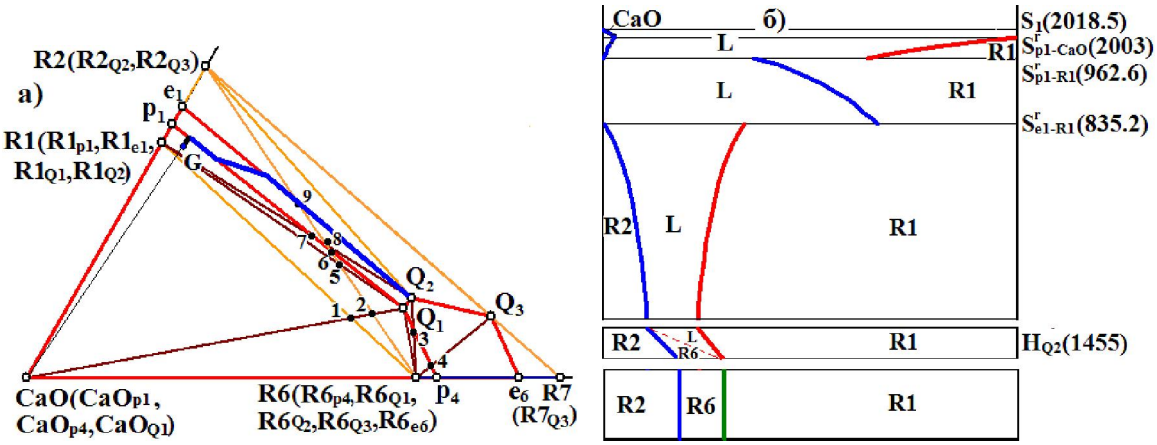


Рис. 1. Траектория расплава G и материальный баланс в двумерном поле R1-7-p_1

Центр масс G пересекает фазовые области L+CaO, L+CaO+R_1, L+R_1, L+R_1+R_2, R_1+R_2+R_6 и плоскость 4-хфазной реакции при температуре точки Q_2. При прохождении области L+CaO состав расплава изменяется по продолжению прямой CaO-G до линии ликвидуса p_1Q_1. Далее оставшийся расплав попадает в область L+CaO+R_1 и перемещается по линии p_1Q_1, а при пересечении L+R_1 - по полю ликвидуса $p_1Q_1Q_2e_1$. При прохождении через область L+R_1+R_2 состав расплава изменяется по линии ликвидуса e_1Q_2 до точки Q_2. Ниже плоскости при температуре Q_2 фаза L исчезает, и состав попадает в область R_1+R_2+R_6. Как видно из диаграммы материального баланса в данном концентрационном поле протекают следующие фазовые реакции: $L^1 \rightarrow CaO^1$, $L^{p1}+CaO^1 \rightarrow R_1^{p1}$, $L^{1п} \rightarrow R_1^{1п}$, $L^{еп} \rightarrow R_1^{R2,еп}+R_2^{R1,еп}$, $L^{Q2}+R_1 \rightarrow R_2^{Q2}+R_6^{Q2}$. Поскольку кристаллизация заканчивается на симплексе $R_1R_2R_7$, то кристаллы CaO^1 в микроструктуре отсутствуют, расходуясь на перитектической реакции, и рассматриваемое концентрационное поле R_1-7-p_1 (7= $p_1Q_1 \cap R1Q_2$) характеризуется следующим набором микроструктуры: R_1^{p1}, $R_1^{1п}$, $R_1^{R2,еп}$, $R_2^{R1,еп}$, R_2^{Q2}, R_6^{Q2}.

1 Lutsyk V.I., Zelenaya A.E., Savinov V.V. Melt solidification in the ceramic system $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2011. V. 18. №11. http://iopscience.iop.org/1757-899X/18/11/112005/pdf/1757-899X_18_11_112005.pdf.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ МАГНИТОМЯГКИХ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА

Юранова Т.Ю, Васильева О.В., Мухамедзянова Л.В., Песков Т.В., Масайло Д.В.
Федеральное государственное унитарное предприятие Центральный научный исследовательский институт конструкционных материалов "Прометей",
Санкт-Петербург, Россия, mail@crism.ru

Прогресс в области развития электронных и радиотехнических устройств за последнее десятилетие привел к резкому возрастанию негативного электромагнитного излучения воздействующего на чувствительные элементы прецизионного оборудования и биологические объекты. Наиболее негативными с точки зрения воздействия на биологические объекты являются магнитные поля вследствие их большой проникающей способности [1]. Таким образом, перед современной наукой и техникой стоит задача создания эффективных экранов для защиты от постоянных и переменных магнитных полей. Данная защита основана на замыкании силовых линий магнитного поля в ферромагнитном материале. Традиционные магнитомягкие материалы (пермаллои, альсиферы, электротехническая сталь) с точки зрения существенного расширения диапазона рабочих частот и эффективности защиты не способны обеспечить необходимую защиту от электромагнитного излучения [2]. В настоящее время все большее применение находят аморфные и нанокристаллические сплавы на основе кобальта, позволяющие исключить недостатки традиционных материалов.
Ранее проведенные исследования показали, что магнитные свойства аморфных и нанокристаллических сплавов чувствительны к механическим деформациям, которые восстанавливаются при снятии приложенного напряжения [3]. Установлено, что для использования аморфных и нанокристаллических сплавов в качестве экранов, необходимо проводить термическую обработку лент в той геометрической форме, которую экран, полученный из данных лент, примет в готовой конструкции. Разработана технология термообработки аморфных лент в прямом состоянии, обеспечивающая оптимальное сочетание магнитных и физико-механических свойств материала. С помощью рентгеновского дифрактометрического анализа установлено, что нанокристаллические выделения в аморфной матрице существенно повышают магнитную проницаемость лент и соответственно защитные свойства конструкции.
Полученные данные позволили разработать принципиально новую конструкцию экранирующего композита [4,5], на базе которой созданы экранированная комната, экранированные бокс, экранированные силовые кабели и другие конкурентоспособные изделия.

1 В.Н. Бинги. *"МИЛТА",* Магнитобиология:эксперименты и модели :-М., 2002, 592 с.
2 Т.Ю.Юранова, А.К. Мазеева, Л.В. Мухамедзянова, М.С. Фурмон, П.А. Кузнецов. *Вопросы материаловедения,* 2012, **№1 (69)**, 52-57.
3 П.А. Кузнецов, С.А. Маннинен, О.В. Васильева. *Вопросы материаловедения,* 2011, **№4 (68)**, 67-72.
4 Патент РФ № 2402892. Экранированный бокс с защищенным от внешнего электромагнитного воздействия внутренним объемом / Песков Т.В., Шавыкин М.А, Кузнецов П.А., Юранова (Бутусова Т.Ю.), Галяткина Л.В., Фармаковский Б.В., Васильева О.В., Маренников Н.В. - 27.10.2010.
5 Патент РФ № 2444075. Силовый кабель с электромагнитным экраном / Песков Т.В., Шавыкин М.А, Кузнецов П.А., Юранова (Бутусова Т.Ю.), Галяткина Л.В., Фармаковский Б.В., Васильева О.В., Маренников Н.В. - 27.02.2012.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЗОЛЕЙ ПОЛИКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ В ПЕРЕМЕННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Аванзян Н.О.[1], Степанян А.В.[2], Камалян О.А.[1]
[1]Ереванский государственный университет, 1,ул. Алека Манукяна, г. Ереван 0025, Армения
[2]Арцахский государственный университет, 5, ул. Мхитара Гоша, Степанакерт, НКР
e-mail: kamalyan@ysu.am

Известно, что текстурные характеристики пористых кремнеземов, полученные золь-гель способом, сильно зависят от различных параметров дисперсной среды и очень чувствительны к их изменениям [1]. Ранее нами сообщалось [2], что переменное магнитное поле в некоторых случаях имеет существенное влияние на формирование текстуры поверхности кремнезема- особенно на удельную поверхность и распределение пор по размерам.
Для выяснения основных причин такого влияния, нами были исследованы электрокинетические и структурно-механические свойства различных золей поликремневой кислоты, находящиеся в переменном магнитном поле. Показано, что при увеличение частоты внешнего магнитного поля кривая

зависимости скорости перемещения дисперсной среды при всех значениях приложенного напряжения проходит через максимум, что наиболее четко проявляется при температуре 30 °С (см. рис.). Вместе с этим наблюдается также не монотонное изменение структурно - механических свойств золей .

На основании результатов исследований сделано предположение, что изменения как электрокинетических, так и стуктурно-механических свойств силиказолей, происходящие под влиянием наложенного переменного магнитного поля, являются следствием изменений в двойном электрическом слое мицелл поликремневой кислоты.

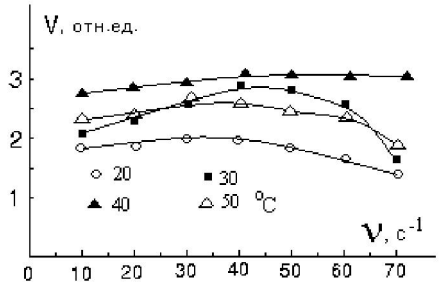


Рис. Зависимость скорости перемещения дисперсной среды от частоты магнитного поля при разных температурах.

1 Айлер Р. Химия кремнезема, М: Мир, 1982, Ч. 1/2, 1127 с.
2 Авторефераты докладов Всеукраинской конференции «Актуальные проблемы химии и физики поверхности», Киев, 11-13 мая, 2011 г.

ФОРМИРОВАНИЕ ГЕТЕРООКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Герасимова Т.В., Виноградов А.В., Агафонов А.В.
Институт химии растворов РАН, 153045 г. Иваново, ул. Академическая д.1, Россия
t_v_gerasimova@mail.ru

В настоящее время изучение композитов, полученных на основе металлических оксидов, благодаря набору уникальных свойств, присущих как индивидуальным компонентам так и композитам на их основе, представляют огромный интерес в различных областях науки и техники. Гетерооксидные материалы на основе диоксида титана, структурного типа TiO_2-Fe_3O_4, TiO_2-CuO и TiO_2-CoO являются объектом интенсивных исследований научных коллективов во всем мире. Полиметаллические системы могут быть широко использованы в качестве спинтроников, фотокатализаторов, газочувствительных датчиков, элементов солнечных батарей и т.д. Традиционно их получают методом соосаждения или золь-гель методом, с последующей стадией прокаливания. Прокаливание способствует росту фотоактивности, но также приводит к значительным изменением сформированной структуры. Существенным недостатком традиционного подхода считается отсутствие возможности нанесения слоистых гетероструктур и разбавленных магнитных полупроводников в виде тонких покрытий на поверхности неустойчивых к нагреванию материалов (полимеры), так как традиционно формирование кристаллических фаз диоксида титана происходит при температурах выше 350°С. Решением данной проблемы может быть синтез кристаллических фаз непосредственно из раствора. Данный подход обладает несомненными преимуществами благодаря возможности точного контроля стехиометрии, низкой температуры синтеза, высокой чистоты материалов, возможности проведения процессов формирования нанокомпозитов с полимерной матрицей как с использованием в качестве реакционной среды растворов полимеров, так и проводя полимеризацию мономерных частиц в присутствии сформированной системы золей, для достижения гомогенного распределения частиц.

В данной работе представлен новый подход для получения кристаллитов псевдобрукита, основанный на золь-гель превращениях и взаимодействии компонентов многофазной коллоидной системы, позволяющий получать гидроксилированные кристаллиты материала, рентгенографически идентичные псевдобрукиту. С использованием того же подхода получены наночастицы $CoTiO_3$, в процессе гидролиза изопропилата титана в присутствии золя пирохроита кобальта. Явная новизна данного метода заключается в том, что данные материалы были получены при температуре, близкой к комнатной, без использования стадии прокаливания.

Состав получаемых образцов был исследован при помощи рентгенофазового анализа. Методами динамического светорассеяния и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота исследована структура формируемых материалов, обладающих микро и мезопористой структурой образованных наночастиц. Сравнительный анализ спектров поглощения показал проявление синергетического эффекта смещения полосы поглощения псевдобрукита в красную область.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты № 11-03-12063, 11-03-00639, 10-03-92658.

ТВЕРДОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КРЕМНЕЗЕМА С UF_4 В ОТСУТСТВИИ ПРИНУДИТЕЛЬНОГО УДАЛЕНИЯ ГАЗООБРАЗНОГО ПРОДУКТА РЕАКЦИИ

Магомедбеков Э.П., Клименко О.М., Давыдов А.В., Жуков А.В., Чекмарев А.М., Чижевская С.В.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия, Миусская пл., д. 9, eldar@rctu.ru

Твердофазное взаимодействие обедненного тетрафторида урана (ОТФУ) с кремнеземом является не только эффективным методом конверсии его в безопасные при хранении оксиды урана, но и перспективным способом синтеза тетрафторида кремния – ценного прекурсора кристаллического кремния для нужд микроэлектроники, солнечной энергетики и др. [1,2]: $UF_4 + SiO_2 \rightarrow U_xO_y + SiF_4\uparrow$. В зарубежных работах обсуждается поведение ОТФУ, полученного восстановлением обедненного гексафторида урана (ОГФУ) водородом при 600-700°С, в РФ – восстановлением ОГФУ непредельными органическими галогенопроизводными [3], а в качестве кремнезема используются различные кристаллические и рентгеноаморфные формы SiO_2.

Этот тип топохимических обменных реакций в системах «фторид–оксид», сопровождающихся образованием твердого и газообразного продуктов, является практически неизученным, тем не менее, по аналогии с другими хорошо изученными системами, в частности, «оксид–оксид» можно предположить, что с учетом общего свойства порошковых смесей – неполного контакта между зернами – большое влияние на характер протекания процесса в изучаемой системе будут оказывать такие факторы, как морфология, грансостав, пористость, величина общей поверхности и поверхности контакта зерен. В ходе предыдущих исследований, выполненных в условиях отсутствия перемешивания компонентов, но с принудительным удалением газообразного продукта реакции было установлено, что предварительная механическая активация одного из них – кремнезема позволяет существенно интенсифицировать процесс взаимодействия с ОТФУ (среда – воздух или инертный газ).

С целью получения дополнительной информации о процессе твердофазного взаимодействия ОТФУ с различными формами исходного и механически активированного в центробежно-планетарной мельнице Pulverisette-5 (Fritsch) кремнезема (стехиометрические смеси, без перемешивания компонентов) были проведены эксперименты в отсутствии принудительного удаления газообразного продукта реакции (среда – воздух, 400÷800°С, скорость нагрева 10°С/мин, изотермическая выдержка 2 ч). Методами РФА и электронной микроскопии установлено, что реакция протекает через образование промежуточных продуктов, в частности, UO_2F_2. Подтверждено, что механическая активация ускоряет процесс, однако, выход реакции, как и следовало ожидать, ниже, чем в условиях принудительного удаления SiF_4.

Работа выполнена в рамках проекта Минобрнауки 13.G25.31.0051 от 07.09.2010.

1. S. Laflin Depleted uranium processing and fluorine extraction. In: Proc. European Nuclear Conf., Barcelona, 2010, 10-14.
2. Э.П. Магомедбеков, С.В. Чижевская, О.М. Клименко и др. Обедненный гексафторид урана – техногенное сырье для получения высокочистых неорганических фторидов. *Атомная энергия*, 2011, **111** (4), 219-223.
3. В.Т. Орехов, А.Г. Рыбаков, В.В. Шаталов. Использование обедненного гексафторида урана в органическом синтезе. М.: Энергоатомиздат, 2007, 112 с.

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ЗАМОРАЖИВАНИЯ СИСТЕМЫ ПОЛИСТИРОЛ/РАСТВОРИТЕЛЬ НА СТРУКТУРУ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ

Пименов В.Г., Шевелева Е.Е., Сахаров А.М.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), Москва, Россия
sheveleva@ioc.ac.ru

Нами изучен процесс получения аэрогелей на основе полистирола при использовании различных растворителей. Первым этапом является приготовление раствора полимера в выбранном растворителе. Затем при охлаждении системы происходит термостимулированный фазовый распад, в процессе которого и формируются структурные особенности пространственной полимерной матрицы.[1] При проведении сублимационной сушки растворитель удаляется при сохранении общего объема системы, и пространственная полимерная матрица оказывается изолированной. Полученный пористый материал характеризуется плотностью, средним диаметром пор и их удельной поверхностью.

При работе с системой полистирол/бензол была получена пена анизотропной структуры [2], при использовании в качестве растворителя циклогексана структура получающейся пены изотропна [3].

Структуру пен исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Прибор JSMA-733 («Jeon»).
Полученный результат можно объяснить характером затвердевания растворителя. В условиях эксперимента было отмечено, что при переохлаждении циклогексан стеклуется, а бензол кристаллизуется. В последнем случае пена образуется в пространстве между растущими вдоль направления теплоотвода кристаллами бензола, именно с эти связана столбчатая микроструктура пены. Кроме того, механизм формирования полистирольной матрицы существенно влияет на ее основные характеристики. Пена, образующаяся из бензола как реплика межкристаллического пространства, обладает на порядок большей удельной поверхностью и на порядок меньшим диаметром пор. Так при концентрации исходного раствора 22-25 мг/мл пена, полученная из бензольного раствора имеет удельную поверхность примерно 75 $м^2/г$, а средний диаметр пор 1,8 мкм, а у пены, полученной из раствора циклогексана, значения этих же параметров 6,5 $м^2/г$ и 22 мкм соответственно.
В работе также исследовано влияние малых добавок нерастворителя - метанола, на структуру образующейся пены. При использовании такой добавки мы планировали регулировать процесс формирования полимерных гелей на первых этапах замораживания путем изменения ВКТР – высшей критической температуры растворения. Если ВКТР раствора примерно соответствует его температуре затвердевания, фиксация формирующегося геля должна происходить на самых ранних стадиях фазового распада. Предполагалось, что это влияние на удельную поверхность пен будет эквивалентно увеличению скорости замораживания. Например, при добавлении метанола 0,111 мл на 1 мл раствора полимера в бензоле, при концентрации исходного раствора 12 мг/мл удельная поверхность пены составила 72,7 $м^2/г$. Без использования метанола сходный результат 75÷76 $м^2/г$ достигли при концентрации исходного раствора не менее 25÷30 мг/мл.

1. В.Г. Пименов, А.М. Сахаров. *ВМС, Сер.Б*, 2002, **44**, 2006-2008.
2. А.М. Сахаров, В.Г. Пименов. *ВМС, Сер.А,* 1996, **38**, 1729-1736.
3. В.Г. Пименов, А.М. Сахаров. *ВМС, Сер.Б*, 2002, **44**, 2036-2038.

РЕГУЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МЕДНОГО ОСАДКА ДЛЯ ПОРОШКА МАРКИ GG ИЗМЕНЕНИЕМ КАТОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ

Осипова М.Л.[1,2], Мурашова И.Б.[2], Даринцева А.Б.[2]
[1]ОАО «Уралэлектромедь», В-Пышма, Россия
[2]Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, Екатеринбург, Россия, a.b.darintseva@ustu.ru

Промышленное получение электролитических порошков меди разных марок проводят в гальваностатических условиях в растворах электролитов, отличающихся концентрацией ионов меди. Начальная задаваемая плотность тока составляет 3200 $А/м^2$. В ванне одновременно находится 16 катодных штанг с 7 стержнями на каждой. Согласно технологии получения медных порошков через каждые 2 часа проводят стряхивание дендритного осадка с катодных штанг. Порошок марки GG, отличающийся большим содержанием крупных фракций, получают из электролита содержащего 23 г/л меди. В ходе электролиза увеличивается высота слоя дендритного осадка, при этом снижается плотность тока на фронте роста осадка и, как следствие, катодное перенапряжение. Особенно интенсивно изменяется структура осадка, когда перенапряжение достигает области граничного перенапряжения 0,54-0,59 В. В данной области перенапряжения прекращается выделение водорода, осаждение металла контролируется диффузией. Начиная с этого периода времени при дальнейшем электролизе на электроде образуются крупные глобулярные сростки, которые препятствуют стряхиванию осадка со штанг. Такие сростки счищают вручную. Для увеличения периода роста осадка в «дограничной» области перенапряжения предлагается в ходе электролиза изменять катодную поверхность. При последовательном включении в электрическую цепь 68 электролизеров это невозможно сделать для индивидуальной ванны. Однако при достижении граничного значения перенапряжения можно выключить из работы ванны одну катодную штангу. При этом сокращается катодная поверхность, перенапряжение скачком увеличится, и далее постепенно начнет снижаться. Это можно повторить еще раз для увеличения периода роста дендритного осадка. Таким образом, регулируя работающую катодную поверхность в промышленной ванне, удается избежать образования глобулярных сростков дендритного осадка. Использование импульсного электролиза позволит получать более однородный по структуре осадок. Для промышленной ванны получения порошков марки GG проведен расчет импульсного электролиза, который включает три периода. Первый период – рост дендритного осадка с момента включения тока до достижения граничной области перенапряжения, второй период – отключение одной из 16 катодных штанг, третий период – отключение еще одной катодной штанги. Расчет распределения

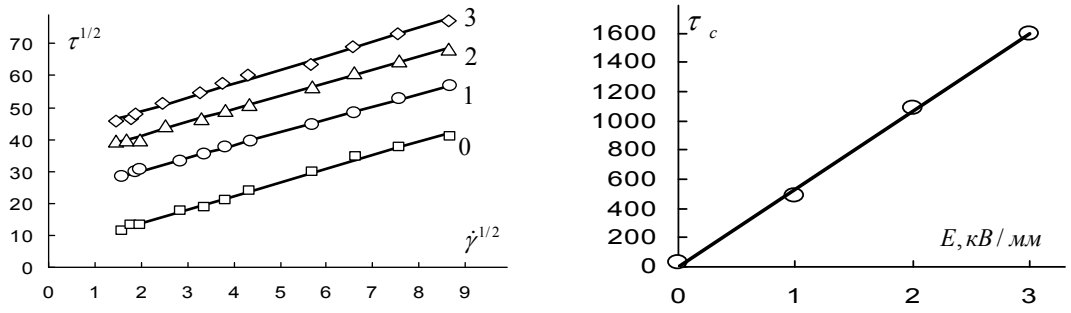
дендритного осадка по радиусам вершин дендритов показал, что в осадке преобладает фракция с радиусом вершин меньше 5мкм, в то время как стационарный электролиз без отключения штанг дает дендриты с радиусами вершин, достигающими к моменту стряхивания осадка 200 мкм. Предлагаемый способ управления электролизом позволит получать дендритный осадок, обеспечивающий после размола и рассева более мелкий порошок.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 11-03-00226

ВЯЗКОСТЬ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Кирсанов Е.А.
Московский государственный областной социально-гуманитарный институт, Коломна, Россия
Kirsanov47@mail.ru

Электрореологические жидкости приобретают высокую вязкость при наложении на образец электрического поля. Это явление объясняют образованием цепочек частиц, связанных между собой силами электрического происхождения. Поскольку ЭР-суспензия представляет собой агрегированную систему, то её стационарное равновесное течение может описываться обобщённой моделью течения [1]. Все структурированные системы включают в себя агрегаты частиц, то есть все они обладают некоторыми тиксотропными свойствами, которые часто не учитывают при реологических исследованиях. Например, в первом опыте с увеличением скорости 1↑ равновесное состояние течения не достигается на участке низких скоростей сдвига, что приводит к характерному максимуму на кривой течения или даже к уменьшению напряжения сдвига с ростом скорости сдвига. На участке высоких скоростей равновесие между разрушением и восстановлением агрегатов достигается быстрее, и равновесная кривая течения успешно описывается обобщённым уравнением течения $\eta^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} + \eta_c^{1/2}$, или уравнением Кэссона как его частным случаем: $\tau^{1/2} = \tau_C^{1/2} + \eta_C^{1/2}\dot{\gamma}^{1/2}$. В качестве примера приведём кривые течения в корневых координатах $(\tau^{1/2}, \dot{\gamma}^{1/2})$, полученные в эксперименте [2] для частиц монтмориллонита, модифицированного полимером, в силиконовом масле (размер частиц примерно 100 нм, концентрация 20 масс. %). На рисунке показаны «прямые Кэссона» и зависимость коэффициента агрегирования τ_c (Па) от напряжённости электрического поля *E* (кВ/мм).



Коэффициент χ, отвечающий за характер упаковки частиц внутри агрегата, равен нулю, таким образом, наблюдается пластичное течение с предельным напряжением сдвига τ_c. Коэффициент вязкости Кэссона η_c связан с обтеканием отдельных частиц. Коэффициент агрегирования τ_c увеличивается с увеличением напряжённости поля *E*, что связано с увеличением размеров агрегатов.

1. Е.А. Кирсанов Е.А. Течение дисперсных и жидкокристаллических систем. - Иваново: Изд.-во «Ивановский государственный университет», 2006. 232 с.
2. J. Lu, X. Zhao. *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, **273**, 651-657.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ И ПОЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Попок В.Н.
Федеральный научно-производственный центр «Алтай», Бийск, Россия
vnpopok@mail.ru

Применительно к высокоэнергетическим материалам, использующимся в качестве химического топлива в газогенераторах, ракетных двигателях, наибольший интерес представляют комплексы окислителей или органических высокоэнергетических соединений с полярными полимерами, позволяющие создавать гомогенные или наноструктурированные композиции с сопутствующим решением проблем использования этих соединений в гетерогенных композициях на основе крупнодисперсных порошков и полимерных связующих. Применительно к такому окислителю как нитрат аммония (НА) особого внимания заслуживает возможность его фазовой стабилизации при образовании комплекса полимер/окислитель или при кристаллизации НА с размером частиц ~1-5 мкм в полимерной матрице, а так же возможность улучшения параметров термического разложения и горения комплексов в сравнении с аналогичными механическими смесями.

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований параметров термического разложения, горения и взрывчатых характеристик молекулярных композитов на основе нитрата аммония и полярных (преимущественно водорастворимых) неионогенных полимеров в виде молекулярных комплексов (твердых растворов) в сравнении с их механическими смесями. В работе исследовались молекулярные комплексы на основе таких полимеров, как поливинилпирролидон (ПВП), поливиниловый спирт (ПВС), полиэтиленоксид (высокомолекулярный полиэтиленгликоль, ПЭО), полиэтиленгликоль (ПЭГ), желатин (пищевой), полимер МПВТ, СКН-40 и нитрата аммония марки ч.д.а. Молекулярные комплексы готовились из водных или водно-ацетоновых растворов полимеров и НА с сушкой в тонких слоях или в объеме с периодическим перемешиванием для исключения расслаивания смеси.

Установлено, что предложенный метод получения молекулярных комплексов из водных и водно-ацетоновых растворов позволяет блокировать плавление нитрата аммония (комплексы с ПВП, ПВС, МПВТ, желатином), что снижает потери тепла при горении комплекса и тем самым интенсифицирует процесс горения. На примере механической смеси и молекулярного комплекса НА/МПВТ, показано, что при термическом разложении комплекса наблюдается выделение тепла (экзотермический пик), в отличии от термического разложения механической смеси, для которой наблюдается эндотермический характер разложения. Получение молекулярного комплекса НА/ПЭО из расплава позволяет блокировать полиморфные переходы НА в интервале температур от -50^{o}С до +50^{o}С. Чувствительность к удару и трению молекулярных комплексов ниже, по сравнению с аналогичными по составу механическими смесями. Это обусловлено более гомогенной структурой молекулярного комплекса, по сравнению с механической смесью. Для молекулярных комплексов характерны более низкие значения времени задержки зажигания и давления устойчивого воспламенения, более высокие значения скорости горения, меньшее количество шлаков, что показывает большую эффективность горения молекулярных комплексов, по сравнению с механическими смесями и позволяет реализовать устойчивое воспламенение и горение комплекса при давлении ~0,1 МПа.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-90700-моб_ст).

О СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЯХ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Масимов Э.А., Гасанов Г.Ш., Пашаев Б.Г., Мусаева С.И.
Институт физических проблем Бакинского государственного университета
p.g.bakhtiyar@gmail.com

Изучение влияния макромолекул на структуру воды представляет огромный интерес. Одним из таких веществ является полиэтиленгликоль (ПЭГ), содержащей в себе как гидрофильные, так и гидрофобные фрагменты. В молекуле ПЭГ атомы кислорода и ОН-группы могут участвовать в образовании водородных связей с молекулами воды. Полярные метиленовые группы молекулы ПЕГ подвергаются гидрофобному эффекту в водной среде и возникающая при этом гидрофобные взаимодействия способствуют усилению интенсивности водородных связей как между молекулами воды, так и между молекулами воды и гидрофильными группами макромолекул.

В работе исследовано влияние ПЭГ с молекулярной массой 4000 на структуру воды в интервале температур 293,15-323,15 К и мольной доли 0.0001-0,001. С этой целью был проведен анализ концентрационных зависимостей структурной температуры (T_0) раствора и парциального молярного

объема ПЭГ ($\widetilde{V}$) в растворе. Структурная температура (T_0) была определена по эмпирической формуле, описывающей температурную зависимость вязкости раствора:

$$\eta = A\exp\left[B/(T-T_0)\right], \quad (1)$$

где η-динамическая вязкость раствора при абсолютной температуре T, A и B не зависящие от температуры постоянные величины, T_0-структурная температура. Отметим, что если структурная температура раствора больше структурной температуры воды, то это означает, что растворяемое вещество структурирует воду.

Парциальный мольный объм ПЭГ ($\widetilde{V}$) вычисляется формулой.

$$\widetilde{V} = V_m + (1-x)\left(\frac{\partial V_m}{\partial x}\right)_{p,T}, \quad (2)$$

где V_m-мольярной объем раствора при данной температуре. x-концентрация ПЭГ.

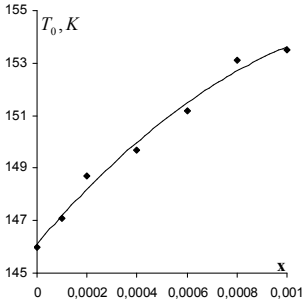


Рис. 1.

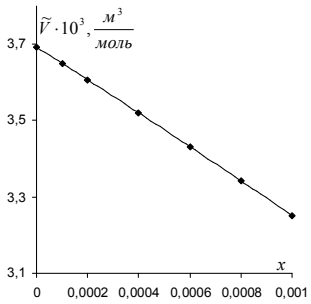


Рис. 2

Увеличение значения структурной температуры (рис. 1), а также уменьшение значения парциального мольного объма ПЭГ (рис.2) с увеличением концентрации ПЭГ свидетельствует о том, что под действием ПЭГ вода структурируется. Это объясняется тем, что молекулы воды собираются вокруг молекулы ПЭГ за счет водородных связей, образуя определенные агрегаты. С увеличением концентрации число и размеры таких агрегатов увеличиваются, в результате чего раствор структурируется.

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ КОМПОЗИТ, ПРОЯВЛЯЮЩИЙ ОБРАЗОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКИ

Байрамов Г.М.
Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан
gazanfarb@mail.ru

Путем варьирования типа и концентрации жидкого кристалла (ЖК) и полимера, а также режима смешивания и охлаждения системы разработаны новые типы композитов малые частицы - ЖК, образующие пространственную сетку.

Тестирование различных материалов для малых твердых частиц показало, что необходимым условием для получения пространственной сетки является близость плотностей материалов частиц и жидкого кристалла. Методом фазового разделения получена серия новых коллоидно-жидкокристаллических композитов на основе полимеров, образующих простран-ственную сетку [1].

Методами поляризационной микроскопии и малоуглового рассеяния лазерного излучения исследована кинетика образования пространственной сетки. Определены пороговые напряжения гомеотропно-планарного перехода и электрогидродинами-ческой неустойчивости, времена включения и выключения этих эффектов, а также вольт-контрастные характеристики полученных композитов. Показано, что простран-ственная сетка образуется при некоторой критической концентрации.

Для разработки композитов использованы жидкий кристаллы: 4-пентил-4’-цианобифенил (5CB); 4-метоксибензилиден-4’-бутиланилин (MBBA); 4-этоксибензи-лиден-4’-бутиланилин (EBBA); смеси MBBA и EBBA в мольном соотношении 1:1 (коммерческая марка H-37) и 2:1 (коммерческая марка H-8).

В качестве малых твердых частиц выбраны частицы полимеров: производных полиметилвинилпиридина (PMVP).

Стабилизирующим реагентом служит мезогенное вещество гептилоксибензойная кислота (HOBA). В этих композитах могут быть образованы 2D и 3D периодические структуры. Параметры этих структур контролируются электрическим полем [2].

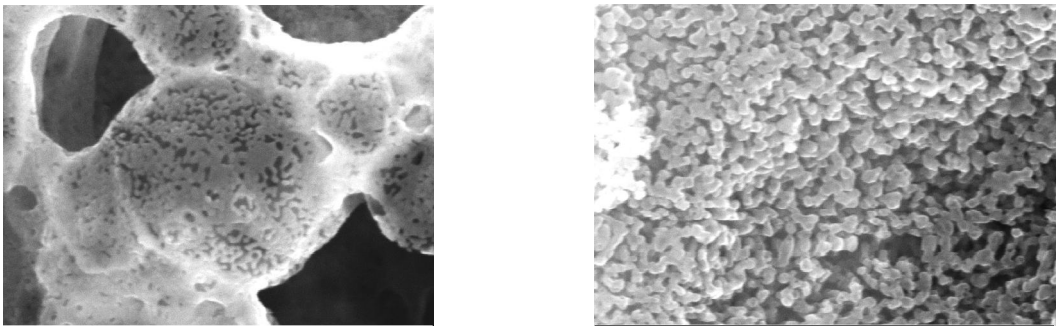
Таким образом, в работе приведены основные электрооптические характеристики новых коллоидно-жидкокристаллических композитов, образующих пространственную сетку, что позволит применить их как элементы фотонных приборов управляемых электрическим полем.

1. Г.М.Байрамов, А.Р.Имамалиев. Коллоидно-жидкокристаллический композит на основе полиэтиленгликоля. Тезисы докл. М Межд. Научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация для нанотехнологии, техники и медицины» Россия, Иваново. 23-26 сентября 2008. с.315.
2. Г.М.Байрамов, А.Р.Имамалиев, Ибрагимов Т.Д., Магеррамов А.М. Коллоидно-жидкокристаллический композит для электрооптических устройств. Евразийский патент № 016136. Дата выдачи патента: 28 февраля 2012г.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ И СВОЙСТВА СЛОЖНООКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ИХ ПОЛУЧЕНИИ ПИРОЛИЗОМ ПОЛИМЕРНО-СОЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Остроушко А.А, Русских О.В., Кузнецов Д.К., Чезганов Д.С.
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
alexamdre.ostroushko@usu.ru

Пиролиз полимерно-солевых композиций [1, 2], включающих водорастворимые неионогенные полимеры, – один из удобных методов получения широкого круга сложнооксидных материалов. Он позволяет снизить температуру и ускорить получение сложнооксидных материалов. В зависимости от решаемых при синтезе задач необходимо получение продуктов, отличающихся способностью к спеканию. При создании катализаторов необходимо иметь материал, состоящий из устойчивых ансамблей частиц. Частицы при этом имеют прочные точечные контакты между собой, а температура спекания материала относительно высока для предотвращения снижения $S_{уд.}$ и активности в процессе эксплуатации. При получении композиционных (слоистых) материалов требуется снижение температуры спекания для согласования температурной усадки слоев композиции. Так выглядит задача при изготовлении композиций твердый электролит - электрод для топливных элементов или электрохимических источников кислорода.
Проблема получения материалов с заданными параметрами спекания может быть решена путем изменения соотношения компонентов при пиролизе композиций на основе нитратов. При стехиометрическом соотношении окислителя и восстановителя температура пиролиза более высока, формируются более мелкие частицы с прочными контактами (рис. 1 а), часть свободной поверхностной энергии уже при пиролизе израсходована на образование контактов. Избыточное содержание полимера флегматизирует пиролиз и дает продукт существенно более активный к спеканию (рис. 1б), что подтверждено дилатометрическими исследованиями (Netzsch DIL 402 C). Интервал температур интенсивного спекания варьируется для этих вариантов синтеза от 800 до 1400^{o}C.



Т

Рис. 1 (а, б). Электронная микрофотография образца манганита лантана-стронция (LSM). Увеличение в 78900 и 65000 раз. Рабочая станция AURIGA CrossBeam, Carl Zeisss NTS (Германия): Уральский центр коллективного пользования “Современные нанотехнологии”.

1. А.А. Остроушко. *Российск. химич. журн.*, 1998, **42(1-2)**, 123-133.
2. В.Н. Анциферов, А.А. Остроушко, А.М. Макаров Синтез, свойства и применение катализаторов на основе модифицированных сложнооксидными композициями высокопористых ячеистых материалов. Пермь: ПГТУ, 2008. 204с.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА СТРУКТУРУ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ ЦИНКА

Останина Т.Н., Останин Н.И., Черетаева А.О., Плотников А.С., Пирожков А.М.
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина
ostni@mail.ru

Вследствие электроотрицательного потенциала цинк используют для защиты стали от коррозии в виде гальванических покрытий, а также в качестве пигмента в протекторных металлнаполненных полимерных композициях. Метод электрокристаллизации позволяет получать осадки цинка высокой чистоты и разной структуры: компактные и дендритные.
Целью настоящей работы являлось исследование влияния ПАВ на процесс электрокристаллизации и структуру осадков цинка, получаемых из цинкатного электролита (0,3 моль/л ZnO и 4 моль/л NaOH).
Поляризационные исследования проводили на потенциостате Solartron 1280C в трехэлектродной ячейке. Осадки получали на цилиндрическом электроде диаметром 2 мм и высотой 1 см. В качестве добавок в цинкатный электролит вводили 5 мг/л вещества КАТАПАВ (катионактивное ПАВ алкилбензилдиметиламмоний хлорид) или 10 мл/л блескообразователя импульс Ц2.
Установлено, что при введении в электролит блескообразователя предельная диффузионная плотность тока уменьшается незначительно (с 180 до 130 А/м^2), но существенно возрастает поляризация процесса разряда цинка.
Осадки цинка получали при плотности тока 1040 А/м^2, что выше значения предельного диффузионного тока в 6 раз. В этих условиях поляризация процесса восстановления цинка связана, в основном, с диффузионными затруднениями. В электролите без добавок и в присутствии КАТАПАВ были получены дендритные осадки цинка. При одинаковом количестве пропущенного электричества в растворе с добавкой КАТАПАВ дендриты достигали большей длины, но имели меньшую приведенную плотность $\rho_{ïð} = m_{Zn} / V_{îñ}$. С помощью метода хронопотенциометрии была определена поверхность дендритных осадков in suti. Увеличение поверхности дендритного осадка цинка по сравнению с исходной площадью электрода составило 8,7 и 14,5 для электролитов без добавки и с КАТАПАВ соответственно.
В цинкатном электролите, содержащем блескообразователь импульс Ц2 при плотности тока, значительно выше предельной диффузионной, был получен блестящий осадок цинка. При этом поляризация была в 3 раза выше, чем при получении дендритных осадков цинка.
Из полученных результатов исследований следует вывод, что при соответствующем выборе ПАВ возможно получение различные по структуре осадков цинка из цинкатного электролита при высоких плотностях тока. Можно предположить, что КАТАПАВ блокирует впадины на поверхности электрода и частично боковую поверхность дендритов, способствуя формированию разветвленных с высокой пористостью дендритных осадков. Тогда как блескообразователь, преимущественно блокирует выступы на поверхности электрода, что приводит к выравниванию поверхности осадка.
Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 11-03-00226

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ СЕРЕБРА В МАЛОПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Смагин В.П., Фадин И.М.
Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия
smaginV@yandex.ru

Коллоидные растворы металлов и их соединений обладают необычными физико-химическими свойствами. Устойчивость растворов, размер и распределение по размерам коллоидных частиц, направление их дальнейших преобразований в значительной степени зависят от свойств среды. Использование малополярных органических сред позволяет совместить синтез наноразмерных частиц металлов или соединений металлов с синтезом металлсодержащих полимерных материалов высокой оптической прозрачности, химически синтезировать порошки металлов или наносить пленочные металлические покрытия без участия в этих процессах молекул воды. В этой связи, нами исследован процесс восстановления ионов серебра в малополярных органических средах в присутствии органических восстановителей на примере систем Ag(An) – ОВ – МР, где An – трифторацетат или нитрат-ион, ОВ – органический восстановитель, МР – малополярный растворитель на основе этилацетата или метилметакрилата, а также полярные бутанол-1, ацетонитрил и неполярный четыреххлористый углерод, или непосредственно эти вещества. Процесс взаимодействия контролировали спектрофотометрическим методом. Соединения серебра прозрачны для излучения с длинами волн больше 270 нм. Максимум длинноволновой полосы поглощения восстановителя в спектрах его растворов находился в области 380 нм. При введении восстановителя в растворы соединений серебра, они приобретали красную окраску. Интенсивность окраски растворов усиливалась с течением времени и

зависела от концентраций и молярных соотношений веществ. В спектрах растворов зарегистрирована полоса поглощения с максимумом в области 530 нм. Она отнесена к поглощению коллоидного серебра. Батохромное смещение данной полосы поглощения относительно ее положения в спектрах систем на основе низкотемпературных неполярных матриц [1] или в обратных мицеллах [2], на наш взгляд, связано с влиянием среды. Для выбранных условий процесс восстановления ионов серебра завершался в течение 60 - 90 мин. По спектральным данным, полученным для растворов в этилацетате, построены кинетические кривые, определены порядки и константы скорости реакции по компонентам при условии избыточной концентрации одного из реагирующих веществ. Не содержащие стабилизатора коллоидные растворы сохраняли устойчивость в течение нескольких суток. Процесс завершался образованием серебреного зеркала на стенках сосуда и выделением фазы металлического серебра в виде черного порошка.

1. А.А. Елисеев, А.В. Лукашин. Физические свойства веществ в нанокристаллическом состоянии. М.: МГУ, 2007, 61 с.
2. Е.М. Егорова. Автореф. дисс. ... докт. хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2011, 53 с.

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ПОЛИПРОПИЛЕН – М-КСИЛОЛ

Вялова А.Н., Почивалов К.В., Мизеровский Л.Н.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
pkv@isc-ras.ru

Пополнение банка диаграмм состояния систем полимер-жидкость было и остается актуальной задачей. Применительно к изотактическому полипропилену такие диаграммы получены более, чем для тридцати систем. Однако сведения о фазовом равновесии в системах ПП – алкилбензолы, насколько нам известно, в литературе отсутствуют. Восполнить этот пробел являлось целью данной работы. В частности в ней получены следующие результаты.

1. С помощью разработанной нами методики получена диаграмма состояния системы ПП – м-ксилол (рис.1), которая содержит три области: область I – однофазная гомогенная система (молекулярная смесь высокоэластического полимера и жидкости); область II – однофазная микрогетерогенная система (раствор низкомолекулярной жидкости в аморфных областях частично кристаллического полимера, являющийся по физическому состоянию либо твердым телом, либо гелем); область III – двухфазная система (раствор жидкости в аморфных областях частично кристаллического полимера, степень аморфизации которого возрастает по мере приближения к точке B + чистая жидкость или раствор фракций макромолекул, не участвующих в образовании кристаллитов).

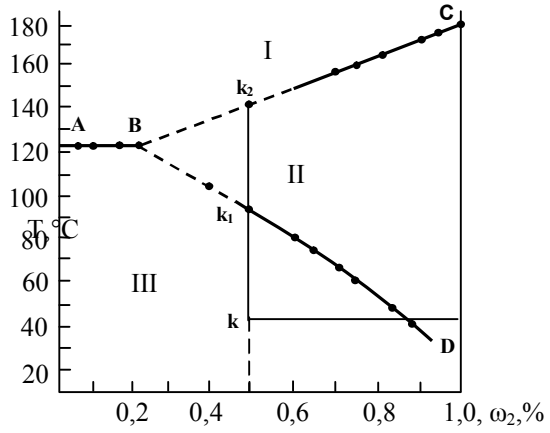
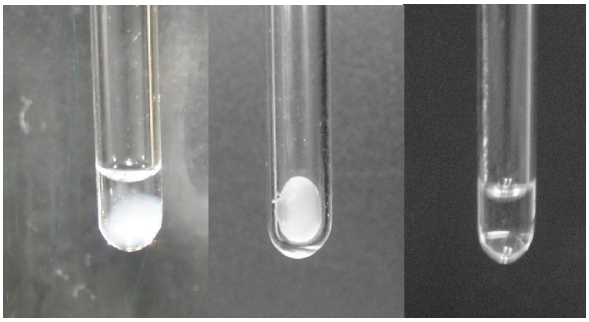


Рис. 1. Диаграмма состояния системы ПП – м-ксилол



а) б) в)

Рис. 2. Система ПП – м-ксилол в точке k(а), k_1 (б) и k_2 (в)

2. Проиллюстрировано (рис.2), как изменяется состояние системы, содержащей 0,5 масс. долей низкомолекулярной жидкости, при ее переходе в результате ступенчатого нагревания от точки k к точке k_2.
3. Получены убедительные доказательства отсутствия в обсуждаемой системе бинодали жидкостного равновесия при одновременном существовании широкой области составов (левее точки B) с постоянной температурой плавления последних кристаллитов.
4. Показано, что линия BC не является фазовой.

ПЛАВЛЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АЗИДОМЕТИЛОКСЕТАНОВОГО СОПОЛИМЕРА

Лебедева Т.Н., Голованов Р.Ю., Рожкова О.В., Почивалов К.В., Мизеровский Л.Н.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
pkv@isc-ras.ru

Спецификой азидометилоксетановых сополимеров является длительное повышении плотности (30 и более суток) при комнатной температуре до ее стационарного значения после перевода их путем охлаждения на воздухе из жидкого (расплавленного) в твердое агрегатное состояние.
Для того, чтобы выяснить причину этого явления были выполнены кинетические эксперименты методом гидростатического взвешивания в иммерсионной жидкости [1] образца сополимера на основе 3-метил-3 азидометилоксетана (АММО) и 3,3-диазидометилоксетана (БАМО) с соотношением блоков 1:1 в условиях ступенчато-изотермического нагревания (охлаждения) и получены методом ДСК зависимости теплоты плавления от времени хранения при комнатной температуре быстро и ступенчато закристаллизованного образцов. Некоторые результаты исследований приведены на рис. 1 и 2.

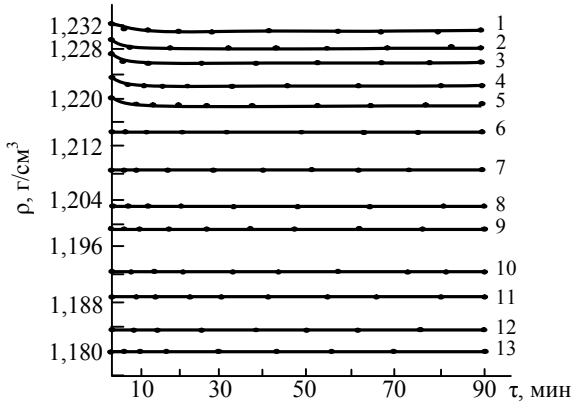


Рис. 1. Кинетические кривые изменения плотности образца в процессе ступенчатого изотермического нагревания при 25,1 (1); 30 (2); 34,9 (3); 39,9 (4); 44,9 (5); 50 (6); 58,1 (7); 65 (8); 70,1 (9); 79,9 (10);

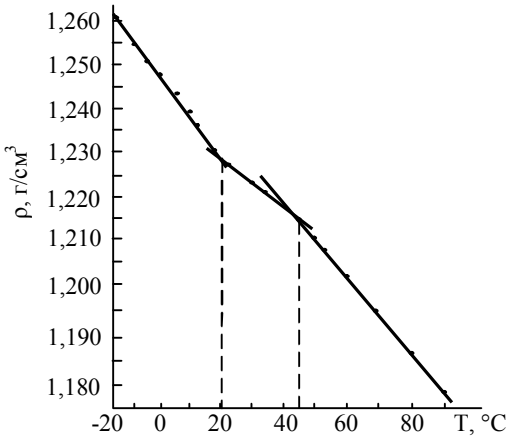


Рис. 2. Зависимость плотности образца от температуры, полученная в условиях его охлаждения.

Анализ полученных результатов и сопоставление их с результатами, полученными для полиолефинов позволяет заключить, что процесс достижения стационарной плотности молекулярной упаковки азидометилоксетанового сополимера при переходе от расплава к твердому агрегатному состоянию лимитируется скоростью релаксации внутренних напряжений в его аморфных областях, а не скоростью кристаллизации участков цепи, образованных из БАМО, как можно было ожидать по аналогии с ПЭНП и ПП.

1. К.В. Почивалов, О.В. Рожкова, А.Н. Вялова, Р.Ю. Голованов, В.П. Баранников, Л.Н. Мизеровский. *Химические волокна,* 2011, **3,** 28 – 31.

ПЛАВЛЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Лебедева Т.Н., Рожкова О.В., Вялова А.Н., Голованов Р.Ю., Почивалов К.В., Мизеровский Л.Н.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
pkv@isc-ras.ru

В докладе обсуждаются результаты второй работы из серии исследований, направленных на экспериментальное подтверждение справедливости представлений [1], в соответствии с которыми частично кристаллические полимеры – термодинамически неравновесные жидкости, в которых соотношение между количествами аморфных и кристаллических областей определяется условиями термомеханического равновесия. Для того чтобы оценить, как влияют условия кристаллизации ПП на уровень обратимости указанного равновесия, были выполнены две серии экспериментов с использованием метода гидростатического взвешивания [2]. Первая заключалась в получении при

ступенчатом повышении температуры от комнатной до 200ºС кинетических зависимостей плотности образца ПП, полученного путем быстрого охлаждения его расплава на воздухе со скоростью ~ 2 градуса в минуту. Вторая – в получении кинетических зависимостей плотности полимера сначала при ступенчатом охлаждении его расплава до 40ºС с шагом 10ºС и выдержке при каждой температуре 10 часов, а затем в условиях его последующего ступенчатого нагревания до 190ºС.

Полученные в ходе этих экспериментов данные позволяют заключить, что:

• ступенчатое нагревание быстро закристаллизованного образца ПП сопровождается в интервале температуры 100-174ºС, кроме ожидаемой аморфизации, процессом дополнительной кристаллизации, свидетельствующим о не достижении термомеханического равновесия в процессе его кристаллизации;

• температура полной аморфизации, определяемая как точка пересечения температурных зависимостей плотности полимера в твердом и жидком (расплавленном) агрегатных состояниях, не зависит от термической предыстории образца и соответствует T_m^0;

• при высокой скорости кристаллизации полимер может «проскочить» стационарное для данной температуры значение степени кристалличности и перейти в перенапряженное состояние. Выход из подобного состояния возможен в результате последующего процесса аморфизации;

• условием начала процесса кристаллизации ПП является переохлаждение его расплава на 32°С.

1. Л.Н. Мизеровский, К.В. Почивалов, В.В. Афанасьева. *Высокомол. соед.,* 2010, **52**, 1715-1728.
2. К.В. Почивалов, О.В. Рожкова, А.Н. Вялова, Р.Ю. Голованов, В.П. Баранников, Л.Н. Мизеровский. *Химические волокна,* 2011, **3**, 28 – 31.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИЙ НАНОКОМПОЗИТА TiO_2-ППГ АКТИВИРОВАННОГО ПОЛЯРНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Дышина Г.А., Захаров А.Г., Агафонов А.В., Краев А.С.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук; 153045, г. Иваново, Россия, ул. Академическая, д.1, e-mail: gak@isc-rac.ru

Электрореологические жидкости (ЭРЖ) – суспензии, состоящие из диэлектрических частиц диспергированных в неполярном растворителе (силиконовом масле). В таких системах при наложении внешнего электрического поля происходит быстрое и обратимое изменение вязкого состояния. Такие «умные материалы» имеют широкое применение в механических устройствах с электронным управлением. Попытки увеличения электрореологического отклика в настоящее время интенсивно расширяется. Одним из путей его увеличения является адсорбция полярных молекул на поверхности наночастиц. В качестве дисперсной фазы могут быть выбраны наночастицы TiO_2, Ca-Ti-O, Sr-Ti-O, Ba-Ti-O. Цель нашего исследования заключалась в получении диэлектрических характеристик и проведении сравнительного анализа зависимости электрореологического эффекта от молекулярной структуры молекул-активаторов. Ранее нами было установлено, что композитный наноматериал TiO_2 с полипропиленгликолем (TiO_2-ППГ) в качестве дисперсной фазы обладает лучшей электрореологической активностью и диэлектрическими свойствами по сравнению с чистым TiO_2. Поэтому золь-гель методом был синтезирован гибридный органо-неорганический материал TiO_2-ППГ с последующей активацией его поверхности различными полярными молекулами. В качестве модифицирующей добавки были выбраны апротонные растворители, молекулы которых имеют различную химическую природу и структуру, высокое и очень близкое значение дипольного момента: диметилсульфоксид (3.96 D), диметилформамид (3,82 D), ацетонитрил (3.97 D).

Установлено, что суспензии TiO_2-ППГ и композитов с нанесенными активаторами ДМСО и ДМФА не дают релаксационных диэлектрических спектров в диапазоне частот от 25 до 1000000 Гц, а суспензия композита TiO_2-ППГ-ацетонитрил дает релаксационный спектр с максимумом при $f = 2000$ Гц. Диэлектрические проницаемости суспензий активированных полярными молекулами порошков TiO_2-ППГ выше, чем диэлектрическая проницаемость суспензии TiO_2-ППГ. Обнаружен эффект снижения диэлектрической проницаемости суспензий нанопорошков TiO_2-ППГ, активированных полярными молекулами при наложении электрических полей напряженностью до 4 кВ/мм. Тангенс потерь суспензий при этом возрастает. Данный эффект может быть связан с уменьшением диэлектрических проницаемостей растворителей на границе раздела фаз (в зазорах между частицами и между частицами и электродами) под действием электрических полей. Значение предела текучести для ЭРЖ, содержащей в качестве наполнителя 30% порошка нанокомпозит TiO_2-ППГ-ацетонитрил, составляет 13 кПа при напряженности поля 3 кВ/мм, что в 3 раза превышает электрореологический эффект в суспензии немодифицированного TiO_2-ППГ. Влияние структуры адсорбируемых молекул является главной причиной различия в диэлектрических характеристиках и ЭР эффекта.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-03-00639_а

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРАКТИЧЕСКИХ РЕЗУЛЬТАТОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ САМООРГАНИЗУЮЩЕЙСЯ ИТТРИЙ - БАРИЕВОЙ КЕРАМИКИ, СОСТАВА 1-2-3 , МАТЕРИАЛА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Гнатюк-Данильчук Л.П.
Московский открытый государственный университет (МГОУ), Москва, РФ.
ул. Павла Корчагина, д.22, E-mail dcLP_44@mail.ru

Цель работы: теоретически обосновать полученные практически результаты кристаллизации самоорганизующейся иттрий-бариевой керамики, доказать необходимость учитывания при исследованиях «мартенситных областей в керамике состава 1-2-3, доказать, что образцы ВТСП керамики, обладавшие сверхпроводящими свойствами, не теряют их после отжига в среде насыщенного кислорода.

*Методы исследований: и*сследования проводились после предварительного синтеза соответствующих количеств компонентов, размолотых (CuO, $BaCO_3$, Y_2O_3), до наносостояния и охлаждения их в течении 6 часов. При охлаждении произошел процесс самоорганизованной кристаллизации с образованием устойчивой высокой степени сложности структуры $YBa_2Cu_3O_{7-y}$, далее проводился отжиг образцов керамики, в печи дериватографической установки Sistem:F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey. MOM Budapest, при температуре Т= 777К, в среде насыщенного кислорода с последующим охлаждением со скоростью от 2, 5 до5,0 град в мин. Дериватографические исследования определили характер изменения структуры за счет фазовых переходов .

Результаты исследований. Проведенные морфологические исследования образцов ВТСП керамики, определили аналогии между структурной текстурой поверхностей данных образцов и поверхностей сталей и сплавов в местах областей « мартенситных переходов» в них, характер перестроек структур образцов иттрий - бариевой керамики состава 1-2-3, $YBa_2Cu_3O_{(7-y)}$ в процессе отжига и после него.

Далее, во-первых, ввиду нахождения данных особенностей на значительной поверхности большинства образцов, во-вторых, ввиду наличия указанных особенностей мартенситных областей внутри доменов, в-третьих, при несомненном влиянии мартенситных областей в ВТСП керамике на характеристики текстур поверхностей образцов, видимо необходимо учитывание мартенситных переходов для определения в полной мере возможностей ВТСП керамик. Таким образом, морфологически подтверждено одно из необходимых условий получения «мартенситной керамики» - кислородной среды отжига.[1,2,3,4] Далее, для объяснения наличия сверхпроводящих свойств полученного материала была применена теория Гинсбурга-Ландау, теория Кузнецова, теория относительности, геометрия Римана и теория квантовой запутанности. Проведенные теоретические исследования могут расширить представления о физических процессах появления высокотемпературных сверхпроводящих свойств кристаллизующихся иттрий-бариевых керамик [5,6]

1. Дж Кристиан . Теория превращений в металлах и сплавах . -М: Мир, 1978.
2. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов. -М: Металлургия , 1978.
3. Л.П.Гнатюк-Данильчук Морфологические исследования поверхностей образцов ВТСП керамики, полученных методом вторичного отжига исходной наноматрицы. Нанотехнололгии. Наука и производство. Научный журнал. Молекулярная электроника. –М.: МГОУ, №3(8), 2010.
4 Высокотемпературные сверхпроводники / под ред. М.Нельсона, Т. Уитхема, М.Джорджа. -М, Мир, 1988.
5 Лякишев Н.П. Физикохимия и технология высокотемпературных сверхпроводящих материалов. –М: Наука, 1989.
6 Гуревич А.Г.Физика твердого тела. – СПб.:Изд-во «Невский диалог», 2004

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАЛЬНОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ ПЛЕНОК PbTe/Si(100), PbTe/Si(111) И PbTe/BaF_2(100), ВЫРАЩЕННЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫМ МЕТОДОМ «ГОРЯЧЕЙ СТЕНКИ»

Беленко С.В.[1], Сирадзе Б.А.[1], Самойлов А.М.[1], Агапов Б.Л.[2], Сыноров Ю.В.[2]
[1]*Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия*
[2]*Воронежский государственный университет инженерных технологий*
belenko-sv08@yandex.ru

Узкозонные полупроводники $A^{IV}B^{VI}$ привлекают к себе пристальное внимание материаловедов. Гетероструктуры на основе пленок PbTe и его твердых растворов, выращенных на подложках Si с переходными буферными слоями CaF_2/BaF_2, являются перспективными материалами для создания высокоэффективных планарных датчиков ИК-излучения в средней и дальней областях спектра [1].

Разработка надежных методов синтеза качественных тонких пленок соединений $A^{IV}B^{VI}$ на кремнии позволит создать гибридные интегральные схемы, одновременно включающие в себя элементы регистрации ИК - излучения, а также систему обработки детектируемого сигнала [2].
Целью работы являлось изучение влияния ориентации подложек Si(100), Si(111) и BaF_2(100), величин несоответствия параметров кристаллической решетки, температурного коэффициента расширения и степени их структурного совершенства на реальную микроструктуру, субструктуру поверхности и механизмы роста тонких пленок теллурида свинца. Для формирования пленок PbTe использовали модифицированный метод «горячей стенки» с использованием термического испарения элементов из независимых источников свинца и теллура.
Степень предэпитаксиальной подготовки подложек контролировали при помощи АСМ. По данным ЛРСА все синтезированные пленки PbTe/Si(100), PbTe/Si(111) и PbTe/BaF_2(100) имели состав, соответствующий стехиометрическому соотношению Pb и Te. Сопоставление результатов рентгенографического исследования слоев PbTe, выращенных на подложках Si(100) и BaF_2(100) при одинаковых технологических режимах, показало, что все изученные пленки были монокристаллическими и имели строго выраженную ориентацию (100), в то время как образцы PbTe/Si(111) оказались поликристаллическими. На основании исследования поверхностных слоев с помощью электронографии было установлено, что пленки PbTe/Si(100) характеризуются азимутальной разориентацией от оси текстуры на величину ~ 20°. Точечный характер электронограмм образцов PbTe/BaF_2(100) свидетельствует о высокой степени гетероэпитаксии. Эпитаксиальное соотношение между пленкой PbTe и подложкой BaF_2: $(100),[011]\mathrm{PbTe}\,\mathrm{P}(100),[011]\,\mathrm{BaF_2}$.
Электронно-микроскопическое исследование поверхности пленок PbTe/Si(100) после селективного травления показало, что образцы имеют мозаичную монокристаллическую природу, причем размеры кристаллитов достигают от 2 до 5 мкм в поперечнике, а дислокационную картину травления поверхности этих образцов получить не удалось. В противоположность пленкам PbTe, синтезированным на Si, образцы PbTe/BaF_2(100) имеют монолитную структуру без границ блоков. В данном случае четко проявляется дислокационная картина травления.

1. M. Rahim, A. Khiar, F. Felder, M. Fill, H. Zogg, M.W. Sigrist. *Appl. Phys. B*, 2010, **100**, 261-264.
2. M. Rahim, F. Felder, M. Fill, H. Zogg. *Optics Letters*, 2008, **33**, 3010-3012.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ САМООРГАНИЗАЦИИ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРИСУТСТВИИ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

Лирова Б.И., Лютикова Е.А., Котельникова О.А., Филина Т.Э.
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия, bella.lirova@usu.ru

Производные целлюлозы относятся к полимерам, обладающим повышенной жесткостью и образующим при растворении в растворителях лиотропную жидкокристаллическую (ЖК) фазу. Несмотря на большое число работ, посвященных изучению фазовых переходов и свойств таких систем, выяснению молекулярного механизма самоорганизации макромолекул, приводящему к возникновению ЖК-фазы, не уделяется должного внимания. В данной работе предложен новый подход для исследования процессов, сопровождающих образование ЖК-состояния в ацетатах целлюлозы (АЦ) в присутствии паров растворителей. Процесс сорбции растворителя полимерной пленкой совмещали с непрерывной регистрацией ИК спектров и анализом изменений внутри- и межмолекулярных взаимодействий, обусловленных водородными связями (Н-связями), и конформаций макромолекул в пленках АЦ в процессе сорбции. В качестве растворителей использовали диметилсульфоксид (ДМСО), при сорбции которого ЖК-состояние АЦ реализуется, а также тетрахлорэтан (ТХЭ), в присутствии которого это состояние не наблюдается. ИК спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 Thermo Scientific с детектором DTGS.
На основании математической обработки сложного контура полос поглощения валентных колебаний гидроксильных, карбонильных и С-О групп макромолекул на составляющие компоненты установлено, что в пленках АЦ в присутствии сильнодонорного растворителя – ДМСО (DN_{SbCl5} =28,9) наблюдается широкий спектр энергетических взаимодействий. В процессе сорбции пленками АЦ паров ДМСО происходит перераспределение различных по энергии внутри- и межмолекулярных Н- связей в макромолекулах. Обсуждена природа межцепных ассоциатов и сольватных комплексов в пленках АЦ, содержащих ДМСО. Рассчитано их количество в изотропных и анизотропных полимерных пленках. Показано, что число внутримолекулярных Н-связей $O_{(3)}$-$H'_{(3)}$…$O_{(5)}$ и $O_{(2)}$-$H_{(2)}$…$O'_{(6)}$ между двумя соседними пиранозными циклами АЦ сохраняется в процессе сорбции и ДМСО и ТХЭ. Это позволяет однозначно сделать вывод о том, что наличие внутримолекулярных Н-связей, стабилизирующих

жесткую спиральную конформацию макромолекул АЦ и не разрушающихся при растворении АЦ в растворителях, является необходимым, но недостаточным условием для формирования ЖК-фазы. Впервые экспериментально установлено, что в основе образования ЖК-фазы в системе АЦ-растворитель лежит формирование сетки водородных связей с определенным количественным соотношением энергетически неравноценных типов Н-комплексов. Установлено, что реализация ЖК-состояния АЦ в присутствии ДМСО зависит от баланса между межцепными ассоциатами и сольватными комплексами типа OH…O=S и OH…OH…O=S. Перераспределение системы водородных связей в АЦ пленке под влиянием ДМСО приводит к конформационным перестройкам макромолекул и образованию упорядоченных фаз. Показано, что в процессе сорбции ТХЭ перестройка системы Н-связей незначительна и анизотропное состояние не реализуется.

НАЧАЛЬНАЯ СТАДИЯ РОСТА УЛЬТРАТОНКИХ ВОДОРОДОСЕПАРИРУЮЩИХ ПАЛЛАДИЕВЫХ ПЛЕНОК

Колчина А.С., Вяткин А.Ф., Волков В.Т., Касумов Ю.А.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, г. Черноголовка, Россия
a.kolchina@mail.ru

На сегодняшний день наиболее подходящим способом получения сверхчистого водорода является использование композитных мембран на основе палладия. За последние несколько лет было опубликовано несколько работ[1,2], в которых было обнаружено, что поток водорода через мембрану зависит и от таких параметров процесса как время работы мембраны в экспериментальных условиях после ее изготовления, что связывается с влиянием микроструктуры пленки палладия и ее эволюции на величину потока водорода через мембрану. В работе [3] нами была исследована такая зависимость для ВЧ-диодного способа изготовления свободных тонких Pd пленок. Было обнаружено, что формирование микроструктуры пленки, осаждаемой в условиях ВЧ диодного разряда и подобного ему магнетронного разряда, зависит от параметров этих процессов напыления, то есть давления и DC-потенциала аргона, а также других условий осаждения, например наличия на подложке промежуточных тонких слоев различных материалов. На рис.1 отчетливо видна разница в размере частиц, осаждаемых с разным DC-потенциалом аргона, а, соответственно, различными скоростями осаждения, при одинаковой средневзвешенной толщине слоя 3 Å. При увеличенной скорости осаждения образуются более крупные островки, которые, в последствии, образуют пленку с большим диаметром зерен. Учитывая механизм проницаемости водорода через мембрану [3], можно сделать вывод, что предпочтительно изготовление пленок с более мелкой столбчатой структурой, что приводит к увеличенному потоку водорода.

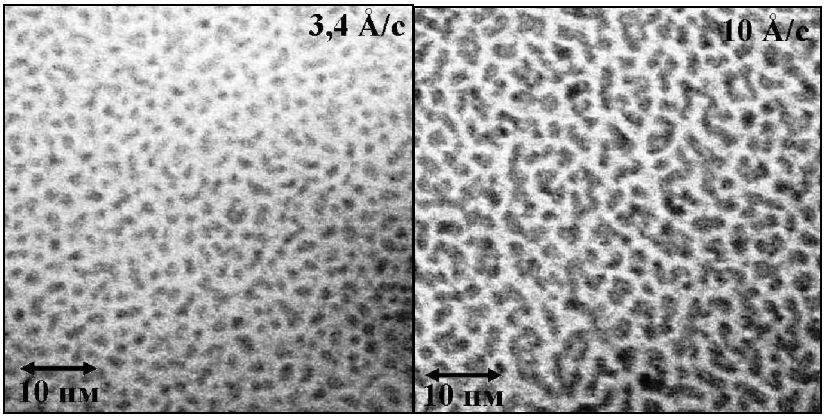


Рис.1 Фотографии, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии, островковой структуры со средневзвешенной толщиной 3 Å сплава на основе палладия.

1 A.L. Mejdell, H. Klette, A. Ramachandran, J.of Membrane Science, 2008, **307**, 96-104.
2 W. Mekonnen, B. Arstad, H. Klette, J.of Membrane Science, 2008, **310**, 337-348.
3 А.Ф. Вяткин, В.Т. Волков, А.С. Колчина, Ю.К. Байчток, Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология», 2011, **9 (101)**, 25-31.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО НАНОПОРОШКА КОРУНДА И ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Байкина Л.К., Полубояров В.А., Волоскова Е.В., Горбунов Ф.К.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия,
Liliya_baikina@mail.ru

Настоящая работа посвящена исследованию физико-механических характеристик диацетатцелюлозных пленок, модифицированных механохимически полученным нанопорошком корунда.
Образцы для исследования получали из 10%-ого раствора полимера в ацетоне. Для исследования влияния нанодисперсного корунда на свойства диацетатцеллюлозных пленок были получены образцы пленок с различным содержанием (0,01…1 масс. %) в них наполнителя, введенного на стадии получения рабочего раствора.
Экспериментально установлено, что с увеличением содержания корунда, плотность диацетатцеллюлозной пленки увеличивается. Однако при содержании 0,05 % корунда (размер частиц d=50 нм) плотность пленки является наиболее максимальной (1,39 г/см^3). Кроме того, были проведены исследования прочностных свойств диацетатцеллюлозных пленок в зависимости от содержания керамического наполнителя, данные которых хорошо коррелируют с результатами, полученными при измерении плотности. Напряжение (предел прочность на разрыв) образца плотностью около 1,39 г/см^3 является максимальной (σ=63 МПа) и превышает напряжение исходной пленки плотностью 1,3 г/см^3 (σ=34 МПа) практически в 2 раза.
С целью исследования влияния нанодисперсного корунда на электрическую проводимость диацетатцеллюлозных пленок было измерено электрическое сопротивление полученных образцов, при этом можно отметить следующие особенности: при увеличении концентрации корунда до 0,05 % наблюдается увеличение электропроводности образцов диацетатцеллюлозной пленки, дальнейшее увеличение содержания корунда приводит к уменьшению электропроводности пленки. Начальное увеличение удельной проводимости образцов можно объяснить увеличением содержания катионов водорода и гидроксо-группировок, присутствующих на поверхности частиц корунда [1] и отвечающих за ионную проводимость. Дальнейшее увеличение содержания корунда в образцах приводит к образованию агрегатов, в результате чего происходит взаимодействие кислотных и основных группировок на поверхностях близлежащих частиц, что приводит к увеличению размера частиц, образованию воды и, как следствие, к уменьшению содержания проводящих ионных групп (уменьшению электропроводности).
Сравнивая полученные экспериментальные данные можно выявить их корреляцию при содержании 0,05% корунда в пленке, что говорит о концентрационном оптимуме наполнителя, при котором происходит гомогенное распределение керамического наполнителя в объеме образца.

1 О.В. Андрюшкова, В.А. Полубояров, И.А. Паули, З.А. Коротаева. *Механохимия создания материалов с заданными свойствами*, 2010, 352.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ KDP С ИНКОРПОРИРОВАННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Косинова А.В.[1], Воронцов Д.А.[2,3], Притула И.М.[1], Безкровная О.Н.[1]
[1]*Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, Украина*
[2]*Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия*
[3] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
Annett@isc.kharkov.ua

В последние годы ведутся активные работы по созданию композитных материалов на основе диэлектрических матриц с инкорпорированными наночастицами. Композитные среды типа диэлектрическая матрица/наночастицы являются перспективными для создания нелинейно-оптических элементов, обеспечивающих управление оптическим потоком. До настоящего времени практически отсутствуют работы, касающиеся влияния наночастиц на процессы роста кристаллов из растворов и особенности формирования структуры подобных композитов.
В работе представлены результаты исследования кинетики кристаллизации KH_2PO_4 из растворов, содержащих ультрапористый наноструктурированный оксигидроксид алюминия ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$, НОА) в концентрации 10^{-5}-10^{-2} масс.%. Получены зависимости нормальной скорости роста граней {100} и {101} от пересыщения при различных концентрациях НОА в растворе. Установлено преимущественное блокирующее влияние наночастиц на рост граней {100}. Проведены расчеты степени покрытия граней

{100} наночастицами и среднего расстояния между стопорами на поверхности грани. Механизм влияния наночастиц на рост призматических граней объяснен на основе модели Кабреры-Вермили с использованием лэнгмюровской изотермы адсорбции. Показано, что превышение концентрации (С) НОА выше 10^{-3} масс.% не позволяет вырастить кристаллы с развитыми секторами роста {100}.
Присутствие наночастиц в кристаллической матрице подтверждено результатами химического, рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Построена модель захвата наночастиц растущими гранями кристалла посредством образования водородных связей. В кристаллах, выращенных при $C_{НОА}>10^{-5}$ масс.% обнаружено наличие полосчатой структуры, обусловленной захватом частиц в границы между пакетами слоев роста. Проанализировано влияние концентрации наночастиц на период полосчатой структуры.

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ КОМБИНИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Вершинина И.А.[1], Горнухина О.В.[2]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2] *Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, Россия, e-mail: gornoukhina@isuct.ru*

Создание новых полимерных материалов медицинского назначения, способных заменить природные, является одной из актуальных задач современной химии. Применение полимерных материалов вместо традиционных обусловлено их лучшими технологическими свойствами, комплексом физико-механических характеристик, возможностью переработки в изделия массового выпуска и однократного применения.
Цель работы состояла в модификации поверхности материала из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) 5,10,15,20-тетракис(4'-карбоксифенил)порфирином (TCPP) и его серебряным комплексом (AgTCPP) для создания новых медицинских материалов.
Химическую активацию поверхности ПЭТФ материалов проводили методом аминирования в водных растворах аммиака. Изменения поверхности материалов в результате модифицирования, исследовали методами: ИК МНПВО, UV-VIS спектроскопии.
Исследования, проведенные методом ИК МНПВО (ИК-Фурье спектрофотометр «*Avatar 360 FT-IR ESP*» фирмы «*Nicolet*») показали, что химическая активация поверхности ПЭТФ приводит к образованию полос поглощения в области 3309 – 2909 $см^{-1}$, 1605, 1340 и 916 $см^{-1}$ характерных для групп NH_2 в различном химическом окружении. Образовавшиеся на поверхности ПЭТФ функциональные группы были использованы для дальнейшей модификации материалов TCPP и AgTCPP.
Методом UV-VIS спектроскопии (сканирующий спектрофотометр *Hitachi U-2000*) показано, что поверхностная концентрация иммобилизованных макрогетероциклов зависит от условий проведения химической активации поверхности полимера-носителя (температуры, времени и концентрации раствора аммиака).
Модифицированные образцы были подвергнуты микробиологическим испытаниям на бактерицидную активность, которая определялась методом «бумажных дисков» в отношении следующих видов микроорганизмов: *Staphylococcus aureus* (золотистый стафилококк); *Escherichia coli* (кишечная палочка); *Bacillus subtilis* (сенная бацилла); *Pseudomonas aeruginosa* (синегнойная палочка). Все материалы обладают бактерицидной активностью.
Работа выполнена при финансовой поддержке программы ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России 2009-2013 гг.» и гранта РФФИ № 10-03-00305-а.

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И Zn КОМПЛЕКСА ТЕТРА(4-*ТРЕТ*-БУТИЛ)ФТАЛОЦИАНИНА

Вершинина И.А.[1], Горнухина О.В.[2]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2] *Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, Россия, e-mail: gornoukhina@isuct.ru*

Фталоцианины и их металлокомплексы являются весьма перспективными объектами для создания композитных материалов на основе полимеров, которые представляют интерес для нелинейной оптики, катализа, сенсорных систем, медицины и др.
Цель работы заключалась в исследовании процесса иммобилизации Zn комплекса тетра(4-*трет*-бутил)фталоцианина ($ZnPc(t\text{-}Bu)_4$) на поверхность полипропиленовых материалов, активированных химическими методами.

Изменения, происходящие на поверхности пленки полипропилена в результате модифицирования, исследовали методами: ИК МНПВО, UV-VIS спектроскопии, АСМ (в режиме 3D).
Предварительная поверхностная активация полипропилена проводилась методом термического гидроксилирования. ИК спектры показали, что такая активация приводит к появлению на модифицируемой поверхности активных кислородсодержащих функциональных групп различного состава (-OH, -COH, -COOH), которые можно использовать для иммобилизации макроциклических молекул. Исследования проводились на ИК-спектрофотометре «*Avatar 360 FT-IR ESP*» фирмы «Nicolet».
Структуру поверхности полипропиленовых пленок исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в режиме топографии. Исследования проводились на атомно-силовом микроскопе *«Solver P-47 Pro»*. Активация приводит к изменению физической структуры поверхности полимера. В следствии окислительной деструкции относительно крупные сферолиты разбиваются на более мелкие, что приводит к существенному уменьшению шероховатости поверхности.
Закрепление ($ZnPc(t\text{-}Bu)_4$) на активированной поверхности полипропиленового материала происходит за счет координационного связывания. Результаты иммобилизации порфиринов контролировали по электронным спектрам поглощения, которые регистрировали на сканирующем спектрофотометре *Hitachi U-2000.* Спектры снимались в кварцевых кюветах с l=1 см в *о*-ксилоле.
Разработанная методика по модификации поверхности ПП пленки, была перенесена на геотекстильный нетканый полипропиленовый материал (ГПП) с целью получения сорбента для очистки биологических жидкостей организма от азотсодержащих продуктов метаболизма. В качестве модельного азотсодержащего вещества использовали водный раствор креатинина. Проведенные исследования показывают, что ГПП модифицированный ($ZnPc(t\text{-}Bu)_4$) можно рекомендовать для создания материалов, обладающих сорбционной активностью по отношению к азотистым основаниям – структурным аналогам крови.
Работа выполнена при финансовой поддержке программы ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России 2009-2013 гг.» и гранта РФФИ № 10-03-00305-а.

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ ПАРАФИНОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ ОБРАБОТКЕ РАЗЛИЧНЫМИ УГЛЕВОДОРОДНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Иванова И.К., Семенов М.Е., Шиц Е.Ю.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения РАН, Якутск, Россия

Одним из перспективных направлений в борьбе с отложениями твердых углеводородов (УВ) и асфальтосмолистых веществ, образующихся на стенках технологического оборудования при добыче, сборе и транспорте нефти, является применение различных химических реагентов, которые представляют собой продукты нефтеперерабатывающего и нефтехимического производства. В основном эти продукты содержат УВ гомологического ряда метана и бензола.
В Республике Саха (Якутия) с 1992г ведется опытно-промышленная эксплуатация Иреляхского газонефтяного месторождения. Добыча нефти осложнена образованием асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО). Для очистки нефтепромыслового оборудования от отложений используется газовый конденсат, годовой расход которого составляет свыше 300 $м^3$, но, несмотря на проводимые мероприятия полностью очистить оборудование не удается. Установлено, что АСПО, образующиеся на поверхностях насосно-компрессорных труб (НКТ), относятся к парафинистому типу (тип П3), а в составе газового конденсата преобладает *н*-гексан. Поэтому объектом исследования является нефтяной парафин (ГОСТ 23683-89 марки В2), а качестве его растворителей изучены гексан и гексан-бензольная смесь (1:1). Температура плавления парафинов после обработки растворителями была измерена на ДСК фирмы «NETZSCH». Возможно, что определение температур плавления позволит оценить эффективность и целесообразность применения различных реагентов для удаления парафиновых отложений. Результаты исследования отражены в табл.1.

Таблица 1

Диапазоны температур плавления парафинов

Модель	t, °C	
	максимальная	минимальная
Парафин	54,3	39,4
Парафин + Гексан	55,4	40,1
Парафин + Гексан+Бензол	53,6	35,7

Видно, что по сравнению с чистым парафином и парафином после обработки гексаном, обработка смесью гексана и бензола приводит к снижению температуры плавления парафинов. Таким образом, для удаления парафиновых отложений следует использовать алифатико-ароматические композиции.

ПРИМЕНЕНИЕ ТОПОХИМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ ПАРАФИНОВ

Иванова И.К., Шиц Е.Ю.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения РАН, Якутск, Россия

Цель исследования – определение кинетических характеристик процесса растворения парафинов в алифатико-ароматическом растворителе.
В качестве объектов исследования были выбраны модельные системы, состоящие из нефтяного парафина (ГОСТ 23683-89 марки В2) в бинарной смеси, состоящей из гексана и бензола (ГБС) в соотношении 1:1. Выбор нефтяного парафина был основан на том, что он является высокоочищенным, не содержит воды и механических примесей, которые могут исказить экспериментальные результаты. Исследование кинетики растворения парафинов проводилось гравиметрически при температурах 10;25;40 и 60^{o}C. Степень растворения рассчитывали как отношение растворившегося парафина к его взятой общей массе в образце. Статистический расчет параметров кинетических моделей, выраженных в линейном виде, осуществлялся методом наименьших квадратов с использованием t – распределения при доверительной вероятности 0,95. По полученным кинетическим кривым растворения, обнаружено, что скорость этого процесса существенно зависит от температуры. Геометрия формы полученных кривых показала, что растворение парафинов относится к классу реакций с максимальной начальной скоростью. Известно, что подобные процессы хорошо описываются уравнением Ерофеева – Колмогорова. Для перевода константы скорости реакции в размерность мин$^{-1}$ использовали способ Саковича. Анаморфозы кинетических кривых имеют линейный характер, а высокие значения достоверности аппроксимации (r^2) всех анаморфоз подтвердили адекватность используемого уравнения. Нами определены лимитирующие стадии процессов растворения (n), константы скоростей растворения (К) и время, за которое половина количества АСПО перейдет в раствор ($\tau_{1/2}$) (табл.1). Проведенные исследования позволили выявить линейную зависимость констант скорости растворения от обратной температуры, т.е. процесс растворения парафинов в ГБС подчиняется уравнению Аррениуса, это дало возможность рассчитать эффективную энергию активации разрушения парафинов.

Таблица 1

Кинетические характеристики процесса растворения парафинов в ГБС

Модель	t, ^{o}C	n	r^2	К, мин$^{-1}$	$\tau_{1/2}$, мин	Ea, кДж/моль
Парафины + Гексан+ Бензол	10	0,90±0,04	0,984	2,62*10^{-2}	26,46	75,7
	25	1,11±0,07	0,966	1,81*10^{-1}	3,83	
	40	1,45±0,08	0,991	6,32*10^{-1}	1,10	
	60	2,11±0,13	1,000	3,52	-	

Таким образом, впервые установлено, что кинетика растворения нефтяных парафинов может быть описана основным уравнением, применимым для топохимических процессов.

ДОНОРНОАКЦЕПТОРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПИРИДИЛ-ПИРРОЛИДИНИЛ- ФУЛЛЕРЕНОВ С МЕТАЛЛОПОРФИРИНАМИ – ОСНОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ.

Моторина Е.В., Ломова Т.Н.
Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
evm@isc-ras.ru

В настоящее время большой интерес для исследователей представляют диады, триады и супрамолекулы более высокого порядка, построенные на основе молекул фуллерена и различных органических электронодоноров: порфиринов, фталоцианинов, металлоценов. Фуллерен-композитные материалы очень перспективны для использования в промышленности. Это утверждение базируется на наличии у производных фуллеренов высокой термической стабильности, гидрофобности, устойчивости к окислению, способности к донорно-акцепторным взаимодействиям, в которых замещенный фуллерен

может выступать и как акцептор, и как донор (при наличии центров основности в заместителях) электронной плотности. Среди производных фуллеренов найдены соединения с нелинейными оптическими свойствами [1], со способностью к фотоиндуцированному разделению заряда. Поскольку фуллерены являются единственной растворимой формой углерода, представляет интерес исследование их реакционной способности в растворах, в частности в процессах самосборки с другими органическими компонентами для улучшения собственных специфических свойств. Одна из подобных систем исследовалась в настоящей работе.

Реакция 2'-(4-пиридил)-5'-(2-пиридил)-1'-(2-пиридил)-метил-пирролидинил-[60]фуллерена Py_3F с гидроксооксо(5,10,15,20-тетрафенилпорфинато)молибденом(V) изучена в среде инертного растворителя - толуола при 298 К методами молярных отношений и избыточных концентраций. Ранее [2] методом осмометрии было установлено, что в толуоле даже незамещенные молекулы C_{60} существуют в мономерной форме и не образуют агрегатов. Экспериментально определили, что сразу при сливании растворов во всем изучаемом диапазоне концентраций C_{Py_3F} $1.38 \times 10^{-5} \div 2.02 \times 10^{-4}$ моль/л в системе устанавливается равновесие. Константа равновесия реакции $K = 7.91 \times 10^4$ л/моль. С использованием зависимости $\lg((A_p\text{-}A_o)/(A_\infty\text{-}A_p)) - \lg C_L$ определена стехиометрия Mo^VP:Py_3F - 1:1. После установления равновесия наблюдали медленный необратимый процесс, сопровождающийся смещением полос в электронном спектре поглощения в длинноволновую область. Получено кинетическое описание медленной необратимой реакции.

В докладе рассматриваются перспективы использования диады Mo^VP - Py_3F в качестве имитатора фотосинтетической антенны.

Выполнено при поддержке грантами Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 7 (2012), ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2012 годы", Госконтракт № 02.740.11.0106.

1. П.А. Трошин, Р.Н. Любовская. Успехи химии. 2008, 77, 323 - 369.
2. Н.И. Исламова. Дис….кандидата хим. наук. Иваново. ИХР РАН. 2005, 119 с.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА САМОСБОРКИ В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛОПОРФИРИН – ПИРИДИНИЛ-ЗАМЕЩЕННЫЙ ПИРРОЛИДИНИЛ[60]ФУЛЛЕРЕН – ТОЛУОЛ

Моторина Е.В., Ломова Т.Н.
Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
evm@isc-ras.ru

Фуллерены зарекомендовали себя как эффективные акцепторы электронов отчасти из-за своей сферической формы, создающей условия для транспорта энергии и заряда. Для фуллеридов обнаружена высокотемпературная сверхпроводимость. Ряд производных фуллеренов являются ингибиторами ВИЧ-1 протеазы. Диады фуллеренов с металлопорфиринами МР являются интересными объектами, имитирующими фотосинтетические антенны. В [1] удалось «собрать» солнечную батарею с рабочим слоем из твердых слоёв фталоцианина цинка и фуллеропирролидина. Преимущество органических батарей перед неорганическими заключается в их гибкости и в более низкой стоимости производства, связанной с тем, что активные слои наносятся из растворов. Для дальнейшего прогресса в этой области необходимы исследования природы взаимодействий между тетрапиррольным ароматическим соединением и производным фуллерена, приводящих к формированию супрамолекул с упомянутыми выше свойствами электронного транспорта.

В настоящей работе методами молярных отношений и избыточных концентраций изучены равновесие и кинетика реакции Mo^VP с пиридинильным производным пирролидинил[60]фуллерена Py_3F в толуоле в диапазоне C_{Py_3F} $1.39 \times 10^{-5} \div 1.23 \times 10^{-4}$ моль/л при 298 К. Установлено, что в одну стадию за 15 минут система приходит в состояние равновесия, однако далее наблюдается медленный необратимый процесс, протекающий с уменьшением константы скорости при увеличении концентрации Py_3F. В электронном спектре в ходе необратимой реакции наблюдается смещение полосы поглощения 462 нм до 485 нм. При обработке экспериментальных данных, полученных при τ = 15 мин, с использованием зависимости $\lg((A_p\text{-}A_o)/(A_\infty\text{-}A_p)) - \lg C_L$ определена стехиометрия Mo^VP:Py_3F - 1:3 и константа равновесия $K = 1.68 \times 10^{12}$ л^3/моль^3. Получено кинетическое описание для медленной необратимой реакции.

В докладе с использованием полученных экспериментальных данных обсуждается механизм донорно – акцепторного взаимодействия и рассматриваются перспективы использования тетрады Mo^VP - $3Py_3F$ в качестве компонента фотопреобразующих устройств.

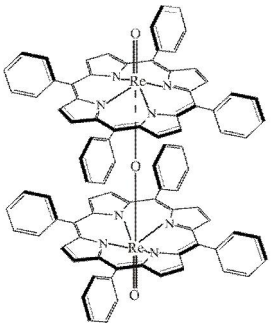
Выполнено при поддержке грантами Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 8 (2012), ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2012 годы", Госконтракт № 02.740.11.0106.

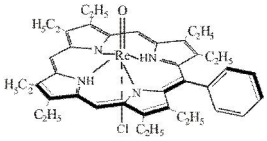
1. Наноструктурированные материалы для систем запасания и преобразования энергии. / Под ред. В. Ф. Разумова и М. В. Клюева – Иваново: Иван. гос. ун-т. 2007. 296 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ(V)

Бичан Н.Г., Тюляева Е.Ю., Ломова Т.Н.
Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, Иваново

Известно, что многие переходные металлы в свободном виде и в виде соединений (кристаллических и в растворах) проявляют активные каталитические свойства. Нередко такие соединения образуются в результате реакций, протекающих в растворах, и затем выделяются и используются в твердом виде. Рений, степень окисления которого может изменяться от −1 до +7, образует с макроциклическими лигандами, в частности с порфиринами и их аналогами, множество соединений различного строения, нашедших свое применение при разработке новых материалов для фармакологии [1, 2] и катализа [3].
В данной работе по оригинальной методике реакцией комплексообразования между H_2ReCl_6 и макроциклическими лигандами 5,10,15,20-тетрафенилпорфирином (**H_2TPP**) и 2,3,7,8,12,13.17,18-октаэтил-5-моно-фенилпорфирином (**H_2MPOEP**) в мольном соотношении 1:5 в среде кипящего фенола получены соединения рения(V) $[O=ReTPP]_2O$ и O=Re(Cl)MPOEP. Твердые образцы комплексов получены кристаллизацией из растворов. Для этого соединения предварительно очищали хроматографией на Al_2O_3 или силикагеле $nSiO_2 \cdot mH_2O$. В случае продуктов комплексообразования с H_2MPOEP вещество зоны, содержащей соединение рения(V), обрабатывали газообразной HCl. В результате вместо μ-оксо-димерной формы, полученной в случае $[O=ReTPP]_2O$, выделяли мономерный O=Re(Cl)MPOEP. Индивидуальность и структура синтезированных соединений установлена методами элементного анализа, УФ, видимой, ИК, ^{1}H ЯМР спектроскопии и ТСХ на пластинах Silufol.





В докладе представлена схема реакции комплексообразования, сопровождающейся окислительно-восстановительным процессом, в котором участвует только катион металла, а также анализ влияния заместителей в порфириновом макроцикле на структуру синтезированных соединений.

1. *Kjeld J. C. van Bommel, Verboom W., Kooijman H., Spek A. L., et al* // Inorg. Chem. 1998. **37**. 4197.
2. *Zhi-yun Jia, Hou-fu Deng Man-fei Pu, Shun-zhong Luo Eur* // J. Nucl. Med. Mol. Imaging. 2008. **35**. 734.
3. *Beletskaya I., Tyurin V. S., Tsivadze A. Yu., Guilard R. and Stern C.* // Chem. Rev. 2009. **109.** 1659.

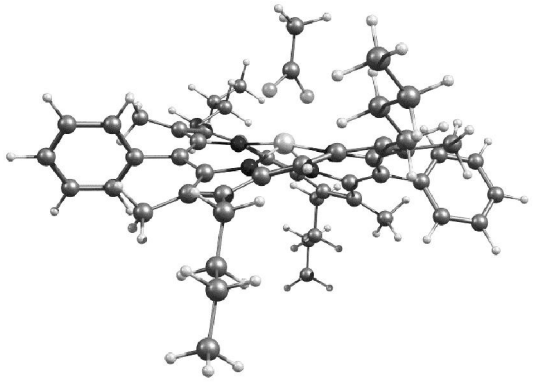
ФОРМИРОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ОКРУЖЕНИЯ КООРДИНАЦИОННОГО ЦЕНТРА ПОРФИРИНАТА ХРОМА КАК СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ МАТЕРИАЛА НА ЕГО ОСНОВЕ

Зданович С.А., Зайцева С.В., Койфман О.И.
Институт химии растворов им. Г.А.Крестова РАН, Иваново, Россия.
Ивановский химико-технологический университет, Иваново, Россия.
saz@isc-ras.ru

В настоящее время большое внимание уделяется созданию новых материалов, обладающих заданными потребительскими свойствами (катализаторы, сенсоры, рецепторы, лекарственные и терапевтические материалы и т.д.). В качестве активного компонента систем молекулярного распознавания могут выступать самособирающиеся сложные пространственно организованные структуры на основе порфиринатов высокозарядных металлов. Изучение и дальнейшее развитие существующих представлений об условиях образования и устойчивости таких систем остаются актуальными. Поэтому,

настоящее сообщение посвящено исследованию влияния формирования пространственного окружения координационного центра порфирината хрома на его способность к молекулярному распознаванию органических биологически активных субстратов.

С этой целью методом компьютерного моделирования и спектрофотометрически исследован процесс межмолекулярного взаимодействия порфиринатов хрома, отличающиеся различным пространственным окружением координационного центра с органическими азотсодержащими субстратами.



Установлен состав и оценена устойчивость модельной системы. Отмечено наличие стерических напряжений макроцикла и изменение их в ходе взаимодействия.

Выявлены геометрические и электронные факторы, влияющие на состояние пространственно организованной структуры.

Отмечена хорошая согласованность между расчетными и экспериментальными данными.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы в разработке методов управления свойствами сложных систем на основе макроциклических соединений и различными практически значимыми процессами с их участием.

Работа поддержана программой Российской академии наук ОХНМ-01 «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов» 2012г., грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 11-03-00993-а, 12-03-00824-а.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОРОШКОВ Fe-Ga В ПРОЦЕССЕ МЕХАНИЧЕСКОГО СПЛАВЛЕНИЯ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА

Ковалева С.А.[1], Витязь П.А.[1], Киселева Т.Ю.[2], Григорьева Т.Ф.[3]
[1]*Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск, Беларусь,*
[2]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*
sveta_kovaleva@tut.by

Исследования процессов химического взаимодействия металлических систем с галлием в условиях механической обработки в высокоэнергетической шаровой мельнице показали, что реакция протекает с образованием последовательных промежуточных интерметаллических соединений, причем первой формируется фаза с максимальным содержанием легкоплавкого элемента. Конечным продуктом является наноструктурный твердый раствор. Время получения твердого раствора в мельнице АГО-2 для систем Cu-Ga, Ni-Ga в среднем составляет 20-30 мин. В настоящей работе методами рентгеновской дифракции проведены исследования эволюции структурно-фазового состояния порошков Fe-20мас.%Ga, полученных в аналогичных условиях. Расчет и уточнение структурных параметров выполнены с проведением полнопрофильного анализа дифрактограмм по методу Pawley с применением функции псевдо-Войта для описания формы пика, представляющей собой свертку функций Лоренца и Гаусса.

Первой фазой при механическом сплавлении (МС), так же как и в системах Cu-Ga, Ni-Ga, образуется интерметаллид с наибольшим содержанием галлия ($FeGa_3$). Однако для начала образования фазы неупорядоченного твердого раствора α-Fe(Ga) требуется более длительный временной интервал. К этому времени интерметаллид $FeGa_3$ исчезает, а размер ОКР (<*L*>) α-Fe достигает порядка 10 нм. Фаза α-Fe сохраняется наряду с образующимся твердым раствором и при увеличении длительности МС до 150 мин. При МС в течение 120 мин происходит локальное упорядочение твердого раствора Fe(Ga) по типу Fe_3Ga ($D0_3$), которое сопровождается увеличением интенсивности дифракционных пиков $D0_3$(220) и $D0_3$(224), а также релаксацией внутренних напряжений. При выполнении построений Вильямсона-Холла в зависимости полуширины дифракционных пиков FWHM·cosθ от sinθ обнаружено сильное отклонение плоскости (200) от прямой линии уже после 12 мин МС. Значительное уширение и ослабление интенсивности пика может быть обусловлено как анизотропной формой кристаллитов, так и наличием планарных дефектов. После 120 мин активации брегговские рефлексы от плоскостей Fe(200) и $D0_3$(040) «исчезают». Дальнейшее увеличение длительности механической обработки до 150 мин приводит к повышению концентрации дефектов и корреляции в их распределении, что сопровождается дальнейшим уменьшением интенсивности и уширением пиков, а также появлением эффектов диффузного рассеяния вне областей уширенных брэгговских рефлексов. Таким образом, в результате механической обработки

формируются композиционные порошки состава $Fe/Fe(Ga)_{неупор}$ с локально упорядоченными областями твердого раствора типу $D0_3$ (Fe_3Ga). На основании анализа эволюции структурно-фазового состояния порошков Fe-Ga предположено, что условием протекания твердофазных реакций является достижение системой наноструктурного состояния. Значительное увеличение времени формирования твердого раствора в системе Fe-Ga предположительно связано с зависимостью диффузионных процессов при импульсном механическом нагружении от типа решетки.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РЕАКЦИОННОГО ЦЕНТРА (Cl)Al– 5,15 ДИ (орто - МЕТИЛ ОКСИФЕНИЛ) – 2,8,12,18-ТЕТРАМЕТИЛ – 3,7,13,17 – ТЕТРАБУТИЛПОРФИРИНА НА СКОРОСТЬ ПРОЦЕССА С ОРГАНИЧЕСКИМИ ПЕРОКСИДАМИ

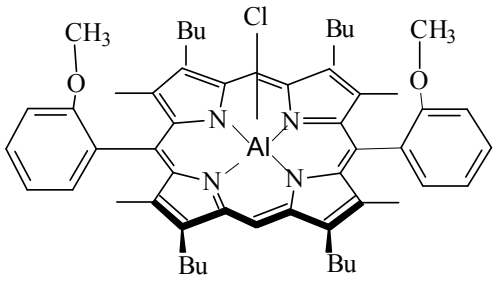
Симонова О.Р., Зайцева С.В., Койфман О.И.
Институт химии растворов им. Г.А.Крестова РАН, Иваново, Россия
Ивановский химико-технологический университет, Иваново, Россия.
ors@isc-ras.ru

Порфиринаты металлов обладают широким спектром структурных особенностей, что определяет их разнообразные свойства и как следствие, возможность успешного применения в различных областях науки и техники.

Создание биомиметических систем на основе порфиринатов металлов для различных биологических и технических процессов является одним из важнейших направлений в развитии современной химии. Поэтому поиск путей управления каталитическими свойствами искусственной системы и возможными превращениями в ходе реакции остается актуальным.

В данной работе, на примере реакции органических пероксидов с (Cl)Al-5,15-ди- (орто-метилоксифенил)–2,8,12,18-тетраметил–3,7,13,17-тетрабутилпорфирином осуществлено выявление способов управления его реакционной активностью по средствам модификации структуры.

Для теоретического моделирования процесса и прогноза структуры реагентов и интермедиатов реакции использован квантово-химический метод PM3. Получены геометрические и энергетические характеристики модельной системы. Установлено, что взаимодействие порфирината алюминия с пероксидами приводит к образованию интермедиатов с сильно искаженной структурой макроцикла. Такие конформационные преобразования приводят к кардинальным нарушениям геометрии молекулы и позволяют судить о нарушении сопряжения р-электронной системы и последующего разрушения хромофора.



Спектрофотометрическим методом исследована активность систем различной модификации в реакции с органическими пероксидами. Дан сравнительный анализ влияния состава реакционного центра на скорость процесса.

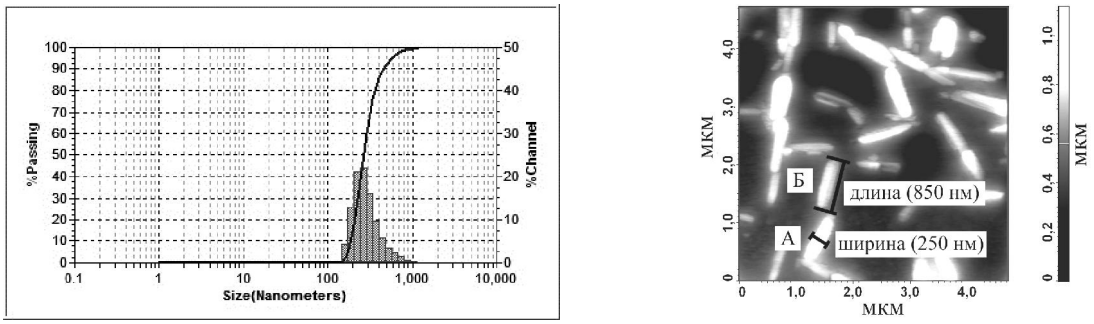
Работа поддержана программой Российской академии наук ОХНМ-01 «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов» 2012г., грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 11-03-00993-а.

ОБЪЕКТЫ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ САМООРГАНИЗАЦИИ БАНАНОПОДОБНОГО МЕЗОГЕНА В ХЛОРОФОРМЕ: РАЗМЕРЫ И ФОРМА

Жарова М.А.[1], Усольцева Н.В.[1], Холодков И.В.[2], Юдин С.Г.[3], Куркин Т.С.[4]
[1]*НИИ Наноматериалов Ивановского государственного университета, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[3]*Институт Кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва, Россия*
[4]*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*
Zharovama@mail.ru

Методом динамического светорассеяния, совмещенным с измерением электрофоретической подвижности частиц дисперсной фазы, была проведена оценка седиментационной устойчивости и получен дисперсный состав коллоидного раствора модифицированного бананоподобного соединения – бис{3,4,5-три[4-(4'-нонилоксибензоилокси)]-бензоиламино}-1,3-фенилена (**I**) [1] в хлороформе при соотношении компонентов 1:100. Анализ полученной гистограммы распределения частиц по размерам

показал, что средневесовой диаметр частиц составляет 265.9 нм, а распределение их по размерам носит мономодальный характер (рис. 1 а). При обработке кривых рассеяния и расчете функции распределения частиц по размерам предполагалось, что частицы обладают сферическим форм-фактором.



а б

Рис. 1. Гистограмма распределения частиц по размерам (диаметрам) в коллоидной двухкомпонентной системе соединение **I** – хлороформ (1 : 100) (а) и АСМ изображение рельефа поверхности тонкой пленки соединения **I**, нанесенной методом центрифугирования из 0.01% раствора соединения **I** в хлороформе на стеклянную подложку (б)

С целью получения дополнительных сведений о размерах и форме объектов надмолекулярной самоорганизации соединения **I** в хлороформе нами были проведены АСМ исследования топологии поверхности тонких пленок, нанесенных методами центрифугирования и Ленгмюра-Блоджетт из раствора соединения **I** в хлороформе (1:100). Обнаружены микрочастицы правильной палочковидной формы, которые и являются причиной наблюдаемой опалесценции в исследуемой коллоидной системе. По результатам проведенных линейных измерений определен средний размер палочковидных микрообъектов (рис. 1 б).

1 М.А. Жарова, В.В. Быкова, Н.В. Усольцева. *Жидкие кристаллы и их практическое использование,* 2007, **4 (22)**, 75 – 83.

ВЛИЯНИЕ АКТИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОКОМПОЗИТА TiO_2-ППГ АПРОТОННЫМИ ПОЛЯРНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ НА ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Краев А.С., Захаров А.Г., Агафонов А.В., Дышина Г.А.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук; 153045, г. Иваново, Россия, ул. Академическая, д.1, e-mail: gak@isc-rac.ru

Электрореологические суспензии типично состоят из микронных или наноразмерных частиц диспергированных в среде неполярной жидкости. Реологические свойства таких суспензий изменяются быстро и обратимо при наложении внешнего электрического поля. Область применения электрореологических жидкостей очень многообразна: автомобильная промышленность, сейсмическое приборостроение, оптическая полировка и т.д. Целью данного исследования являлась активация гибридного нанокомпозита TiO_2-ППГ полярными молекулами и выявление зависимости величины электрореологического эффекта от типа полярных молекул-активаторов. Золь-гель методом синтезирован композитный наноматериал TiO_2-ППГ, построенный по типу неорганическое ядро - полимерная оболочка. Структура и морфология полученного композита TiO_2-ППГ были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбцией/десорбцией азота, просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазовым анализом. Установлено, что полученный образец имеет аморфную структуру, размер частиц около 250 нм, удельная поверхность 257 $м^2/г$, пористость…..$см^3/г$ и средний размер пор…..нм. Наличие пиков в ИК - спектрах в области 3000 – 2800 $см^{-1}$ относится к симметричным и ассиметричным валентным колебаниям связи С–Н в CH_2 и CH_3 группах. Пики 1380 $см^{-1}$ и 1450 $см^{-1}$ относятся к деформационным колебаниям С-Н связи. Пик 1096 $см^{-1}$ является подтверждением наличия полимерной молекулы полипропиленгликоля в структуре композита и характеризует ассиметричное валентное колебание связи С-О-С и Ti-O-C. Причем, полоса в ИК-спектре при 657 $см^{-1}$ относится к валентному колебанию связи Ti–O–Ti. Для активации поверхности полученного материала были выбраны следующие апротонные растворители: диметилсульфоксид, диметилформамид, ацетонитрил. Молекулы обладают высоким и вместе с тем близкими значениями дипольного момента: ДМСО (3,96 D), ДМФА (3,82 D), ацетонитрил (3,97 D). Содержание растворителя по отношению к нанокомпозиту TiO_2-ППГ составляло 2%. Для электрореологических измерений готовились суспензии

порошков с содержанием в силиконов масле 30%. Результаты исследования показали, что активация поверхности частиц TiO_2-ППГ полярными молекулами привела к увеличению ЭР эффекта по сравнению с неактивированным порошком TiO_2-ППГ. Установлено, что при модификации порошка ацетонитрилом величина предела текучести 30% суспензии достигает 13 кПа при напряженности поля 2 кВ/мм. Обсуждается, возможное влияние различного размера полярных молекул адсорбированных на поверхности частиц TiO_2-ППГ на ЭР эффект.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-03-00639_а

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ГИБРИДНОГО ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА TiO_2-ППГ, АКТИВИРОВАННОГО ПОЛЯРНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Краев А.С., Захаров А.Г., Агафонов А.В., Дышина Г.А.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук; 153045, г. Иваново, Россия, ул. Академическая, д.1, e-mail: gak@isc-rac.ru

В последние несколько лет, для получения высоко активных электрореологических жидкостей (ЭРЖ), синтезируются и изучаются различные системы, включая полупроводниковые полимеры, алюмосиликаты, углеродсодержащие вещества, частицы, построенные по типу ядро - оболочка, нанокомпозиты и т.д. Изучение свойств ЭРЖ является важным и значимым с точки зрения их практического применения в электроуправляемых устройствах, например в амортизаторах, муфтах сцепления, клапанах, тормозах. ЭРЖ представляют собой суспензии поляризуемых частиц в диэлектрических жидкостях, способные изменять свои вязкопластичные свойства при наложении внешних электрических полей, за несколько миллисекунд переходя от состояния текучести к твердому телу. Данное явление представляет собой электрореологический эффект (ЭРЭ). Цель данного исследования заключалась в получении зависимости величины ЭРЭ и диэлектрических характеристик в суспензиях TiO_2-ППГ от типа полярных молекул активаторов, дополнительно вводимых в систему. Источником полярных молекул служили апротонные растворители: диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА) и ацетонитрил. Суспензия для ЭРЖ, содержала в качестве наполнителя 30% порошок нанокомпозита. Для измерения электрореологической активности суспензий на основе полученных материалов использовали установки для измерения влияния постоянного и переменного электрических полей на вязкость дисперсных систем (модифицированные вискозиметры РН-211 Rheotest и Брукфилд RVDV-II). Диэлектрические спектры суспензий полученных материалов в интервале частот от 25 Гц до 10^5 Гц измеряли с помощью RCL - метра Е7-20 при комнатной температуре.

Получены характеристики электрореологического эффекта: напряжения при растяжении-сжатии и при срезе в условиях постоянного и переменного тока. Рассчитаны величины предела текучести при различной напряженности электрического поля. Предел текучести ЭРЖ с различными наполнителями в поле напряженностью 2 кВ/мм изменяется в порядке: TiO_2-ППГ-ацетонитрил > TiO_2-ППГ-ДМСО > TiO_2-ППГ-ДМФА > TiO_2-ППГ соответствующем порядку отношения полярности молекул активаторов к размеру их молекул. Установлено, что суспензии TiO_2-ППГ, TiO_2-ППГ-ДМСО и TiO_2-ППГ-ДМФА не дают релаксационных диэлектрических спектров в диапазоне частот от 25 до 1000000 Гц, а суспензия композита TiO_2-ППГ-ацетонитрил дает релаксационный спектр с максимумом при f=2000 Гц. Значение предела текучести для электрореологической жидкости TiO_2-ППГ-ацетонитрил составляет 13 кПа при напряженности поля 2 кВ/мм, что в 3 раза превышает электрореологический эффект в суспензии немодифицированного диоксида титана. Влияние полярных молекул, адсорбируемых на поверхности нанокомпозита TiO_2-ППГ является главным фактором, как для ЭРЭ так и для диэлектрических свойств.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-03-00639_а

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Воронова М.И., Захаров А.Г.
Институт химии растворов им. Г.А.Крестова Российской академии наук, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045, miv@isc-ras.ru

В последнее время большое внимание уделяется использованию биополимеров в качестве шаблонов или темплатов для контроля зародышеобразования и роста кристаллов неорганических материалов.

В данной работе исследовали процесс кристаллизации ряда неорганических солей ($CuSO_4$, $NiSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, NaCl) из водной дисперсии нанокристаллической целлюлозы (НКЦ). НКЦ была получена методом контролируемого гидролиза серной кислотой. В работе использовали водные дисперсии НКЦ

концентрации 1-10 г/л. В определенном интервале отношений концентраций соли и НКЦ кристаллизация соли протекает с образованием трехмерных объемных дендритов.
Дендриты - это расщепленные скелетные кристаллы, возникающее при ускоренной или стесненной кристаллизации в неравновесных условиях, например в вязкой среде. Это энергетически неустойчивые, с высокой поверхностной энергией образования в результате вершинного и реберного роста кристаллов, идущего при неравномерной диффузии вещества к кристаллу.
Интерес к дендритному росту кристаллов имеет как фундаментальное - изучение кинетики и морфологии неравновесного роста, так и прикладное значение. Последнее определяется, например, в медицине, где форма дендритов некоторых кристаллов используется для диагностических целей.

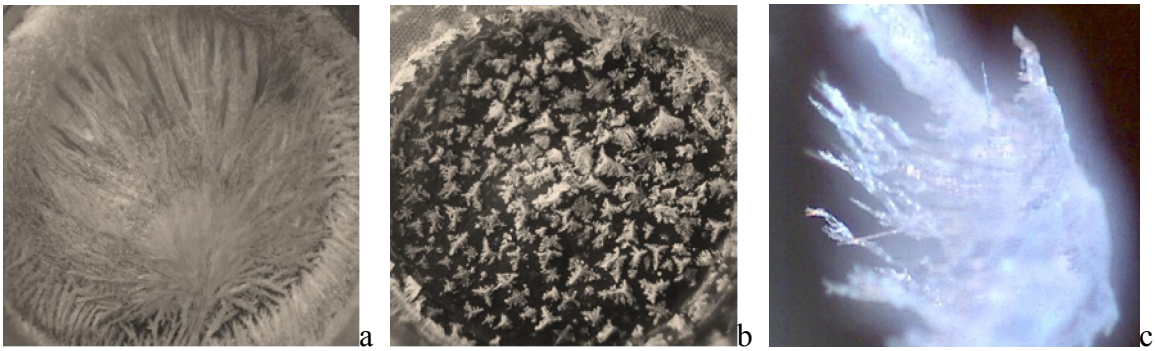

a b c

Рис. Дендрит $Al_2(SO_4)_3$ (а), NaCl (б), NaCl, увеличение х60 (с).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВРЕМЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Шурпо Н.А.[1], Борковский М.Ф.[2], Кухарчик А.А.[1], Лихоманова С.В.[3], Каманина Н.В.[1,2,3]
[1] *ФГУП «НПК «Государственный Оптический Институт им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, Россия*
[2] *Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия*
[3] *Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики,Санкт-Петербург, Россия*
[*] *Corresponding author e-mail: shurpon@mail.ru*

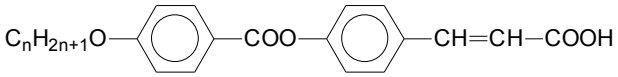
Термотропные жидкокристаллические (ЖК) структуры нашли широкое применение в качестве электрооптической среды в пространственно-временных модуляторах света, аналогах дисплейных элементов и др. В этой связи, исследования, направленные на улучшение динамических свойств жидкокристаллических материалов, являются своевременными и актуальными.
В данной работе исследуются полимер-диспергированные нематические жидкие кристаллы, сенсибилизированные углеродосодержащими нанообъектами - фуллеренами, углеродными нанотрубками (УНТ), шунгитами, а также полупроводниковыми наночастицами – квантовыми точками. Результаты исследований показывают, что наноструктурированная мезофаза обладает временем релаксации оптического отклика (t) равным 0.1÷1.2 мс, что на порядок превышает показатели известных производителей - 5÷8 мс. Предполагается, что комплекс с нанообъектом приводит к увеличенной поляризуемости системы, что вызывает более эффективное ее управление при приложении внешнего электрического или светового воздействия.
Результаты работы не противоречат ранее полученным данным, представленным для ЖК с комплексами на основе пиридина и фуллерена C_{70}, показавшим изменение температур фазового перехода и параметра порядка [1], а также результатам работы [2] по введению квантовых точек *CdSe*(*ZnS*) в классические ЖК-матрицы на основе цианобифенилов. В дополнение к проведенным исследованиям временных параметров наноструктурированной ЖК-мезофазы, начаты и предложены к обсуждению вопросы дихроизма пропускания ЖК с наночастицами в УФ-области спектра.
Работа была выполнена в отделе «Фотофизика сред с нанообъектами» ФГУП «НПК «ГОИ им. С.И. Вавилова» (начальник отдела д.физ.-мат.н. Н.В. Каманина), поддержана граном РФФИ №10-03-00916, ФЦП НТБ программой, проектом «Модулятор с ПЭВ», а также FP7 Program, Marie Curie Action, Project "BIOMOLEC" – европейская программа обмена молодыми кадрами.

1 Н.В. Каманина, А.В. Комолкин, Н.П. Евлампиева, *Письма в ЖТФ*, 2005, **31**, № 11, 65-70.
2 Н.А. Шурпо, М.С. Вакштейн, Н.В. Каманина, *Письма в ЖТФ,* 2010, **36**, № 7, 54-59.

ВЛИЯНИЕ МЕЗОГЕННЫХ 4-(4'-АЛКИЛОКСИБЕНЗОИЛОКСИ) КОРИЧНЫХ КИСЛОТ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Литов К.М., Кувшинова С.А., Новиков И.В., Бурмистров В.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет,
НИИ Макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия, пр. Ф. Энгельса, 7
E-mail: SEVERUS_87@mail.ru

Интерес к системам полимер-каламитный мезоген связан, прежде всего, с молекулярно-анизотропным характером обоих компонентов, приводящим к их интенсивной ориентационной корреляции, усилению межмолекулярных взаимодействий и взаимному влиянию.
Целью настоящей работы явилось изучение влияния малых добавок 4-(4-алкилоксибензоилокси)коричных кислот на некоторые свойства полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и поливинилхлорида (ПВХ).



, где n=6 (Iа), 9 (Iб), 11 (Iв).

Проведено исследование физико-механических свойств пленочных материалов на основе ПЭНП и ПВХ, стабилизированных промышленными добавками и мезогенными соединениями (Iа-в), до и после светотеплового старения в течение 72 часов при 70°С под лампой ДРТ-375 мощностью 375 Вт, определена устойчивость материалов к светотепловому старению. Показано, что исследуемые коричные кислоты являются достаточно эффективными стабилизаторами как для ПЭНП, так и для ПВХ. Об этом свидетельствует сохранение композиционными материалами в результате старения как прочностных, так и эластичных свойств. Следует отметить, что положительный эффект достигается при содержании (Iа-в) в полимерной композиции в 5-10 раз меньшем по сравнению со стандартными стабилизаторами.
Методом ТГА исследовано влияние Iв на термическую устойчивость пленки ПВХ, определены температуры начала разложения, температуры потери 30%, 50%, 70% массы образцов, эффективная энергия активации термодеструкции. Показано, что модификатор Iв способствует увеличению термостабильности ПВХ-пленки и замедлению её термодеструкции по сравнению с промышленным стабилизатором Вигостаб БКЦ.
Учитывая тот факт, что одним из фундаментальных свойств полимера, на которое оказывают влияние низкомолекулярные добавки, является вязкость расплава, были измерены значения показателя текучести расплава (ПТР) ПЭНП. Получены температурные зависимости ПТР ПЭНП, модифицированного промышленными и мезогенными добавками, а также кривые зависимости ПТР от нагрузки.
Измерения краевых углов смачивания водой и глицерином поверхностей образцов пленок ПЭНП показывает, что замена стандартных стабилизаторов на (Iа-в) приводит к улучшению смачивания поверхности ПЭНП до старения водой и ухудшает смачивание глицерином. После старения наблюдалось некоторое увеличение краевых углов смачивания и соответствующее снижение полярного вклада в поверхностную энергию, что свидетельствует об отсутствии значительного окисления поверхности материала в присутствии добавок (Iа-в) в полимерной композиции.
Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №24, Гранта РФФИ 12-03-00370-а.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИИ ПАН ВОЛОКОН В ПРОИЗВОДСТВЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

Тупицына Е.А.[1], Кривцов Д.И.[2], Захарова И.М.[1]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Московский химико-технологический университет им.Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
volokno@isuct.ru

В настоящее время углеродные волокна (УВ) и композиты на их основе находят широкое применение в различных областях: ракето-, авиа-, автомобиле-, судостроение, средства спортинвентаря, специальные изделия (лопасти ветряных электрогенераторов, экраны, поглощающие электромагнитное излучение, фильтры и т.д.). Для получения УВ конструкционного назначения в качестве сырья применяются полиакрилонитрильные (ПАН) волокна.
Цель работы состоит в установлении закономерностей процессов, происходящих при термостабилизации полиакрилонитрильных (ПАН) волокон в производстве углеродного волокнам (УВ), разработке концепции оптимизации процесса.
ПАН волокна, обладая сравнительно небольшой стоимостью и рядом свойств облегчающих переработку их в УВ, в настоящее время являются наиболее предпочтительным прекурсором для производства УВ.

Стадия предокисления представляет собой нагревание волокна в кислородсодержащей среде до температур 230-300^{0}C в течение нескольких часов и имеет важное значение для дальнейшего преобразования ПАН нити в УВ, так как на ней создаются структурные предшественники карбеновых плоскостей и выводится часть химических групп нежелательных в УВ, при этом неизбежно падают физико-механические параметры волокна. При неправильно выбранных параметрах данной стадии возможна полная структурная деградация волокна, причиной которой является химическая деструкция макромолекул. Процесс окисления ПАН волокон достаточно сложен и зависит от условий его нагрева.
В данной работе образцы для исследования процесса окисления отбирались непосредственно на производственной линии окисления. Исследования проводились на исходных ПАН волокнах, а также на образцах волокон, окисленных до различной глубины. Выбор параметров данной стадии проводили следующими методами: элементный анализ, термическое поведение нитей изучали методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), методом ИК-Фурье спектроскопии контролировали преобразование химической структуры образцов при переходе от исходного ПАН к окисленному.
Результаты элементного анализа показали, что исходное ПАН-волокно содержит 66,66 % углерода, 25,77 % азота, 5,60 % водорода, 1,96 % кислорода и 0,01 % серы. Значительных изменений элементного состава в процессе термостабилизации ПАН-волокон до степени 25 %. не происходит**.** Методом ИК-спектроскопии показано наличие в составе волокна –C-H, -C≡N , -C=O, -CO-O-CH_3, -COOH, -COO , -CH_2-, -C-CH_3, -C-CH_3 групп. Полученные ИК-спектры свидетельствуют о протекании определенных структурно-химических превращений: циклизации нитрильных групп, формировании полисопряженных C=C-структур и образовании карбонильных и карбоксильных групп.
Методом ДСК были установлены температуры начала(230^{0}C) и конца(340^{0}C) протекания преобразований ПАН, по площади пика определен тепловой эффект реакции - экзо-эффект. Дальнейшее детальное исследование процесса термостабилизации позволит уточнить и оптимизировать его параметры.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ДИСПЕРГИРОВАННОГО НАНОКОМПОЗИТА ОУН/ПММА НА ПРОТОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Шмуклер Л.Э.[1], Нгуен Ван Тхык[2], Фадеева Ю.А.[1], Сафонова Л.П.[1,2]
[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
les@isc-ras.ru

Однослойные углеродные нанотрубки (ОУН) проявляют уникальные механические, электрические свойства и представляют большой интерес при использовании их в виде нанокомпозитов в различных электронных устройствах и материалах сверхвысокой прочности. Однако диспергирование ОУН в органических растворителях и полимерных матрицах затруднено вследствие их сильной агломероции, происходящей за счет Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. В работе [1] предложена стратегия функционализации нанотрубок методом радикальной полимеризации in-situ метилметакрилата в сольвофобном растворителе. С использованием данного подхода в настоящей работе получены протон-проводящие гелевые электролиты и мембраны на основе полиметилметакрилата (ПММА), допированного растворами ортофосфорной кислоты в диметилформамиде и диметилацетамиде, а также исследовано влияние добавок нанокомпозита ПММА-ОУН на удельную электропроводность полученных систем.
ОУН были синтезированы в Институте проблем химической физики РАН (г. Черноголовка).
Для доказательства осуществления процесса функционализации нанотрубок, проведенного по методике [1], полученный композит был исследован методом флуоресцентной спектроскопии (Спектрофотометр Avantes 2048) в интервале до 1000 нм.
Ионную проводимость гелевых электролитов и разлитых из них мембран определяли методом спектроскопии электрохимического импеданса (Solartron 1260A) в интервале частот от 0,1 Гц до 1 МГц с амплитудой сигнала 10 мВ.
Обнаружено, что в случае присутствия в гелевом электролите функционализированных нанотрубок хорошо проявляется композитный эффект, результатом которого является двукратное снижение сопротивления. Диспергированные в геле наночастицы увеличивают транспорт протонов за счет того, что создают локальные области, в которых облегчен перенос заряда. Следует отметить, что многократное центрифугирование системы не приводит к заметному изменению электропроводности гелевого электролита. Кроме того, полученная прозрачная суспензия остается стабильной во времени.
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 11-03-00311 и 12-03-97534).
1 G. Guo, D. Yang, C. Wang, S. Yang. *Macromolecules*, 2006, **39**, 9035-9040.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НАНО-TiO_2 В СЕРНОКИСЛОТНОЙ СРЕДЕ

Оболенская Л.Н., Савинкина Е.В., Кузьмичёва Г.М.
Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, e-mail: urraa_2@mail.ru

Одним из наиболее перспективных и экологически чистых методов получения наноразмерного TiO_2 является низкотемпературная гидротермальная обработка $TiOSO_4$, в ходе которой практически одновременно происходят процессы гидролиза сульфата титанила и коагуляции продуктов гидролиза. Данные процессы приводят к осаждению TiO_2, причем формированию нанометровых размеров частиц способствует подавление гидролиза и усиление коагуляции.

Цель работы − выявление условий, влияющих на процессы образования и роста частиц TiO_2 на разных этапах гидролиза $TiOSO_4$ и коагуляции продуктов гидролиза.

В качестве исходных объектов использованы золи, которые получали гидролизом $TiOSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$ в течение 45−210 с при 80–90ºС с последующим резким охлаждением реакционной смеси до 0ºС. Через 2–24 ч после получения золей их свойства (размер частиц, интенсивность и положение красного края поглощения в УФ-диапазоне) и процессы (гидролиз и коагуляцию), протекающие в них при введении различных реагентов, изучали при комнатной температуре. Для изучения процесса гидролиза в золи вводили Y_2O_3, $BaCO_3$ или Na_2CO_3 для нейтрализации либо H_2O для разбавления, а процесса коагуляции - KNO_3, $CsNO_3$, KCl или $AlCl_3$.

Осаждение в результате усиления гидролиза при нейтрализации золя твёрдым Na_2CO_3 протекает в ~20 раз быстрее, чем при введении его же в виде раствора. При нейтрализации золя твёрдыми Y_2O_3 или $BaCO_3$ в первые 10−40 мин после их введения в УФ-спектре исследуемой жидкости наблюдаются крайне узкие полосы поглощения, обусловленные, вероятно, рассеянием света увеличивающимися частицами дисперсной фазы. По положению данных полос был рассчитан средний размер частиц (~25 нм при введении Y_2O_3 и ~30 нм при введении $BaCO_3$).

Порог коагуляции исследуемых золей сильнее всего уменьшается при замене KNO_3 (1,9 моль/л) на $CsNO_3$ (0,3 моль/л); при замене его же на KCl (1,12 моль/л) и KCl на $AlCl_3$ (0,2 моль/л) уменьшение порога коагуляции выражено слабее. Зависимость порога коагуляции исследуемых золей от массового содержания в них TiO_2 имеет максимум при TiO_2, равном 3%. Повышение порога коагуляции золей при предварительном введении в них H_2O_2 происходит за счёт образования хелатных комплексов Ti(IV) на поверхности частиц TiO_2, что подтверждается уменьшением интенсивности полос поглощения, соответствующих колебаниям связей Ti−O−H и O−H в ИК-спектрах плёнок, полученных осаждением золей на полиэтилен.

Избирательным торможением только процесса гидролиза (введением HCl) либо только процесса коагуляции (введением H_2O_2) показано, что в первые 85 с нагрева основным процессом, способствующим осаждению титансодержащих частиц, является гидролиз, а при нагреве в течение 90 с и более – коагуляция продуктов гидролиза.

При мере увеличения продолжительности гидролиза от 45 до 150 с усиливается поглощение, обусловленное электронным переходом из валентной зоны в зону проводимости. Этот переход обеспечивает фотокаталитическую активность наноразмерного TiO_2 как в виде золей, так и в твёрдом виде, причем фотокаталитическая активность плёнок, осаждённых из соответствующих золей на стекло и субмикронные сферы Y_2O_3, увеличивается.

РАССЕИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ХРОМИРОВАНИЯ

Заремба Д.В., Колесников А.А.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
ndz@list.ru

Несмотря на превосходные функциональные и декоративные качества хромовых покрытий и отлаженное за полтора столетия применение электрохимического метода хромато-сернокислого хромирования в промышленности, этот процесс остается весьма несовершенным. Причём главным недостатком этой технологии является низкая эффективность использования электроэнергии. Обычно лишь 12 – 13% катодного электричества расходуется на образование хромового осадка, а остальная часть идёт на восстановление водорода. Вторым серьезным недостатком является исключительная неравномерность распределения металла на поверхности деталей, обусловленная самой низкой рассеивающей

способностью из всех существующих сегодня гальваностегийных технологий нанесения электродных покрытий. Электрохимики приписывают этот недостаток самому хромовокислому электролиту, что не удивительно, если рассматривать, водород и кислород, образующиеся в процессе хромирования, только как вещественные побочные продукты электролиза. А ведь это – газовые пузыри, производящие интенсивную конвекцию и выравнивание концентраций приэлектродных ионов и кластеров, что делает электрический ток в межэлектродном зазоре значительно большим тока на противоположной стороне электродов, где в относительном покое нарастает диффузионное напряжение токов, ограниченных пространственными зарядами. Во-первых, межэлектродное активное сопротивление «внутреннего» межэлектродного пространства, насыщенного газовыми пузырями, примерно равно сопротивлению внешнего (по отношению к межэлектродному зазору) раствора, образующего сплошную жидкую среду. Межэлектродная разность кулоновских потенциалов задается только источником питания гальванической ванны, и поэтому внутренний ток оказывается значительно больше внешнего. Эффект усиливается положительной обратной связью (ПОС): меньше ток – меньше газовыделение – меньше конвекция – больше зарядовое торможение окислительно-восстановительных процессов – меньше ток – и т.д. А в условиях малых токов невозможно преодоление термодинамического барьера начала восстановления хромового ангидрида до металла. Рассеиваемая тепловая мощность электротока, которая в межэлектродной зоне интенсивной конвекции достигает нескольких киловатт на квадратный дециметр, ещё более понижает электросопротивление среды, усиливая тем самым отмеченный здесь эффект ПОС и буквально создавая режим короткого замыкания.
Так что традиционное объяснение низкой рассеивающей способности при хромировании топографией «силовых линий электрического поля» – мягко говоря – сомнительно, так как в проводнике (даже второго рода, которым является водный раствор хромового ангидрида) электростатического поля в макромасштабе практически нет. И если нет конвекции, то процессы переноса определяются микроскопическими нарушениями электрического равновесия компонентов среды и диффузией нейтральных частиц вследствие нарушения баланса их концентраций. Потому нельзя приписывать низкую рассеивающую способность хромовокислому электролиту, а не сущности и интенсивности технологического процесса, что следует учитывать при разработке новых и совершенствовании уже апробированных электрохимических технологий [1].

1. Д.В. Зарембо. *Автореф. дис. канд. хим. наук* / СПбГТИ(ТУ), СПб, 2011, 20 с.

КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $(2–X)MgO·XZnO·2Al_2O_3·5SiO_2$ (X = 0–2)

Салычиц О.И., Орехова С.Е.
Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь
oliSa_@list.ru

Керамический материал магниевый алюмосиликат (кордиерит) $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$, обладающий термостойкостью и электроизоляционными свойствами, широко используется в промышленности как материал для футеровки индукционных печей и изготовления термостойких деталей печей сопротивления. Однако повышенная пористость, невысокие механическая прочность и плотность кордиеритовой керамики в сочетании с высокой энергоемкостью производства приводят к ограничению ее применения. С целью улучшения свойств и снижения энергоемкости производства кордиерита проведено модифицирование магнийалюмосиликатной системы $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ оксидами металлов различной природы [1, 2]. Установлена целесообразность применения оксидов ZnO, MnO и FeO в качестве модифицирующих добавок для получения термостойких электроизоляционных керамических материалов. Оптимальным набором свойств для целевого использования в качестве термостойкой электроизоляционной керамики в сравнении со всеми синтезированными и изученными материалами обладают материалы, полученные на основе системы, модифицированной оксидом цинка $(2–X)MgO·XZnO·2Al_2O_3·5SiO_2$ (X = 0–2).
Цель работы – комплексное исследование и изучение кинетики процессов фазообразования в системе $(2–X)MgO·XZnO·2Al_2O_3·5SiO_2$, а также исследование влияния состава компонентов, предварительной механической и термической обработки реакционных смесей $(2–X)MgO·XZnO·2Al_2O_3·5SiO_2$ на кинетические характеристики процессов фазообразования.
Качественный фазовый состав материалов, полученных при обжиге исследуемых реакционных смесей, характеризуется присутствием силикатов цинка, твердых растворов алюминатов $Mg_{1-x}Zn_xAl_2O_4$ ($0{,}25 < x < 0{,}75$) и магниевого алюмосиликата $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ низкотемпературной модификации. Экспериментально установлено адекватное соответствие закономерностей протекания процессов фазообразования кинетическим моделям диффузионного взаимодействия анти-Гинстлинга-Броунштейна для процессов фазообразования $Mg_{1-x}Zn_xAl_2O_4$ и $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ в реакционных смесях

$(2–X)MgO·XZnO·2Al_2O_3·5SiO_2$ и Гинстлинга-Броунштейна для процессов фазообразования $ZnAl_2O_4$ в реакционной смеси $2ZnO·2Al_2O_3·5SiO_2$ (X = 2) [1, 2]. Установлено, что замена оксида цинка на его гидроксокарбонат в составе исходной реакционной смеси за счет увеличения реакционной способности ZnO в момент выделения из $(ZnOH)_2CO_3$ приводит к увеличению скорости и уменьшению энергии активации процесса образования $ZnAl_2O_4$ на 16% в интервале температур синтеза 1100–1200°C. Предварительная термическая и механическая обработка реакционных смесей способствует повышению степени превращения в ходе процессов фазообразования цинковой шпинели $ZnAl_2O_4$ на 30–60 % при выдержке в течение от 0,5 до 1 часа при 1000–1050°C.

1. O.I. Salychits, S.E. Orehova. *Inorg. materials*, 2011, **47**, 899-905.
2. О.И. Салычиц, С.Е. Орехова. *Ж. общ. химии*, 2011, **81**, 711-718.

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ТРУБЧАТЫХ УЛЬТРАФИЛЬТРОВ

Абдуллин И.Ш., Ибрагимов Р.Г., Парошин В.В.
Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Российская Федерация, Республика Татарстан, 420015, Казань, ул.К.Маркса, 68,
dulchi_vlad@mail.ru

Широкое применение трубчатых ультрафильтров в самых различных сферах производства совершенно не означает, что все проблемы в технологии изготовления трубчатых ультрафильтров уже решены.
Приоритетным направлением развития технологии является разработка новых трубчатых ультрафильтров химически стойких к органическим растворителям, парафиновым и ароматическим углеводородам, обладающих термостойкостью и высокой степенью разделения.
Существуют определенные недостатки современных трубчатых ультрафильтров. Адгезионная прочность каркаса и полимерной мембраны, расположенной внутри недостаточна для проведения эффективного мембранного разделения. Во время эксплуатации при определенных технологических условиях мембрана отслаивается от каркаса и происходит разрушение ультрафильтра. Повышенная усадка дренажного каркаса и низкая механическая прочность усложняют технологию изготовления качественного трубчатого ультрафильтра.
Целью работы является модернизация технологии изготовления трубчатых ультрафильтров БТУ-0,5/2 за счет применения высокочастотной емкостной плазмы пониженного давления (ВЧЕ-плазмы), как на стадии изготовления дренажного каркаса, так и при обработке готового изделия - трубчатого ультрафильтра.
Для обработки трубчатых мембран ВЧЕ-плазмой изготовлена экспериментальная установка (Патент № 112577 от 23.06.2011), которая позволяет обработать ультрафильтр в цилиндрическом плазмотроне (рис. 1) в устойчивом однородном разряде, заполняющем весь объем.

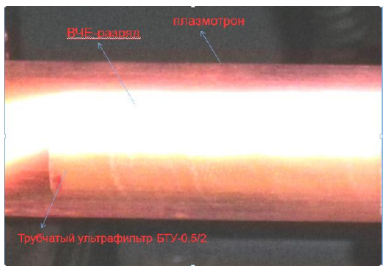


Рис. 1- Обработка ВЧЕ-плазмой трубчатого ультрафильтра.

ВЧЕ-плазма пониженного давления при воздействии на трубчатые ультрафильтры приводит к следующим процессам: травление – удаление полимерного слоя заданной толщины; осаждение на поверхности слоя с заданными свойствами (плазменная полимеризация); изменение состава функциональных групп и структуры поверхности для придания им желаемых свойств. Химические изменения в поверхностном слое приводит к изменению смачиваемости, капиллярности, маслоустойчивости, адгезионных свойств и др. Все это доказывает об универсальности метода ВЧЕ-плазменной обработки трубчатых ультрафильтров, которая позволяет повысить их эксплуатационные и технологические характеристики.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БИОДЕГРАДИРУЕМОГО ПОЛИМЕРА ПОЛИ- 3-ГИДРОКСИБУТИРАТА В СМЕСЯХ С СИНТЕТИЧЕСКИМИ И ПРИРОДНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Шибряева Л.С., Тертышная Ю.В., Варакин И.С., Попов А.А.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт биохимической физикиим. Эмануэля Н.М. РАН, Москва, Россия, ул. Косыгина,4
E-mail: shibr@pochtamt.ru (Шибряева Л.С.)

В настоящее время большое внимание исследователей привлекают композиционные материалы на основе смесей био- и синтетических полимеров. Предполагают, что такие композиции будут обладать способностью к биодеградации под воздействием разных микроорганизмов и сред. Это крайне важно для решения проблемы утилизации отходов полимерной промышленности, а также для создания материалов медицинского назначения.

Смеси на основе ПГБ представляют собой несовместимые или частично совместимые, следовательно, гетерогенные и гетерофазные системы. В зависимости от природы второго компонента смеси с ПГБ могут образовывать дисперсную систему, в которой дисперсная фаза распределена в дисперсионной среде в виде коллоидных частиц, либо структуру по типу “сетка в сетке”. Тип фазовой структуры определяет закономерности кристаллизации ПГБ, и как следствие свойства смеси. ПГБ – жесткоцепной полимер с низкой скоростью формирования кристаллитов, однако в смеси с другими полимерами закономерности кристаллизации этого полимера изменяются в зависимости от природы и гибкости полимерных цепей второго компонента. Под их влиянием растет подвижность цепей ПГБ.

Следует выделить группу смесей ПГБ с аморфными полимерами, такими как этилен- пропиленовый, этилен-диен-пропиленовый каучуки, которые в зависимости от состава смеси могут формировать межфазный слой. При исследовании теплофизических (плавления и кристаллизации) процессов смесей ПГБ и каучуков с помощью методов ДТА и ДСК было установлено, что при охлаждении расплавленной смеси происходит кристаллизация ПГБ, при этом степень кристалличности смеси быстро уменьшается при увеличении содержания аморфного полимера. Также характерной чертой смесей ПГБ и аморфного каучука является существенное понижение температуры плавления ПГБ вследствие разбавляющего действия аморфного полимера. Понижение $T_{пл}$ сопровождается увеличением $T_{ст}$ смеси при увеличении содержания аморфного компонента. Вследствие этих обстоятельств, происходит сужение интервала $T_{пл}$ - $T_{ст}$, что в свою очередь серьезно кинетически затрудняет процесс кристаллизации. Дополнительной причиной неспособности кристаллизоваться смесей ПГБ с высоким содержанием аморфного компонента является возрастающая изолированность отдельных цепей кристаллизующегося компонента в гомогенной смеси.

При исследовании механических смесей ПГБ и сополимера поли-3-оксибутират - оксивалериата (ПГБ - ОВ), в котором было установлено отсутствие совместимости компонентов и межфазного слоя, методом ДСК было показано, что с увеличением содержания ОВ в макромолекулах сополимера падают температура и теплота плавления сомономера ПГБ. В смесях ПГБ и сополимера ПГБ-ОВ при содержании последнего 30 мас. % в смеси, кристалличность падает на 15%. При этом возрастают температура плавления и теплота кристаллизации компонента ПГБ.

При добавлении зародышеобразователей в смеси с ПГБ, последний образует менее дефектные мелкие сферолиты.

Обнаружено что для ПГБ характерна вторичная кристаллизация.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВЫХ СИСТЕМ AL-3d МЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МЕТОДА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Сурков В.А.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
surkov-v@inbox.ru.

Одним из актуальных направлений повышения эксплуатационных свойств изделий является создание новых композиционных материалов..

Целью настоящей работы является – исследование композиционного порошкового материала Fe:Al=70:30, полученного с использованием метода электрофизической обработки.

Перспективным методом электрофизической обработки композиционных материалов является воздействие высокочастотной (ВЧ) плазмы пониженного давления, которая позволяет варьировать как температуру обработки, так и характеристики ионного потока, поступающего из плазмы на

обрабатываемый материал [1]. В ВЧ-плазме пониженного давления в диапазоне P = 1,33 – 133 Па любое тело, независимо от того, является ли оно проводником, полупроводником или диэлектриком, является дополнительным электродом. В результате чего у его поверхности так же, как и в приэлектродной области ВЧ- емкостного разряда, слой положительного заряда (СПЗ) толщиной ~ 10^{-3} м [2]. Проходя сквозь слой СПЗ и ускоряясь в его электрическом поле, положительные ионы плазмы получают дополнительную энергию до 100 эВ [1,3]. При столкновении с поверхностью металла ионы передают приобретенную кинетическую энергию и потенциальную энергию рекомбинации поверхностным атомам и частично внедряются в поверхностный слой. Если плазмообразующий газ содержит атомы азота, кислорода или углерода, то в результате диффузионного насыщения поверхностного слоя металла этими элементами увеличивается механические и физико-химические свойства обрабатываемого металла.
Исследование воздействия ВЧ-плазмы пониженного давления на композиционный порошковый материал Fe:Al=70:30 проводилось путем его поочередного введения в плазменную струю в стакане из углеволокна и в кварцевой колбе. При этом порошок был дегазирован в вакууме. Схема экспериментальной установки представлена на рис.1

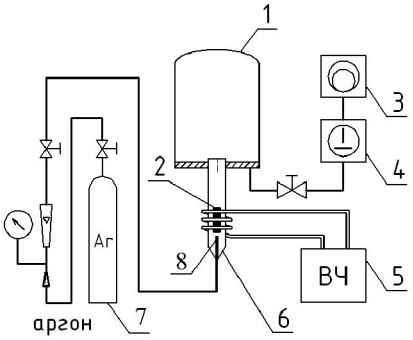


Рис. 1. Схема экспериментальной установки ВЧИ разряда для обработки порошкового материала в «углеволокнистом стаканчике» и «кварцевой колбе»: 1 – вакуумная камера; 2 – углеволокнистый стаканчик с порошком (кварцевая колба); 3 – пластинчато-роторный вакуумный насос; 4 – двухроторный вакуумный насос; 5 – ВЧ генератор; 6 – плазмотрон; 7 – баллон с аргоном; 8 – глухая трубка для установки углеродного стаканчика с боковым отверстием для подачи газа.

На основании проведенных исследований можно утверждать, что при воздействии ВЧ-плазмы пониженного давления на композиционный порошковый материал системы Fe-Al=70:30 твердость, по сравнению с исходным порошком, увеличилась в 2 раза – это позволяет констатировать о целесообразности применении данного метода в машиностроении в частности в порошковой металлургии для повышения механических свойств изделий.

1 Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С. Применение ВЧ плазмы пониженного давления для газонасыщения поверхности металлов. // Вестник Казанского технолог. ун-та. 2003.№ 1. С172-179
2 Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кудинов В.В. Физическая модель взаимодействия высокочастотной плазмы с твердыми телами в динамическом вакууме // Журн. Физ. и хим. обработки материалов.2003.№4 С.45-51.
3 Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кудинов В.В. Математическая модель высокочастотной плазменной обработки материалов в динамическом вакууме // Журн. Физ. и хим. обработки материалов.2003.№6 С.21-27.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ РАЗРЯД, ПОГРУЖЕННЫЙ В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ АНОД

Гайсин А.Ф., Абдуллин И.Ш.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
almaz87@mail.ru

Современная техника требует новых технологий управляемого воздействия на материалы, которое в свою очередь сказывается на экономии энергии, реагентов, сырье, повышении производительности труда и качестве изделий. Поэтому на сегодняшний день имеются не исследованные вопросы о воздействии неравновесной низкотемпературной плазмы на различные материалы. К примеру, низкотемпературной плазмы можно отнести хорошо изученный электрический разряд, возникающий между твердым и электролитическим электродами. Такие разряды применяются для очистки и полировки твердых металлических поверхностей, технологии получения, мелкодисперсных порошков различных металлов, как при атмосферном давлении, так и пониженных давлениях, биологической очистки и т.д.
Целью данной работы является установление характеристик и выявление особенностей физических процессов, протекающих в электрическом разряде между металлическим катодом и электролитическим анодом (проточный и непроточный) при атмосферном и пониженных давлениях и создание на их основе устройств для практического применения в плазменной технике и технологии.

В данной работе приведены результаты экспериментальных исследований электрического разряда с металлическим катодом погруженным в электролитический анод в диапазоне давления $P = 0{,}9 \div 9{,}8 \cdot 10^4$ Па, $U = 200 \div 600$ В, $I = 0{,}25 \div 200$ А для различного состава (растворы NaCl, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 в технической воде) и концентрации электролита (от 0,5% раствора солей в технической воде и до насыщения). В качестве анода использованы образцы из углеродистых и инструментальных сталей, латуни, меди, титана, цинка, алюминия различных геометрических форм и размеров.

На рис. 1*а-з* представлены фотографии электрического разряда при атмосферном давлении в процессе обработки стального катода. Видеосъемка проводилась на видеокамеру SONY HDR-SR72E. Время экспозиции одного кадра составляет $t = 0{,}04$ с. Полное время обработки детали 2 с. После включения источника питания вокруг стального катода образуется парогазовая оболочка. На границе парогазовой оболочки с электролитом наблюдается объемный электрический разряд. Электрический разряд горит между парогазовой оболочкой и стальным катодом. Анализ экспериментальных данных показал, что электрический разряд наблюдается в различных формах рис. 1*б-з*.

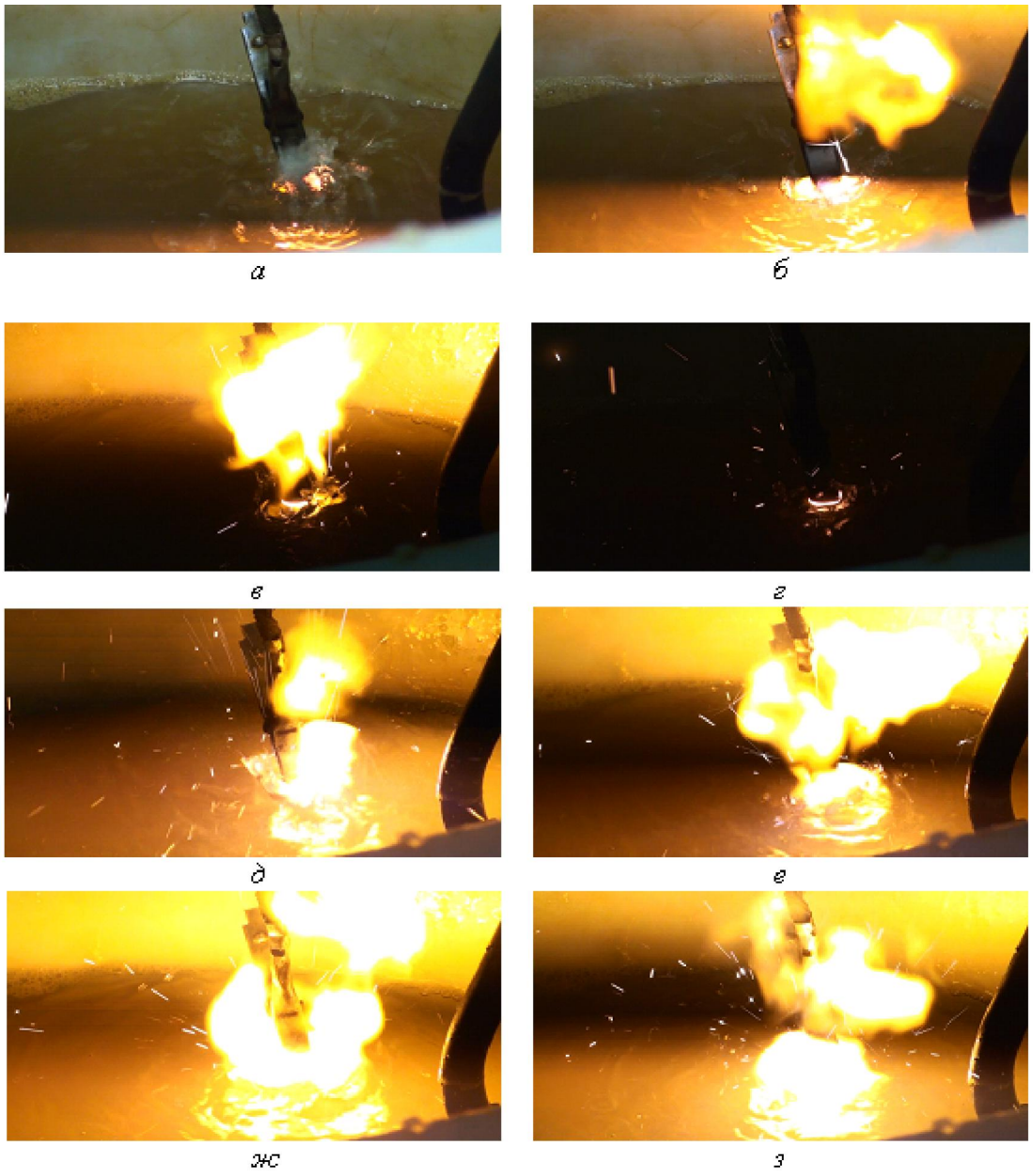


Рис. 1

ПЛАЗМЕННЫЕ КОНДЕНСАТЫ НИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ С УПРОЧНЯЮЩЕЙ НАНОФАЗОЙ

Васильев И.И., Миронов М.М., Абдуллин И.Ш.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
ilham.v@yandex.ru

Металлические нитриды переходных металлов склонны при синтезе образовывать наноразмерные агрегаты с размером 10-100 нм [1]. Синтез в плазменной фазе или при химическом взаимодействии из галогенидов металла проходит при температуре 700-1200 ˚С. Из металлической плазмы образование нитридов происходит в процессе многостадийных процессов, связанных с плазмохимическим взаимодействием и физическим ростом кристаллов
От центра конденсации, заряженного отрицательным потенциалом в неравновесной плазме низкого давления, кристаллы укрупняются, активируются ионной бомбардировкой ионами металлов. Итогом роста является кластерообразование и адгезия при осаждении на подложке.
В нитридах переходных металлов, металлы не обладают характерной валентностью, а образуют металлоподобные структуры с распределенным азотом по кристаллу. Границы гомогенности атомного содержания металла в нитридах, для нитрида титана, например, составляют 27-50 % для нитрида гафния они уже от 42 до 52%. Наноструктурированные конденсаты нитридов получаются при осаждении на поверхности диэлектриков – полимерах, поликорунде смесей нитридов металлов различающихся температурой кипения на 1000-2000 ˚С. Совместная конденсация нитридов титана и гафния приводит к получению слоев повышенной микротвердости. Слои «упрочнены» нанофазой гафния, которые образуются в первую очередь при конденсации в вакууме пара гафния при 5400 ˚С. [2] При конденсации эти кристаллы нанофазы хаотически укладываются на подложке, образуют центры кристаллизации и зарастают нитридной фазой.
Интересно упрочнение нитридной матрицы более твердыми наноразмерными кристаллами иной природы, например, анатазом. [3] Образование анатаза и его кристаллической структуры термодинамически более выгодно, чем нитрида исходя из энтальпии образования. Кроме того, скорость взаимодействия в плазме ионов титана с кислородом в 50 раз выше, чем с азотом. [4] Малая концентрация кислорода в плазме, по сравнению с азотом, при осаждении способствует сохранению структуры октаэдров анатаза. Образовавшийся в плазме анатаз в виде кристалла заряжается отрицательно и обрастает нитридной фазой, образуя кластер с ядром повышенной твердости.

1. Химическая энциклопедия. Нитриды. [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/2905.html
2. Самсонов Г.В., Эпик Л.П. Тугоплавкие покрытия. Изд. 2-е, пер. и доп. М., «Металлургия», 1973, С, 400.
3. И.Голубева, С.Плескова, А.Голубев. Наноструктуры диоксида титана с различной морфологией. Журнал «Наноиндустрия» 2011г. №6
4. Фоминых В. П., Яковлев А. П. Электросварка. Изд. 4-е, перераб. и доп. М., «Высш. школа», 1976. С, 288.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОДИФФУЗНОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ ВЧ-ПЛАЗМЫ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ

Абдуллин И.Ш., Хубатхузин А.А., Шаехов М.Ф., Башкирцев А.А.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, РФ
al_kstu@mail.ru

Задача повышения стойкости режущего инструмента приобретает все большее значение в связи с увеличением механических, тепловых и других видов воздействий на него. Для этого разработано большое количество методов поверхностного упрочнения, основанных на нанесении покрытий или на основе физико-химического модифицирования поверхностного слоя, направленных на повышение твердости и износостойкости. Перспективным методом обработки материалов является воздействие высокочастотной (ВЧ) плазмы пониженного давления, в результате которого происходит ионная имплантация атомов плазмообразующего газа в объем металла глубиной до 100 нм [1]. К преимуществам воздействия высокочастотной плазмы пониженного давления можно отнести: практически неограниченный ресурс работы; простое аппаратурное оформление; малая продолжительность процессов обработки; возможность совмещения нескольких технологических операций; высокая плотность

покрытий, равные плотности исходного материала и др. Использование в качестве рабочего тела различных плазмообразующих газов позволяет обрабатывать детали сложной конфигурации, в т.ч. и внутренние поверхности. При воздействии ВЧ плазмы пониженного давления на металлы и сплавы происходит изменение фазового состава и структуры материала, что приводит к улучшению
В качестве объектов исследования была выбрана партия фрез, изготовленных из быстрорежущей стали Р18. Фреза, введенная в плазму ВЧ разряда, благодаря термической неравновесности плазмы, приобретает отрицательный заряд, микровыступы и кромки микротрещин поверхности становятся концентраторами электрического поля. При этом поверхность фрезы подвергается бомбардировке ионами плазмообразующего газа, и происходит рекомбинация ионов, очистка поверхности от различных загрязнений, распыление и оплавление микровыступов, залечивание микротрещин, что в свою очередь приводит к уменьшению шероховатости поверхности, к изменению состава и структуры приповерхностного слоя, что обеспечивает повышение износостойкости режущих кромок фрез [2].
Исследования износостойкости проводились экспериментальным путем на натурных испытаниях в ОАО «Северо-Западные магистральные нефтепроводы». Они показали, что у всех обработанных фрез увеличился срок службы в интервале от 140 до 230%.

1. Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кашапов Н.Ф. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях. Теория и практика применения. – Казань: Изд-во Казан.ун-та, 2000. – 348с.
2. Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кудинов В.В., Сагбиев И.Р.. Влияние обрабатываемого материала на свойства высокочастотного емкостного разряда пониженного давления. *Материаловедение,* 2007, **11**, 51-55.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ПОРОШКООБРАЗНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СО СТРУКТУРОЙ КОСНАРИТА

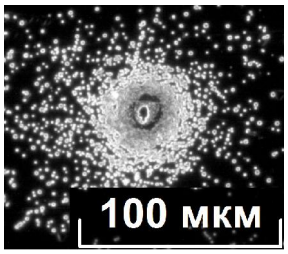
Мартынов К.В., Лапицкая Т.С., Тананаев И.Г.
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
mark0s@mail.ru

Впервые в гидротермальных условиях при умеренной температуре 200°С и давлении насыщенного пара примерно 1.5 МПа синтезированы кристаллические материалы состава $Na_{1+X}Al_XTi(Zr)_{2-X}(PO_4)_3$ соответствующие по структуре минералу коснариту (тригональная сингония, пр. гр. R -3 c, Z=6). До сих пор синтез подобных соединений, к которым относятся NaSICon $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ и NZP $NaZr_2(PO_4)_3$, проводился высокотемпературным (600-1000°С) твердофазным методом.
Прекурсоры для синтеза готовили по золь-гель технологии из исходных реагентов: $NaNO_3$, $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$, $Zr(OH)_4$ и $TiOC_2O_4{\cdot}H_2O$, 70% HNO_3, 85% H_3PO_4, 25% аммиачная вода в несколько стадий: 1) растворение и смешивание с образованием золя, 2) созревание геля при комнатной температуре, 3) высушивание при 120°С с образованием ксерогеля, 4) прокаливание при 300°С для удаления летучих.
Синтез проводили в футерованных фторопластом автоклавах из нержавеющей стали в растворах 1М $NaNO_3$ + 0.1М HNO_3 в изотермических условиях в течение 1 суток. Соотношение твердая фаза : раствор составляло 1 г : 20 мл. После закалки твердую фазу промывали на фильтре дистиллированной водой и сушили при 120°С. Закалочные растворы имели pH близкий к 1. Твердые продукты представляли собой тонкие (n мкм) порошки с частицами неопределенного габитуса.
Структуру и состав твердых продуктов изучали методами рентгеновской дифракции (дифрактометры ДРОН-4, CuKα-излучение, Ni-фильтр (λ=1.5418 Å) и Bruker D8 ADVANCE, $CuK\alpha_1$ излучение (λ=1.5406 Å)) и рентгеноспектрального микроанализа (СЭМ Tescan Vega II XMU с рентгеновским ЭДС INCAx-sight и BSE+SE детекторами). Для индицирования отражений, определения сингонии и расчета п.э.я. использовали программу CRYSFIRE 2004 (TREOR90).
Исходные составы для синтеза имели X=0.5. При высокотемпературном твердофазном синтезе из них получались однофазные продукты того же состава. В продуктах гидротермального синтеза преобладали коснаритовые фазы с несколько меньшим содержанием алюминия и примесь берлинита $AlPO_4$. Это объясняется сокращением пределов замещения четырехвалентных каркасообразующих октаэдрически координированных катионов Ti^{4+} и Zr^{4+} на Al^{3+} в коснарите с понижением температуры. Определены T-X зависимости для коснаритовой ветви сольвуса в системах Na_2O-Al_2O_3-$Ti(Zr)O_2$-P_2O_5.
Параметры кристаллической ячейки гидротермально синтезированного титанового коснарита $Na_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$ (a=8.483Å, c=21.736Å, V=1354.72Å^3) находятся в хорошем соответствии с параметрами коснарита аналогичного состава синтезированного твердофазным методом.
Работа выполнена по ГК № 16.740.11.0538 от 16.05.2011 г.

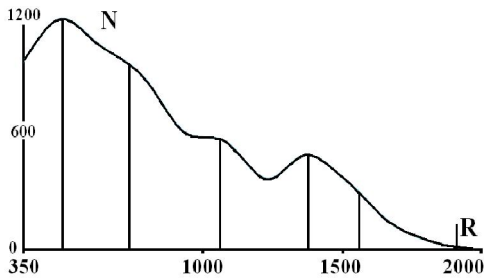
СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФОТОРЕФРАКТИВНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА НИОБАТА ЛИТИЯ

Мануковская Д.В., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Макарова О.В.
Институт химии и технологии редкоземельных элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Кольский научный центр Российской академии наук, Мурманская область, Апатиты, Россия
deenka@yandex.ru.

Монокристаллы ниобата лития (НЛ) состава $LiNbO_3$ являются перспективными в качестве материалов электронной техники, как активно-нелинейные оптические среды, преобразователи частоты, для голографической записи информации. Вследствие широкой области гомогенности на фазовой диаграмме, НЛ сильно неоднороден. Объемная подрешетка дефектов при взаимодействии с лазерным излучением вызывает фоторефрактивный эффект (ФРЭ), проявляющийся в виде фоторефрактивного рассеяния света (ФРРС), трехслойной спекл-структуры, каждый слой которой соответствует виду взаимодействия лазерного излучения и кристалла. Первый, слой соответствует месту прохождения лазерного луча, второй – объему кристалла вокруг первого, в котором рассеянная энергия лазерного луча вызывает постоянное изменение показателя преломления в некоторых статических точках, третий виден как флуктуирующая постоянно меняющаяся картина вокруг второго слоя.



ФРРС исчезает при выключении лазерного луча, но нами было зарегистрировано (см. рис.) выжигание первых двух слоев спекл-структуры (кратер и отдельные точки) на поверхности монокристалла НЛ, легированного Cu [0,57 мас.%], Cd [0,07 мас.%] после воздействия лазерного излучения видимой длины волны (λ=514,5 nm) в течение длительного времени (более 2 часов). Легирование может как подавлять, так и усиливать ФРРС. Введение примесных катионов изменяет упорядоченность катионной подрешетки НЛ. Изучение свойств ФРРС дает представление об изменении в монокристалле при легировании.



Статистическая обработка выжженной в поверхности спекл-структуры дала следующие результаты.

Картина является ярко выраженным фракталом третьего порядка. Кривая зависимости количества точек N от расстояния до центра кратера R имеет 6 максимумов (см.рис.), что говорит о нелинейности взаимодействия лазерного излучения и монокристалла НЛ.

Следовательно, адекватно определить упорядоченность структурных единиц катионной подрешетки можно по фрактальной размерности картины ФРРС.

EVOLUTION OF SUPRAMOLECULAR AND DISSIPATIVE POLYMERIC NANOSTRUCTURES IN SELF-ORGANISING SYSTEMS

Yakunin A.N.
Karpov Institute of Physical Chemistry, Federal State Unitary Enterprise, per. Obukha 3-1/12, str. 6, Moscow, 105064 Russia
e-mail: yakunin@cc.nifhi.ac.ru

Study of supramolecular (bicontinuous) structures of different symmetry and ordering degree in novel polymer-colloid complexes[1], dendrons and dendrimers based on gallic[2] and benzenesulfonic[3] acids is presented by the electron density distribution reconstruction method using SAXS data.

Based on scaling concepts a methodology of research of non-equilibrium polymer systems has been elaborated. Melt-crystallized linear polyethylene of high density is chosen as an example. The transition from the solid isotropic or oriented state to the melt, or from the solid isotropic state to oriented one below a critical degree[4] of polymerization by means of the neck formation occurs at a nonzero external field on the combined line of phase transitions of the first and second order in semicrystalline polymers with flexible chains. The melt is a symmetric phase with a zero parameter of order. The lamellar and fibrillar partially crystalline phases are the phases with own parameters of order which are periodic functions of one co-ordinate, the neck draw ratio being another parameter of order. At the critical polymerization degree all these phases are identical. In frameworks of the fluctuation theory of phase transitions and critical phenomena the quantitative dependence of macroscopic properties on nanostructural parameters in the

polymeric material is revealed. The neck draw ratio and the draw ratio at break are referred to the macroscopic properties, the structure is characterized by the average thickness of amorphous layers. The square of the neck draw ratio is equal to the product of the square of the draw ratio at break and a probability of collision of the chain ends. This probability in its turn is proportional to the average thickness of amorphous layers in isotropic sample. Problems of dynamic scaling and entanglements are considered.

This work is financially supported by RFBR, grants 11-03-00669a.

1. Yakunin A.N. *Cent. Eur. J. Phys.*, 2004, **2**, 535.
2. Chvalun S.N., Shcherbina M.A., Yakunin A.N., Blackwell J., Percec V. *Polymer Science, Ser. A*, 2007, **49**, 158.
3. Bakirov A.V., Yakunin A.N., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Zhu X., Beginn U., Möller M. *Nanotechnologies in Russia,* 2010, **5**, 762.
4. Yakunin A.N. *Polymer Science, Ser. A*, 2012, **54**, 155.

ВЛИЯНИЕ АТЕРМАЛЬНЫХ ЗАРОДЫШЕЙ НА КИНЕТИКУ ЗАРОЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ В НАТРИЕВОКАЛЬЦИЕВОСИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ

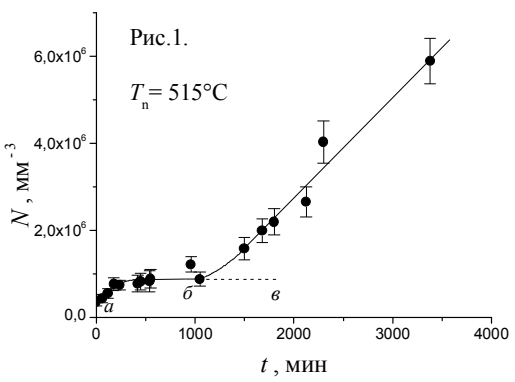
Юрицын Н.С., Бусько Е.Н.
Институт химии силикатов Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия, yuritsyn@mail.ru

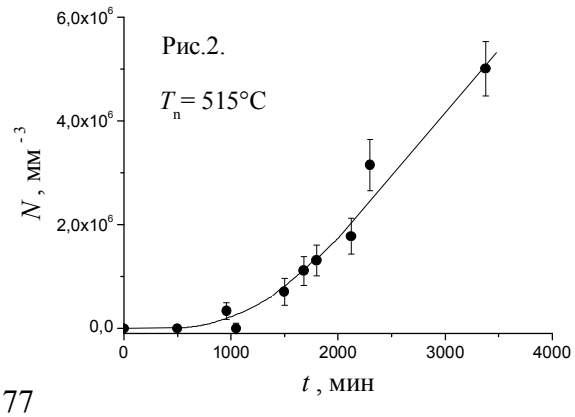
При изучении зарождения кристаллов в стекле состава $22.4Na_2O{\cdot}28.0CaO{\cdot}49.6SiO_2$ (мол.%) методом проявления получен необычный вид кинетической кривой $N(t,T_n)$ числа зародившихся кристаллов твердых растворов на основе $Na_2O{\cdot}2CaO{\cdot}3SiO_2$ для температуры T_n=515°C. Эта температура лежит ниже температуры стеклования T_g=540°C и температуры максимума стационарной скорости зарождения T_{max}=571°C. При t=0 наблюдается большое число кристаллов ($N_{ao} \cong 360000$ мм$^{-3}$) (Рис.1). Далее с ростом времени нуклеационной термообработки (0-1000 мин) наблюдается рост числа кристаллов с тенденцией выхода на постоянное значение N_{as}, примерно равное 880000 мм$^{-3}$. При дальнейшем увеличении времени термообработки (t >1000 мин) вновь начинается рост числа кристаллов с постепенным выходом на участок линейного роста. Полученная нами зависимость $N(t,T_n)$ отличается от обычной наличием дополнительной ступеньки, отмеченной на рис.1 буквами *а-б-в*. Наличие заметного числа кристаллов уже при t=0 позволяет предположить, что появление ступеньки может быть обусловлено атермальными зародышами кристаллов. Атермальными называют зародыши, которые образовались в расплаве стекла при его выработке, до начала плановой нуклеационной термообработки при T_n .

При t=0 после проявления наблюдаются атермальные кристаллы, имеющие в исходном образце размер, превышающий критический размер $r^*(T_d)$ для температуры проявления $T_d > T_n$ (T_d=650°C). При увеличении времени нуклеационной термообработки при T_n атермальные кристаллические зародыши размера меньшего, чем $r^*(T_d)$, постепенно достигают критического размера $r^*(T_d)$. Поэтому наблюдается постепенный рост числа кристаллов за счет атермальных зародышей вплоть до их полного исчерпания при достижении значения N_{as}. Гомогенное зарождение кристаллов начинает заметно проявляться при временах порядка 1000 мин, примерно равных индукционному периоду гомогенного зарождения. Обычного вида зависимость для гомогенного зарождения кристаллов получается после вычитания ступеньки, обусловленной атермальными кристаллами (рис.2).

Появление заметной ступеньки на зависимостях $N(t,T_n)$ можно ожидать в стеклах с высокой максимальной скоростью стационарного зарождения.

Появление заметной ступеньки на зависимостях $N(t,T_n)$ можно ожидать в стеклах с высокой максимальной скоростью стационарного зарождения.





СТРУКТУРА И МУЛЬТИФРАКТАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ КЕРАМИК ФЕРРИТА ВИСМУТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО САМАРИЕМ

Титов С.В., Андрюшин К.П., Алешин В.А., Шилкина Л.А., Шабанов В.М., Титов В.В., Андрюшина И.Н., Резниченко Л.А.
Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, пр. Стачки 194, Ростов-на-Дону, Россия, 344090, titov_s@micom.net.ru

Среди различных сегнетомагнитных соединений феррит висмута — одно из самых привлекательных и перспективных в качестве основы для создания магнитоэлектрических материалов. Это связано с его рекордно высокими температурами электрического и магнитного упорядочения. Феррит висмута, а также ряд твердых растворов на его основе были достаточно глубоко исследованы во второй половине XX века. Однако в 2003 году в пленках $BiFeO_3$ толщиной 50-500нм был открыт гигантский манитоэлектрический эффект (~3В/см·Э) при комнатной температуре, что вызвало новый всплеск интереса к проблеме. Необходимым условием возникновения магнитоэлектрического эффекта в $BiFeO_3$ является разрушение его пространственно-модулированной спиновой структуры, которое может быть достигнуто замещением ионов висмута редкоземельными ионами. Определение мультифрактальных характеристик микроструктуры, изучение корреляций структурных, мультифрактальных и электрофизических параметров в сегнетомагнетиках дает возможность в широком диапазоне масштабных уровней проследить влияние модификаторов на свойства керамических объектов и процессы, происходящие при их получении.

Образцы составов $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ где $0,05 \leq x \leq 0,20$ были получены по обычной керамической технологии путем твердофазного синтеза с последующим спеканием без приложения давления при температурах 900-930°С с изотермическими выдержками от 2 до 3 часов в воздушной атмосфере. Проведено рентгеноструктурное исследование, мультифрактальный анализ предварительно обработанных изображений плоской сетки сечений зеренных границ: по методике МГМОР рассчитаны мультифрактальные спектры $f(\alpha(q))$ и спектры размерностей (энтропий) Реньи D_q в диапазоне степеней от -40 до +40, вычислены мультифрактальные параметры однородности меры носителя f_∞ и упорядоченности Δ_∞. Построены мультфрактальные панорамные диаграммы.

Исследованием установлено, что при $x \leq 0,10$ симметрия твердых растворов ромбоэдрическая, при $x=0,15$ добавляется новая фаза с искажением перовскитовой ячейки, при $x=0,20$ ячейка становится моноклинной. Поведение мультифрактальных параметров подтверждает плавный характер изменения симметрии. Высокие значения размерности D_0 и низкие f_∞ свидетельствуют о высокой концентрации внутренних напряжений во всех твердых растворах. Снижение параметра упорядоченности Δ_∞ в моноклинной области, отражающее уменьшение пространственных корреляций элементов зеренной структуры, по нашему мнению связано с уменьшением объема элементарной ячейки и утолщением межзеренных границ. Это подтверждается на панорамных диаграммах. В области $x>0,10$ с ростом x f_∞ снижается - напряжения в структуре возрастают. Фазовый переход не приводит к их релаксации, что указывает на близость технологического предела при данном способе получения материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Г.К. № 16.513.11.3032.

ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫЕ НИТИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ

Вавилова С.Ю.[1], Савосин И.С [2], Бирюкова М.И.[3]
[1] *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново*
[2] *Ивановский химико-технологический университет*
[3] *ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук*

Наномодифицированные волокна со свойствами, необходимыми потребителю, можно получать, наполняя традиционные волокнообразующие полимеры наноразмерными частицами различных модификаторов.

Для получения полимерных композиционных материалов, отличающихся высокой прочностью, повышенной электропроводностью и антибактериальными свойствами используют порошки металлов, таких как железо, марганец и никель.

В последнее время полипропиленовые нити занимают лидирующую позицию в России среди синтетических нитей, как по производству, так и по потреблению. Это обусловлено невысокой стоимостью сырья, простотой технологических процессов синтеза полимера и формования нитей, высокими потребительскими свойствами готовой нити: низкой удельной плотностью, прочностью, эластичностью, фитильным эффектом. Однако наибольшим спросом у потребителя пользуются текстильные материалы, обладающие комплексом необходимых и уникальных свойств.

Целью данной работы являлось изучение влияния вида и концентрации металла, введенного в расплав полипропилена, на процесс формования и свойства модифицированных полипропиленовых нитей.
В силу химической инертности прочно закрепить какие-либо препараты на поверхности полипропиленовых материалов невозможно. Одним из путей придания новых свойств синтетическим нитям является введение в их объем наночастиц металлов на стадии их формования из расплава, позволяющих увеличить электропроводность материала и его прочность. При этом наполнитель должен соответствовать ряду жестких требований: обладать химической инертностью, не реагировать с расплавом полимера; частицы порошка не должны агрегировать в расплаве полипропилена, не выделять газообразных соединений при температуре формования волокна. Кроме того, частицы металлов не должны превышать диаметра элементарного волокна, чтобы прочностные характеристики нитей не ухудшались. Такими модификаторами могут послужить наноразмерные порошки железа, никеля и марганца.
Полученные в ИМЕТ РАН наноразмерные порошки металлов вводили путем опудривания гранулята полипропилена перед загрузкой в экструдер. За счет вращения шнека мы получали расплав с равномерно распределенными в нем частицами металлов. Из этого расплава формовали комплексные нити. Свежесформованные нити подвергали ориентационному вытягиванию. Определяли физико-механические и электрофизические характеристики модифицированных нитей.
Изучено влияние вида и концентрации металлов на физико-механические и электрофизические свойства комплексных полипропиленовых нитей. Подобраны оптимальные условия формования модифицированных металлами полипропиленовых нитей.

ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫЕ НИТИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ

Вавилова С.Ю.[1], Пророкова Н.П.[1], Савосин И.С [2], Ваганов В.Е.[3]
[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново*
[2]*Ивановский химико-технологический университет*
[3]*Владимирский государственный университет, г. Владимир*

Наномодифицированные волокна со свойствами, необходимыми потребителю, можно получать, наполняя традиционные волокнообразующие полимеры наноразмерными частицами различных модификаторов.
Для получения полимерных композиционных материалов, отличающихся высокой прочностью, используют углеродные нанотрубки (УНТ) или углеродные нановолокна (УНВ).
Полипропиленовые волокнистые материалы в настоящее время являются одними из самых востребованных и популярных. ПП нити широко используются для изготовления технического текстиля, которому необходима высокая прочность или электропроводность, в частности, для получения ковровых изделий, обивочных тканей, спецодежды для электронной промышленности. Задачу придания ПП материалам высокой прочности и повышенной электропроводности решали с помощью иммобилизации в ПП нитях углеродных наноматериалов (УНМ).
Целью настоящей работы являлось изучение влияния вида УНМ на процесс формования и свойства модифицированных УНМ полипропиленовых (ПП) волокнистых материалов.
Известно, что УНМ отличаются очень высокой склонностью к агрегированию. В качестве способа дезагрегации нами было выбрано ультразвуковое диспергирование. Размер агрегатов после воздействия ультразвука мы оценивали при помощи дисперсионного анализа и оптической микроскопии модифицированных УНМ полипропиленовых комплексных нитей. Было установлено, что воздействие ультразвука в течение 6 минут при напряжении 0.44 Вт позволяет уменьшить агрегаты УНМ до размеров, при которых возможно стабильное формование модифицированных нитей из расплава.
УНМ вводили в ПП нити посредством нанесения на суспензии УНМ в полиэтиленгликоле на гранулы изотактического полипропилена перед загрузкой их в экструдер. За счет вращения шнека мы получали расплав, в котором равномерно распределены УНМ. Из этого расплава мы формовали комплексные нити. Контролировали стабильность процесса формования, которая зависела от дисперсности УНМ. Свежесформованные нити подвергали ориентационному вытягиванию. Определяли физико-механические и электрофизические характеристики готовых нитей.
Изучено влияние природы и концентрации углеродных наноматериалов на агрегацию их частиц в расплаве полипропилена, физико-механические и электрофизические свойства комплексных полипропиленовых нитей. Определены оптимальные условия формования модифицированных УНМ полипропиленовых нитей. Установлено, что введение небольшого количества УНТ в ПП нить (0,1%) прочность нитей, а введение УНМ количестве от 0,1 до 2% вызывает снижение поверхностного электрического сопротивления полипропиленовой нити в 1000-1000000 раз.

МОРФОЛОГИЯ ПЛЕНОК ГИДРАТИРОВАННОГО ОКСИДА ЦИНКА, ОСАЖДЕННОГО С ПОМОЩЬЮ СЛАБЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ

Ваганова Ю.В., Миролюбов В.Р., Катышев С.Ф.
ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия, meryl18@mail.ru

Пленки оксида цинка, осажденные на различных подложках, являются перспективными материалами для получения защитных покрытий, а также для формирования диэлектрических и проводящих слоёв, находящих применение в химической, оптической, радиотехнической и электронной промышленности. Существует множество методов получения оксидных пленок. В данной работе был использован метод гомогенного химического осаждения из водных растворов. Для осаждения гидроксида цинка, являющимся прекурсором оксида цинка, были использованы амиды карбоновых кислот.
Процесс осаждения гидроксида цинка сопровождался образованием как осадка в объеме раствора, так и пленки на поверхности подложек.

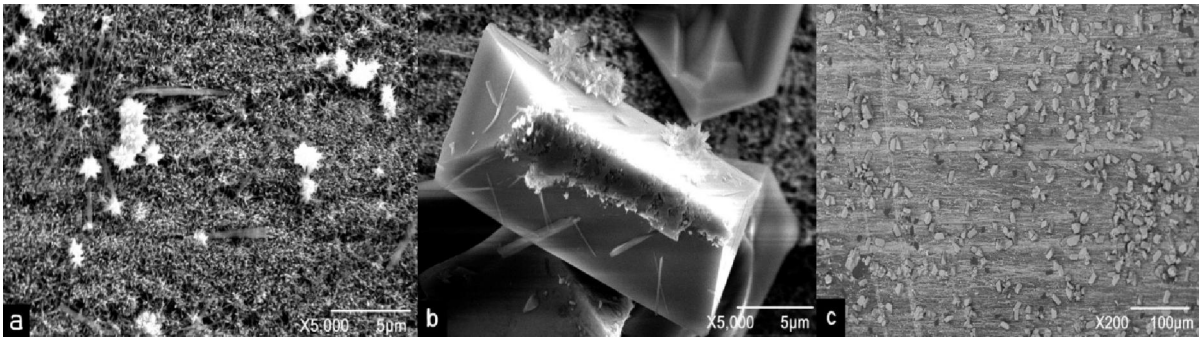


Рис. 1. Электронные микрофотографии пленок гидроксида цинка a) подслой гидроксида цинка; b) кристаллы ZnO; c) общая панорама

На рис.1 (a,b,c) приведены изображения поверхности полученных пленок. Толщина пленки оценивалась по проекции микрорельефа поверхности и менялась от 50 нм до 1000 нм. Нижний слой, контактирующий с подложкой, состоит из множества частиц игольчатой формы, местами собранных в агрегаты - «звездочки», размером около 1,5 мкм, равномерно покрывающих поверхность. Поверх этого слоя образуются крупные, длиной 5-20 мкм, хорошо ограненные призматические частицы. Микроанализ покрытий показал, что нижний слой соответствует составу гидроксида цинка, а крупные кристаллы состоят из чистого оксида цинка. При этом отмечается большое разнообразие различных сростков и двойников кристаллов ZnO. Для структур типа вюрцита процессы двойникования усложняются вследствие проявления таких родственных явлений, как дефекты упаковки и политипизм. В кристаллах типа вюрцита двойники находятся в плоскостях $(1\,1\,\bar{2}\,1),(\bar{1}\,0\,1\,2),(\bar{1}\,0\,1\,3)$. Определенную роль в процессе двойникования играет явление вторичного зародышеобразования, условия для которого обеспечиваются меньшей растворимостью оксида цинка по сравнению с гидроксидом.

ИЗМЕНЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОЛИГОПЕПТИДОВ ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ефимова И.Г.[1], Зиганшин М.А.[1], Горбачук В.В.[1], Чукланов А.П.[2], Зиганшина С.А.[2], Бухараев А.А.[2]
[1] *Химический институт им. А.М. Бутлерова КГУ, г. Казань.*
[2] *Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН, г. Казань.*
iefimova@ksu.ru

Способность молекул олигопептидов к самоорганизации с образованием трубчатых или слоистых наноструктур с различными функциональными особенностями обусловила значительный интерес к ним в последние несколько лет.
В настоящей работе методом атомно-силовой микроскопии на приборе Solver P47 (фирмы НТ-МДТ, Россия) и методом сканирующей электронной микроскопии на приборе EVO 50 исследовалась морфология тонких пленок олигопептидов: L-аланил-L-аланина, L-валил-L-аланина, L-валил-L-валина и L-лейцил-L-лейцил-L-лейцина, - до и после взаимодействия с парáми органических соединений. Рецепторные свойства олигопептидов находящихся в тонких слоях, по отношению к парообразным органическим соединениям исследовались с помощью пьезоэлектрических кварцевых микровесов (QCM). Показано, что в результате сорбции паров некоторых органических соединений олигопептидами

происходит изменение морфологии их пленок (Рис.1.), в результате чего пленка олигопептида теряет рецепторную способность.

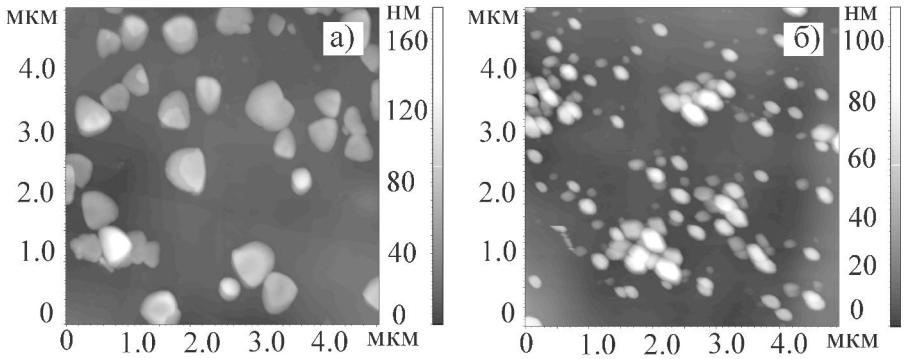


Рис. 1. АСМ изображение тонкой пленки дипептида L-валил-L-валина на поверхности высокоориентированного пиролитического графита (а) до и (б) после взаимодействия с парáми метанола.

Установлено, что трипептид L-лейцил-L-лейцил-L-лейцин формирует пленку неравномерно покрытую микро- и нанокристалликами. Обнаружено, что сорбция паров относительно крупных органических соединений, способных к эффективному связыванию трипептидом, приводит к существенной деформации кристалликов на поверхности тонкой пленки. Были количественно оценены параметры нанообразований, формирующихся на поверхности пленок олигопептидов в результате взаимодействия их с парообразными органическими соединениями.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 12-03-00590-а и Госконтракт с ФАО №П2345.

КОМБИНИРОВАННАЯ МЕХАНОМАГНИТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЖИДКОФАЗНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК В БЕТОНЫ

Базанов А.В., Падохин В.А.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
E-mail: bazanov@hotbox.ru

Для улучшения физико-механических характеристик строительных материалов конструкционного и функционального назначения: бетонов, гипсобетонов, шпатлевочных масс и др. всё более широко используют различные физические и комбинированные методы их активации. Одним из наиболее перспективных методов направленного изменения свойств строительных материалов является предложенная нами их комбинированная механомагнитная активация. При этом механомагнитной активации могут подвергаться отдельные компоненты строительных материалов, функциональные добавки в эти материалы и сами материалы (с различным агрегатным состоянием фаз). Использование механомагнитной активация в технологиях строительных материалов позволяет не только улучшить их структуру и физико-механические свойства, но и создавать принципиально новые наноструктурные материалы, а также энергоресурсосберегающие технологии их получения.

В работе проведено исследование влияния механомагнитной активации водных растворов функциональных добавок $Na_2S_2O_3$, $CaCl_2$ на изменение предела прочности на сжатие мелкозернистого бетона. Влияние добавки и механомагнитной активации воды затворения на физико-механические свойства мелкозернистого бетона определялось для состава марки М 100 с осадкой конуса 2–4 см. Механомагнитная активация растворов добавок проводилась в роторно-импульсном аппарате при фиксированных скорости вращения ротора (4000 об./мин.) и напряжённости магнитного поля 140 мкА/м. Исследование прочностных свойств бетонов осуществляли на образцах в виде балочек размером 40х40х160 мм из мелкозернистого бетона марки М 100. Предел прочности бетона на сжатие достигает наибольшего значения при использовании активированного водного раствора хлорида кальция с концентрацией 0,03 % от массы цемента. Установлено, что прочность образцов бетона на сжатие, приготовленных с использованием активированной функциональной добавки, на 7, 14, 28 сутки твердения, соответственно, в 3,48; 2,96; 2,82 раза выше прочности контрольных образцов. Прочность на сжатие мелкозернистого бетона, затворенного на механомагнитоактивированом растворе тиосульфата натрия на 7, 14 и 28 сут. твердения соответственно в 1,78; 2,05; 2,77 раза выше, по сравнению с контрольными образцами, что свидетельствует о качественных изменениях в структурообразовании бетона. Установлено также, что водопоглощение бетона, приготовленного на механомагнитоактивированном водном растворе тиосульфата натрия или хлорида кальция той же концентрации (0,03 % от массы цемента) снижается на 20–30 %. Снижение водопоглощения объясняется

улучшением структуры мелкозернистого бетона за счет уменьшения среднего размера и количества открытых пор, доступных для воды. На основании анализа проведённых исследований разработана энергоресурсосберегающая механомагнитохимическая технология активации жидкофазных функциональных добавок, предназначенных для получения мелкозернистых бетонов с улучшенными свойствами.

МЕХАНОАКТИВАЦИЯ ВОДНОГО РАСТВОРА НАТРИЕВОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА ПРИ ЗАТВОРЕНИИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Базанов А.В., Падохин В.А.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
bazanov@hotbox.ru

Данная работа посвящена изучению влияния водоцементного отношения, времени механоактивации и концентрации раствора силиката натрия на подвижность цементного теста, а также на водопоглощение, термостойкость и прочность цементного камня (на сжатие и на изгиб).

В качестве исходных материалов использовались портландцемент М500. Для проведения механоактивации использовали оригинальный ударно-импульсный аппарат, ротор которого вращался с заданной постоянной частотой, а время активации варьировалось. Особенность конструкции аппарата состоит в том, что растворная система в нём движется в воздушно- капельном вихревом потоке и периодически подвергается механическому ударно-импульсному воздействию.

При статистической обработке опытных данных применили метод планирования эксперимента. Все опыты проводили в соответствии с трехуровневым планом второго порядка Бокса-Бенкена.

Прирост прочности цементного камня, затворенного на механоактивированном растворе силиката натрия, по отношению к прочности цементного камня контрольных образцов составил 15,5%, 16% и 29% для водоцементных отношений 0,28, 0,315 и 0,35 соответственно.

Применение механоактивированной системы затворения в области низких водоцементных отношений способствовало увеличению термостойкости образцов на 2-3 цикла. Механоактивация водного раствора силиката натрия, используемого для затворения цементного теста, наряду с улучшением прочностных и других физико-механических характеристик цементных композитов привела к снижению удельного расхода воды затворения и к уменьшению содержания в ней Na_2SiO_3.

Известно, что раствор жидкого стекла является коллоидным раствором. При затворении цемента в растворе жидкого стекла создаются условия для образования алюмината натрия и силиката кальция за счет ионного обмена, происходящего на поверхности твердых частиц. Однако через некоторое время, поверхность частицы цементного клинкера насыщается ионами натрия, что замедляет дальнейшую их диффузию внутрь частицы. Во время механоактивации вследствие кавитационных явлений происходит интенсивное диспергирование коллоидных частиц. Уменьшение размеров коллоидных частиц обеспечивает более равномерное распределение их в объеме раствора и лучший контакт с частицами клинкера. Реакции ионного обмена, элементарные процессы при твердении происходят полнее и интенсивнее, а образовавшийся искусственный камень приобретал большую плотность.

Таким образом, применение механоактивации раствора силиката натрия перед затворением портландцемента наряду с уменьшением водопоглощения, способствует увеличению прочности и термостойкости цементного камня. На основании проведённых исследований разработаны энергоресурсосберегающие способы получения композиционных бетонов с улучшенными конструкционными и функциональными свойствами. Предложена технологическая схема получения мелкозернистых бетонов на активированных механическими воздействиями цементных вяжущих.

ВЛИЯНИЕ НЕМЕЗОМОРФНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНИЛБЕНЗОАТА И БЕНЗИЛИДЕНАНИЛИНА

Александрийский В.В.[1,2], Бобрицкая Е.В.[1,2], Новиков И.В.[1], Бурмистров В.А.[1,2]
[1]*НИИ макрогетероциклов Ивановского государственного химико-технологического университета*
[2]*Институт химии растворов РАН им. Г.А.Крестова, Иваново, Россия*
e-mail: NMR@isuct.ru

Исследование физико-химических свойств жидкокристаллических систем, допированных различного рода немезогенами, содержащими в структуре химически активные функциональные группы, представляет практический и теоретический интерес.

Ранее нами было установлено заметное влияние образования супермолекул при самосборке мезогенов и полярных немезоморфных добавок на свойства ЖК [1]. Было показано, что ориентационная корреляция молекул компонентов при образовании Н-комплексов может быть использована как эффективный

инструмент управления свойствами ЖК материалов, например, в случае полярных немезогенов, диэлектрической анизотропией. Наибольший эффект наблюдался для цианпроизводных ЖК, для которых характерно образование продольных Н-комплексов мезоген-немезоген с участием нитрильной группы ЖК [1]. В то же время большое число мезогенных соединений содержит в своей структуре мостиковые группы (COO, CH=N, N=N N(O)=N) способные к образованию водородных связей.
В представляемой работе нами были исследованы мезоморфные, оптические и диэлектрические свойства растворов немезогенов - 4-(6-гидроксигексил)оксибензонитрила, 4-аминобензонитрила, 4-нитроанилина, имидазола, азобензола, 4-гидрокси-4-цианобифенила в нематическом сложном эфире: н-бутил-4(4'-этоксифенилоксикарбонил)-фенилкарбонате и основании Шиффа: 4-гексилоксибензилиден-4-толуидине. Методом поляризационной термомикроскопии получены фазовые диаграммы бинарных систем ЖК-немезоген. Проанализировано влияние немезоморфных компонентов на термостабильность жидкокристаллических композиций. Показано, что добавление ряда полярных добавок сопровождается ростом двулучепреломления и диэлектрической анизотропии мезоморфных композиций. Проведена оценка ассоциативного состояния индивидуального жидкого кристалла и смесей мезоген-немезоген. Установлено влияние водородных связей мезоген-немезоген на свойства бинарных систем. Структура Н-комплексов установлена с использованием спектроскопии ЯМР ^{13}C и подтверждена квантово-химическими расчетами.
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 12-03-00370-а и программы Президиума РАН №24.
2 Александрийский В.В. и др. Жидкие кристаллы и их практическое использование, 2008, вып.2, стр.72; 2009, вып.2, стр.39-44; 2010, вып.1, стр.94-100; 2010, №4, стр.70-76.

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Александрийский В.В.[1,2], Новиков И.В.[1], Бурмистров В.А.[1,2]
[1]*НИИ макрогетероциклов Ивановского государственного химико-технологического университета*
[2]*Институт химии растворов РАН им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия*
e-mail: NMR@isuct.ru

Жидкие кристаллы (ЖК) могут рассматриваться как типичные объекты супрамолекулярной химии. При этом супрамолекулярные мезоморфные системы охватывают практически все типы жидкокристаллических фаз – от низкомолекулярных термотропных и лиотропных, до полимерных ЖК [1]. Чрезвычайно важной, с практической точки зрения, является задача установления закономерностей осуществления водородных связей в устойчивых супрамолекулярных мезофазах, решение которой позволяет сделать целенаправленным дизайн новых мезогенов [2]. Водородная связь среди специфических взаимодействий вызывает особый интерес благодаря ее выдающейся роли в функционировании биомолекул – в стабилизации третичной структуры белков, высокой ферментативной активности протеиназ, трансляции и транскрипции генетического кода и т.д. Это связано с особенным сочетанием свойств Н-связи – высокой прочности, стереоспецифичности и, в то же время, динамичности. Например, природные жидкокристаллические супрамолекулярные образования, такие как бислоевые липидные мембраны, участвующие в строительстве клеток, характеризуются уникальными транспортными и селективными свойствами. Среди синтетических супрамолекулярных ЖК особый интерес представляют бифункциональные мезогены, способные к образованию за счет водородных связей различного рода ассоциатов и обладающие рядом [3].
В докладе представлены результаты исследований физико-химических свойств ЖК смешанных систем на основе нематических мезогенов, содержащих в структуре химически активные и полярные молекулярные группы (OH, CHO, COOH, NH_2, CN). Образование Н-связей с участием ЖК установлено с использованием спектроскопии ЯМР ^{13}C и подтверждено квантово-химическими расчетами.
Показано влияние специфических взаимодействий на основные свойства индивидуальных и смешанных ЖК систем - ориентационную упорядоченность, тип и протяженность мезофазы, параметры нематико-изотропного фазового перехода, молекулярную упаковку и вязкость, а также анизотропные характеристики (диэлектрическую и диамагнитную восприимчивость и двулучепреломление). Установлено конкурирующее воздействие ассоциативных процессов различной природы на свойства мезофазы. *Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 12-03-00370-а и программы Президиума РАН №24.*

1. T.Kato (Ed.) *Liquid Crystalline Functional Assemblies and Their Supramolecular Structures/*Structure and Bonding, Vol. **128**, 2008.
2 Бурмистров В.А. *Известия вузов. Химия и хим.технол.,*2005, **48**,вып.5.,С.54.
3 В.А. Бурмистров и др. *Ж. физ. химии*, 2005, **79**, №9,1709.

ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В ОБЛАСТИ СОСТАВА ГРОССУЛЯРА

Санкова Ю.В., Тарунтаева М.С., Жариков Е.В.
РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Россия, Москва, Миусская пл., д. 9, sankova@rctu.ru

Прозрачная стеклокерамика обладает целым рядом полезных свойств (широкие возможности легирования ионами переходных и редкоземельных элементов, относительная простота в изготовлении оптических сред любой требуемой формы и размеров и т. д.). Интерес, с этой точки зрения, представляет стеклокерамика на основе соединений со структурой граната и, в частности, на основе гроссуляра $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$. Структура граната обладает высокой изоморфной емкостью, что позволяет вводить в нее различные активные примеси, в результате чего искусственные кристаллы гранатов находят широкое применение в лазерной технике и электронике.

В качестве исходных веществ для проведения золь-гель синтеза стеклокерамики состава $3CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}3SiO_2$ были использованы тетраэтоксисилан (ТЭОС) и нитраты кальция и алюминия, а также нитраты неодима и хрома в качестве активаторов. Катализаторами служили азотная кислота и водный раствор аммиака.

В ходе работы с использованием кислотного и щелочного гидролиза были проведены по две серии экспериментов. В первой серии температура гелеобразования составляла 20˚ С, а во второй - 6˚ С. Гель, полученный кислотным гидролизом в первой серии экспериментов, образовался в течение суток. Но, через месяц наблюдалось его обильное растрескивание. Гель, полученный во второй серии, образовался через неделю и оставался монолитным еще в течение месяца. При щелочном гидролизе при низкой температуре гель образовался через месяц, а при комнатной температуре - полученный через неделю гель в результате старения через месяц превратился в порошок.

Все образцы подвергали термообработке при температурах 600˚ С в течение 20 часов и 1000˚ С в течение 1 часа.

РФА выявил следующие закономерности: при температуре термообработки 600˚ С наблюдается образование гроссуляра, гидрогроссуляра и небольшого количества побочных фаз. При повышении температуры термообработки до 1000˚ С на рентгенограммах присутствуют пики, характерные для гроссуляра.

Все полученные порошки, исследованные с помощью СЭМ, имеют одинаковый состав и представляют собой агрегаты с микронными размерами. В результате гидролиза при пониженной температуре образуются более мелкие частицы, чем при комнатной температуре. Порошки, полученные кислотным гидролизом, имеют меньший размер (порядка 1-15 мкм) по сравнению с порошками, полученными щелочным гидролизом (5-30 мкм).

Обнаружено, что вхождение неодима в решетку гроссуляра не зависит от условий золь-гель синтеза. Хром лучше входит в решетку гроссуляра в случае щелочного гидролиза. При этом, содержание хрома ниже в порошках, гелировавшихся при низкой температуре, независимо от вида гидролиза. Повышение температуры термообработки приводит к увеличению содержания хрома в порошках.

Из порошков, легированных хромом были получены стеклокристаллические материалы разной степени прозрачности.

ЭВОЛЮЦИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ ПРЕКУРСОРОВ, НАНОПОРОШКОВ И КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ $Al_2O_3 – ZrO_2 – CeO_2 – MgO$

Ильичева А.А., Подзорова Л.И., Шворнева Л.И., Аладьев Н.А., Пенькова О.И.
ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
podzorova@pochta.ru

Биоинертная керамика на основе тугоплавких оксидов циркония и алюминия смогла занять достойное место в медицинском материаловедении благодаря достижениям технологии наноматериалов, использующей возможности «мягких» химических методов синтеза прекурсоров, существенным преимуществом которых является возможность количественного введения различных компонентов и гомогенного их распределения, что в особенности важно при малых величинах добавок.

Цель настоящей работы: изучение влияния введения добавки MgO в систему [Ce-TZP] – [Al_2O_3] на фазообразование в процессе термообработки прекурсоров, синтезированных золь-гель методом, и спекания заготовок из соответствующих нанопорошков.

Модифицирование базовых составов системы [Ce-TZP] – [Al_2O_3] проводили ведением 1 мол.% MgO в процессе золь-гель синтеза прекурсоров нанопорошков.

Качественно фазообразование после термообработки во всех образцах происходит по следующей схеме: при 800°С на дифрактограммах фиксируется гало в области основных рефлексов фаз ZrO_2 и Al_2O_3, при 950°С – идентифицируются твердые растворы на основе ZrO_2, имеющие дефектный характер, постепенно совершенствующийся при повышении температуры вплоть до 1300°С, при которой идентифицируются две основные фазы T–ZrO_2 и α – Al_2O_3 (корунд). Величины основных рефлексов α – Al_2O_3 (d~3,48Å) и T–ZrO_2(d~2,98Å) количественно не характеризуют содержание данных фаз, ввиду существенного различия массовых коэффициентов поглощения (μ), имеющих следующие расчетные значения: μ ZrO_2 = 108,9; μ Al_2O_3 = 31,17.

На дифрактограммах, снятых с поверхности композитов, подвергнутых одинаковой механической обработке, идентифицируются три основные кристаллические фазы: T–ZrO_2 ; α – Al_2O_3 и M – ZrO_2. В образцах с модификатором MgO, фаза M – ZrO_2 является преобладающей, а в базовых составах её гораздо меньше, основной фазой остаётся твердый раствор на основе T – ZrO_2. При детальном анализе дифрактограммы образцов модифицированных составов обнаружено соответствие снятых рефлексов M – ZrO_2 с фазой, приведенной в картотеке JCPDS № 88-2393.

Кроме этого, в исследуемых модифицированных составах обнаружены рефлесы, соответствующие гексаалюминату церия ($CeAl_{11}O_{18}$) и тройного соединения, описываемого формулой $MgAl_{11}CeO_{19}$ и параметрами кристаллической ячейки a=5,61 c=21,99, но достоверность идентификации осложняется совпадением и близким расположением основных рефлексов сложнооксидных соединений с рефлексами модификаций ZrO_2 .

В процессе спекания композитов, модифицированных MgO, произошли количественные и качественные изменения фазового состава относительно базового состава.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТИТА НИКЕЛЯ

Морозова Л.В., Панова Т.И., Калинина М.В., Бычкова А.С., Шилова О.А.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН), Санкт-Петербург, Россия
tikhonov_p-a@mail.ru

Современные потребности развития перспективных отраслей техники стимулируют поиск путей создания материалов с улучшенными физико-химическими свойствами. Широко востребованными в керамической группе материалов являются элементы электрохимической энергетики, функциональные электролиты и электроды

В настоящее время большой интерес вызывают исследования, связанные с получением и изучением свойств наноразмерных оксидных материалов, поскольку перспективы их применения обещают существенный прогресс в материаловедении.

Цель данной работы заключалась в разработке технологии синтеза нанопорошка кобальтита никеля ($NiCo_2O_4$) и исследование его физико-химических свойств для получения новой электропроводящей керамики.

Для синтеза кобальтита никеля ($NiCo_2O_4$) был выбран метод совместной кристаллизации растворов азотнокислых солей.

На первом этапе синтеза растворы солей (~0.5М) смешивали с учетом заданного стехиометрического соотношения оксидов ($NiO:Co_2O_3$=1:1), а затем выпаривали на водяной бане в течение 3 ч до образования пересыщенного раствора. По мере протекания процесса выпаривания увеличивается степень пересыщения раствора солей и происходит их переход в лабильное состояние, инициирующее начало процесса кристаллизации: зарождение новой фазы в виде центров кристаллизации, которые постепенно превращаются в мелкие кристаллики, концентрирующиеся на поверхности раствора. Пересыщенный раствор охлаждали при температуре 3-5^{o}С, что способствовало адсорбции кристаллизующегося вещества на поверхности кристаллов, образовавшихся на этапе выпаривания смесей растворов солей. Полученный кристаллогидрат термообрабатывали при температуре 120^{o}С для удаления адсорбционной воды.

Размер частиц кристаллогидрата определяли с помощью седиментационного анализа, который проводили на лазерном анализаторе Horiba LB-55O. Установлено, что в кристаллогидрате частицы распределяются в трех интервалах: 1 – 0.3-1.7 мкм, 2 – 1.7-2.8 мкм и 3 – 2.8-3.3 мкм. На втором этапе синтеза для уменьшения размеров частиц и более однородного распределения их по размерам порошок кристаллогидрата подвергали обработке в ультразвуковой ванне «Сапфир» (рабочая частота 35 кГц) при температуре 20^{o}С. С помощью седиментационного анализа выявлено, что УЗ-обработка способствует значительному уменьшению размеров частиц порошка кристаллогидрата, более однородному их

распределению по размерам – 100-300 нм. По данным ДТА выявлено, что УЗ-обработка также снижает температуру перехода рентгеноаморфная – кристаллическая фаза (530°С→ 480°С).
Результаты РФА подтверждают, что процесс кристаллизации порошка синтезированного кристаллогидрата начинается в интервале температур 450-550°С. Дальнейшее повышение температуры до 700°С приводит к образованию кобальтита никеля ($NiCo_2O_4$) с кубической гранецентрированной структурой. Средний размер кристаллитов данного соединения рассчитан по формуле Шеррера и составляет ~30-35 нм.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ВОЛОКОН ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА

Кийко В.М., Колчин А.А., Милейко С.Т., Новохатская Н.И., Толстун А.Н.
Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка Московской обл., 142432, Россия, kiiko@issp.ac.ru

Показано решение задачи получения монокристаллических волокон иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG'a) методом внутренней кристаллизации [1]. Такие волокна способны сохранять высокие механические характеристики при температурах до 1600 °С и могут служить в качестве армирующей компоненты жаропрочных конструкционных композитных материалов.

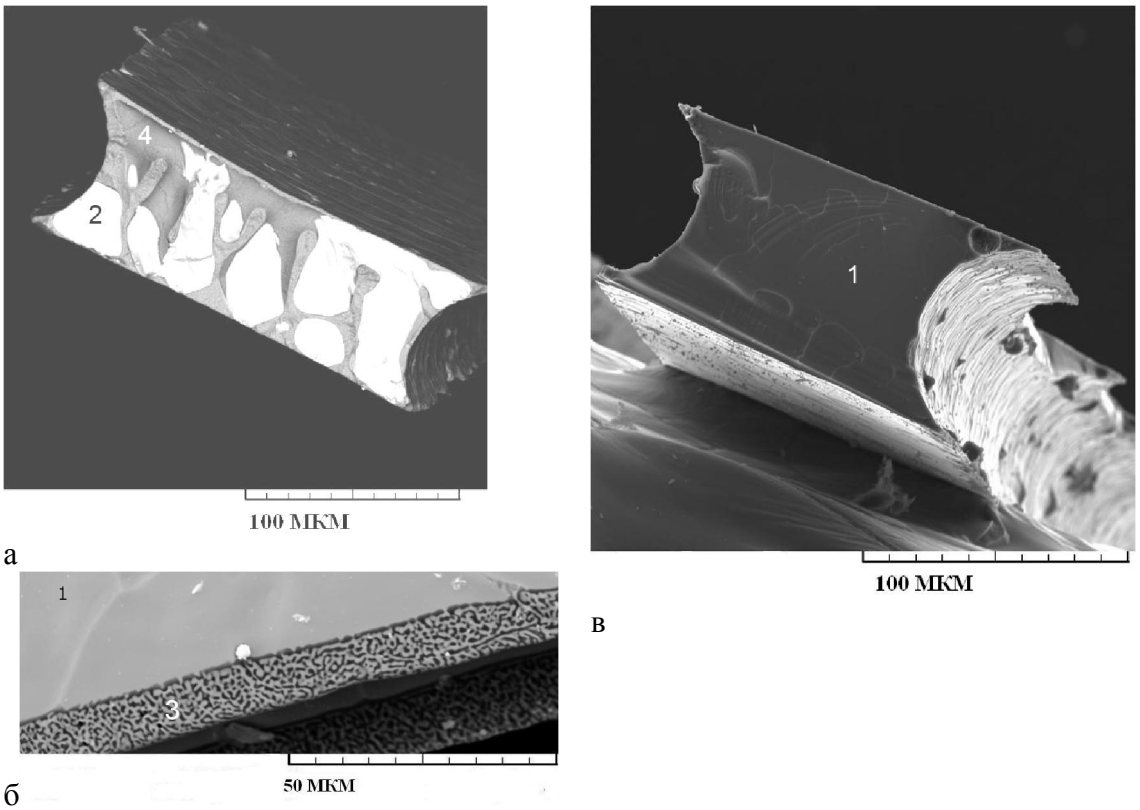


Рис. 1. Волокна в поперечном (а, в) и продольном сечениях (б – кромка волокна): 1 – $Y_3Al_5O_{12}$, 2 - $AlYO_3$, 3 – (Al_2O_3 – $Y_3Al_5O_{12}$) + $AlYO_3$, 4 – эвтектика Al_2O_3 – $Y_3Al_5O_{12}$.

При формировании структуры волокон из расплава, частности, радиальные градиенты температурного поля, определяемого методом получения волокон, могут вызывать перегрев, в том числе локальный, смеси расплава оксидов Al_2O_3 и Y_2O_3, из которого получают волокна, что приводит к образованию структур волокон различного состава (рис. 1 а, б); организация оптимального режима получения позволяет получить однородные монокристаллические YAG-волокна (рис. 1 в).

1. С.Т. Милейко, В.М. Кийко, Н.И. Новохатская, А.Н. Толстун, А.А. Колчин. «Монокристаллические волокна иттрий-алюминиевого граната: микроструктура и прочность при комнатной температуре». Деформ. и разр. материалов, № 5, 2008, с. 2-7.

ЖАРОПРОЧНЫЕ ВОЛОКНА ДЛЯ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭВТЕКТИК ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Кийко В.М., Колчин А.А., Милейко С.Т., Новохатская Н.И.
Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка Московской обл., 142432, Россия,
kiiko@issp.ac.ru

Высокое сопротивление ползучести, прочность, жесткость, трещиностойкость, а также широкий набор физико-химических характеристик делают волокна на основе эвтектик оксида алюминия и оксидов редкоземельных элементов (Re) - $Al_2O_3 – Re_3Al_5O_{12}$ и $Al_2O_3 – ReAlO_3$ - перспективными армирующими компонентами для жаропрочных композитов с металлическими и керамическими матрицами [1]. Применяемый авторами данной работы метод внутренней кристаллизации [2] имеет существенно более высокую производительность и более низкую стоимость волокон в отличие от иных широко применяемых методов и позволяет практически обеспечить получение волокон с необходимыми характеристиками, приемлемой стоимости и в достаточных количествах для их применения в конструкционных материалах.

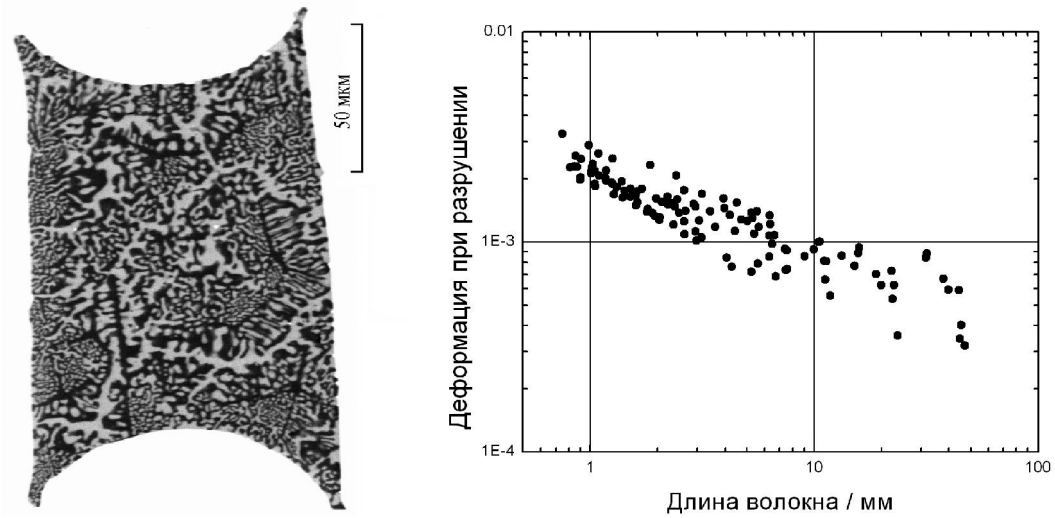


Рис. 1. Волокна $Al_2O_3 – Y_3Al_5O_{12}$: структура единичного волокна в поперечном сечении и зависимость деформации при разрушении от длины партии волокон.

Исследования получаемых волокон показали, в частности, топологическую неоднородность структуры волокон в поперечном сечении, с ростом скорости кристаллизации характерный размер структуры уменьшается, переходя в нанометровый диапазон, а зависимость прочности волокон от скорости кристаллизации имеет максимум. В качестве примера на рис. 1 приведены некоторые характеристики волокон одного из эвтектических составов.

1. В.М. Кийко, А.Н. Толстун, В.Н. Курлов, А.А. Колчин, Н.И. Новохатская, Н.С. Саркисян, М.Ю. Старостин, С.Т. Милейко. Микроструктура и механические свойства эвтектических оксидных волокон, получаемых методом внутренней кристаллизации. Наука производству, 2007, № 6(99), с. 5-14.
2. Милейко С.Т., Казьмин В.И. Получение композитов методом внутренней кристаллизации. Механика композитных материалов. 1991, № 5, с. 898-908.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОГО ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ

Баранчиков А.Е.[1], Садовников А.А.[2], Иванов В.К.[1]
[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
[2]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
a.baranchikov@yandex.ru

Нанокристаллический диоксид титана является полифункциональным материалом, находящим применение в составе УФ-фильтров, самоочищающихся покрытий, фотокатализаторов для очистки сточных вод от органических загрязнений и т.д. Необходимо подчеркнуть, что функциональные свойства

наноматериалов на основе диоксида титана определяются его физико-химическими характеристиками, в том числе фазовым составом, размером частиц, состоянием поверхности. В работе [1] для синтеза нанокристаллического диоксида титана с высокой фотокаталитической активностью было предложено использовать метод гидротермальной обработки растворов сульфата титанила в присутствии азотной кислоты. Имеющиеся на настоящий момент данные (см., например, [2]) свидетельствуют о том, что сульфатогруппы, присутствующие на поверхности фотокатализаторов даже в небольшом количестве, обусловливают значительное (на 20–70%) снижение фотокаталитической активности последних, тогда как для нитратогрупп такого эффекта не наблюдается.

Целью настоящей работы является установление корреляций между морфологическими характеристиками нанокристаллического диоксида титана, получаемого методом высокотемпературного гидролиза сульфата титанила, а также гидротермальной кристаллизации ксерогелей гидратированного диоксида титана в присутствии и в отсутствии азотной кислоты в условиях гидротермально-микроволновой обработки синтеза, и его фотокаталитической активностью.

С увеличением как температуры, так и продолжительности гидротермальной обработки, происходит некоторое увеличение размера частиц (в диапазоне 8–20 нм), и закономерное снижение величины удельной площади поверхности (100–200 $м^2/г$) порошков диоксида титана.

Отметим, что для образцов TiO_2, полученных из растворов, содержащих азотную кислоту, константы скорости реакции фотодеградации красителя кристаллического фиолетового прямо пропорциональны их удельной поверхности и обратно пропорциональны размерам частиц, определенных по формуле Шеррера. Кроме того, для ряда образцов, полученных из растворов $TiOSO_4$ с добавлением и без добавления HNO_3, константы скорости реакции фотодеградации при одинаковом размере частиц различаются более чем вдвое.

Работа выполнена при поддержке РФФИ №10-03-01187.

1. В.К. Иванов, В.Д. Максимов, А.С. Шапорев и др. *Ж. неорган. химии*, 2010, **55**, 184–189.
2. M. Abdullah, G.K.-C. Low, R.W. Matthews *J. Phys. Chem*., 1990, **94**, 6820–1825.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИМОРФНЫХ ФАЗ ИЗ ВОДНО - СОЛЕВОЙ СИСТЕМЫ «НИТРАТ БАРИЯ - НИТРАТ КАЛИЯ»

Рожков А.Ф.[1], Кидяров Б.И.[2]
[1]*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, РФ*
[2]*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, РФ*
a_rozhkov@citydom.ru

Кубические нецентросимметричные (НЦС) кристаллы нитрата бария (точечная группа Т) используются для создания ВКР - лазеров, однако они не дают второй гармоники лазерного излучения. Центросимметричнык (ЦС) ромбические кристаллы нитрата калия (mmm, D_{2h}) являются основной модификацией минерала (селитры), которые используются в качестве удобрения и одного из окислительных компонентов пиротехнических смесей [1]. Тем не менее известны и две другие тригональные модификации селитры, из которых ацентричная фаза со структурой C_{3v} (R3m) устойчива в узком интервале температур 115-123 ^oC [1]. Кристаллы этой модификации являются нелинейно-оптическими и представляют интерес для оптоэлектроники [2]. Поэтому целью данной работы является получение различных фаз в системе «нитрат бария и калия- вода», совершенные кристаллы которых были бы устойчивы при комнатной температуре. До сих пор, вследствие умеренной шириной зоны метастабильности растворов KNO_3 (~ 28 ^oC), вторичной нуклеации, почкования, и включений растворителя совершенные и крупные кристаллы всех модификаций селитры не были получены [2]. Нами показано, что рост совершенных кристаллов из растворов требует прецизионного поддержания и регулирования температуры с точностью 0.01 ÷ 0.001 ^oC, либо введения в раствор дополнительных компонентов, являющихся как правило взаимными солями по отношению к целевой [2]. Эксперименты показали, что даже при медленном охлаждении чистого водного раствора селитры (0.2 ^oC/сутки, терморегулятор Eurotherm), наряду с прозрачными кристаллами образуется до ~ 70 % сростков и частично дефектных кристаллов. Преимущественной формой роста кристаллов являются уплощенные ромбические пластинчатые кристаллы, как вытянутые, так и более изометричные. Очень редко образуются крупные изометричные кристаллы гексагональной формы, всегда имеющие включения растворителя. Показано, что совершенство всех ЦС фаз кристаллов и число кристаллов с гексагональной формой четко возрастает при введении в раствор 0.2 -0.3 % реактива хлорида бария. Однако образование кристаллов ацентричной фазы R3m наблюдается только при введении в раствор незначительной добавки 0.05÷0.2% реактива нитрата бария [2]. Эти НЦС кристаллы в основном имеют удлиненную призматическую форму. Показано, что выращенные НЦС кубические кристаллы нитрата бария

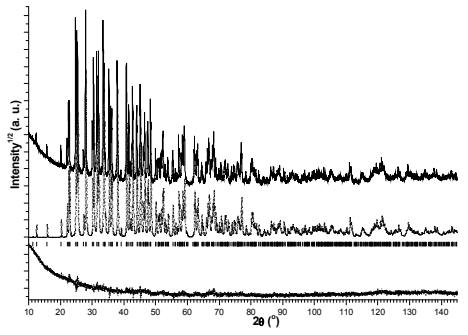
действительно не дают второй гармоники оптического излучения, однако имеется узкая зона концентраций солей, в которой образуются НЦС псевдокубические кристаллы двойной соли нитратов бария и кадия (1:2), способных к генерации второй гармоники лазерного излучения. Таким образом, изучение совместной кристаллизации нитратов щелочных и щелочноземельных нитратов представляет интерес для получения новых ацентричных фаз для нелинейной оптики.

1. N.G Parsonage, L.A.K. Staveley. Disorder in crystals. Oxford: Clarendon Press. 1978.
2. Б.И. Кидяров. *Механизм, кинетика образования и выращивание нелинейных кристаллов для оптоэлектроники* / Автореферат диссертации на соискание ученой степени д.ф.-м.н. Новосибирск. 2011. 40 с.

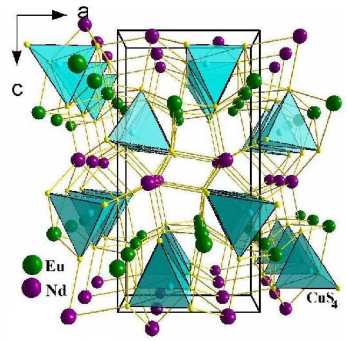
ПОЛИМОРФНЫЕ МОДИФИКАЦИИ СОЕДИНЕНИЯ $EuNdCuS_3$

Русейкина А.В.[1], Соловьев Л.А.[2]
[1]*Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия*
[2]*Институт химии и химической технологии, Красноярск, Россия*
adeschina@mail.ru

В настоящее время в России и за рубежом (Япония, Франция, США, Украина, Польша) получают соединения типа $ALnCuS_3$ (A = Eu, Sr, Ba, Pb), находящие применение в качестве оптоэлектронных, полупроводниковых, магнитных, люминофорных материалов. В [1] получена одна кристаллическая модификация соединения $EuNdCuS_3$, ромбической сингонии структурного типа (СТ) $BaLaCuS_3$ с параметрами э.я.: a = 11.0438(2); b = 4.0660(1); c = 11.4149(4) Å. Проба образца отожжена при 970 К. Согласно теоретическим представлениям, соединения с неодимом, который располагается в наиболее активной области кристаллохимической нестабильности, должны проявлять «готовность» к смене структуры при изменении температуры и иметь большее число полиморфных форм.
Обнаружена высокотемпературная полиморфная модификация соединения $EuNdCuS_3$ ромбической сингонии, СТ Ba_2MnS_3 с параметрами э.я.: a = 8.0650(1); b = 4.02077(8); c = 15.7932(2) Å; V = 512.13(2) $Å^3$; Z = 4; $d_{выч}$= 5.913 г/см^3; $0 \le h \le 9$, $0 \le k \le 4$, $0 \le l \le 19$ (рис.). Проба образца отожжена при 1170 К в течение 1440 ч. Для соединения характерно слоисто-блочное строение. Искаженные тетраэдры CuS_4, сочлененные вершинными атомами, образуют непрерывные цепочки вдоль оси b. Ионы Eu^{2+} и Ln^{3+} расположены между цепочками CuS_4 и занимают две независимые кристаллографические позиции. Все лантаниды координированы семью атомами серы.



А



Б

Рис. А – экспериментальная (сплошная линия), расчетная (пунктир) и разностная (точки) дифрактограммы образца $EuNdCuS_3$ отжиг 1170 К после уточнения структуры методом МПР (R-DDM = 6.62 %, R_F = 3.26 %). Положения пиков основной фазы показаны штрихами. Дифрактометр «PANalytical X'Pert PRO», Cu K_α – излучение. Б – перспективная проекция [010] структуры соединения $EuNdCuS_3$.

Проба образца, отожженного при 770 К в течение 8 мес., согласно РФА и МСА не являлась гомогенной; кроме основной фазы – $EuNdCuS_3$ СТ $BaLaCuS_3$: a =11.0419(8); b = 4.0687(3); c = 11.417(1) Å; V = 512.91(7) $Å^3$; $d_{выч.}$ = 5.904 г/см^3, содержала примеси: EuS, $(Eu,Nd)_3S_4$, а так же 6.8 % третьей модификации $EuNdCuS_3$ с параметрами э.я.: a = 10.423(8); b = 3.973(2); c = 12.888(7) Å; V = 533.7(6) $Å^3$. Значения которых сходны с параметрами характерными для СТ Eu_2CuS_3. Возможно, при более низкой температуре отжига для соединения $EuNdCuS_3$ будет характерна третья полиморфная модификация со СТ Eu_2CuS_3.

.

1. А.В. Русейкина, Л.А. Соловьев, О.В. Андреев. *Ж. неорган. химии*, 2012, 57, 86-90.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ PbTe-CdTe

Шаров М.К.
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
sharov-mk@mail.ru

Твердые растворы на основе PbTe используются в качестве термоэлектрических материалов и материалов для ИК-оптоэлектроники. Это заставляет продолжать поиск легирующих примесей, введение которых оптимальным образом изменяет электрофизические свойства материала.
Цель данной работы заключалась в исследовании влияния легирования монокристаллов PbTe кадмием на коэффициент термо-эдс (α_0), концентрацию свободных носителей заряда (n, p) и удельную электропроводность (σ).
Выращивание монокристаллов твердых растворов $(PbTe)_{1-x}(CdTe)_x$ проводилось по методу Бриджмена из шихты, состоящей из предварительно синтезированных кристаллов PbTe и CdTe. В качестве исходных компонентов использовались реактивы корпорации Sigma-Aldrich высокой степени чистоты. После выращивания кристаллов проводился отжиг продолжительностью 12 ч. при температуре 670 ^oC. Для закалки использовалась смесь воды со льдом. Теллурид кадмия обладает значительной растворимостью в PbTe, до 8 моль.% при используемой температуре отжига [1, 2]. Измерения σ и α_0 проводились при комнатной температуре с использованием прижимных контактов.
Исходный материал PbTe имел дырочный тип проводимости, α_0 = 231.0 мкВ/К, При концентрации CdTe около 12 моль.% , происходит инверсия типа проводимости. При дальнейшем увеличении концентрации кадмия, α_0 практически не меняется, оставаясь на значении около -271.6 мкВ/К вплоть до границы растворимости легирующей примеси. Таким образом, кадмий в PbTe проявляет слабое донорное действие.
Расчет концентрации свободных носителей заряда по данным термо-эдс показал, что для исходного PbTe $p = 1.4 \cdot 10^{18}$ $см^{-3}$, а после инверсии типа проводимости, концентрация электронов остается практически постоянной на уровне $n = 9.2 \cdot 10^{17}$ $см^{-3}$.
Удельная электропроводность падает от 240.6 $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ для исходного нелегированного PbTe, до 90.9 $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ на границе растворимости при величине содержании CdTe 8 моль. %. Причем наиболее резкое падение электропроводности наблюдается в интервале составов x = (0 ÷ 0.020) и далее заметно замедляется.
Можно заключить, что в интервале составов x = (0.020 – 0.080) введение CdTe в PbTe позволяет надежно и воспроизводимо получать материал со стабильными электрофизическими характеристиками (σ и α_0), а достаточно высокое значение коэффициента термо-эдс и удельной электропроводности, возможно, позволит использовать данные твердые растворы как термоэлектрический материал.

1. A.J. Rosenberg, R. Grierson, J.C. Woolley, P. Nicolic. // Trans. Met. Soc. AIME, 1964, V. 230, № 2, 342-349.
2. М.К. Шаров // Ж. неорг. химии. 2010, Т. 55, № 7, 1190-1193.

РОЛЬ СВЯЗАННОЙ ВОДЫ В ОБРАЗОВАНИИ БИОНАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Клечковская В.В.[1], Бульенков Н.А.[2], Желиговская Е.А.[2]
[1]*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва, Россия*
[2]*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*
: klechvv@ns.crys.ras.ru

Стремительно растет интерес к проблеме создания костного прекурсора, приближающегося по своим свойствам к живой костной ткани, представляющей собой природный нанокомпозит, в состав которого входят коллагеновые волокна с нанокристаллами фосфата кальция. В настоящей работе в качестве биологически активной матрицы (скаффолда) для формирования композита-прекурсора рассматривается целлюлоза, продуцируемая бактериями Acetobacter xylinum (ЦАХ) (штамм, сохраняемый в СПбГУ [1]), обладающая биосовместимостью и уникальными физико-механическими и сорбционными характеристиками. Представлены результаты структурного моделирования процесса самоорганизации в водной среде композита на основе нанофибрил ЦАХ и гидроксиапатита (ГА) с учетом ранее высказанного предположения о том, что связанная вода играет ключевую роль в самоорганизации биологических и бионеорганических систем [2]. Рассмотрены метрические соотношения между параметрами различных граней ЦАХ и ГА и параметрами кристаллического аппроксиманта структуры

поверхностного слоя воды на границе с газовой фазой [3]. Показано, что в образовании композита ГА/ЦАХ присутствие связанной воды может иметь решающее значение.

1. В.В. Клечковская и др. *Кристаллография*. 2003, **48**. № 5. 813-820.
2. Н.А. Бульенков. *Биофизика,* 2005, **50**. № 5. 934-958.
3. Н.А. Бульенков, Е.А. Желиговская и др. *Кристаллография,* 2011, **56**.№ 2. 319-328.

КЛАСТЕРЫ И МОНОСЛОИ ОКСИДОВ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА В ПОРИСТОМ СТЕКЛЕ

Формус Д.В., Пак В.Н.
Российский государственный педагогический университет им. А.И.Герцена, Санкт-Петербург, Россия
vince5@yandex.ru

Пористые стекла (ПС) предоставляют уникальные возможности получения и исследования веществ в нанометровом диапазоне размеров, поскольку поперечное сечение соединений, вводимых в поровое пространство, регламентируется диаметром пор, уверенно задаваемым в интервале 4-100 нм. Не менее важно, что использование ПС дает возможность надежного определения массы синтезируемых в них веществ, соотнесение которой с удельной поверхностью, объемом порового пространства, результатами электрофизических и спектроскопических измерений - может предоставить основания для суждения о средних размерах, эффективной плотности и способе распределения наночастиц и их ансамблей на кремнеземной поверхности ПС.

В нашей работе установлены особенности формирования оксидных наноструктур никеля(II) и кобальта(II) в ПС, определены характер заполнения поверхности по мере увеличения содержания наносимых компонентов, возможность и условия образования оксидных кластеров, их ансамблей и монослоев, выявлены размерные зависимости электрических и оптических свойств в рядах полученных нанообъектов.

Отработаны условия воспроизводимого синтеза заданных количеств оксидов никеля(II) и кобальта(II) на поверхности сквозных каналов ПС путем введения в них водных растворов прекурсоров - нитратных солей с последующим их обезвоживанием и термическим разложением. Высокие (на уровне 90%) степени заполнения порового пространства ПС электролитом достигаются лишь при использовании способа диффу-зиионной пропитки. Установлена возможность плавного регулирования содержания оксида в ПС путем «пошагового» накопления его массы и изменения концентрации пропиточного раствора.

Определены количественные изменения объемов свободного и занятого внутреннего пространства ПС, плотности, электрической проводимости, эволюции оптических и рентгеноэлектронных спектров наноструктур оксидов, сопровождающие планируемое увеличение их содержания на кремнеземной поверхности.

На основе полученных результатов предложена модель стадийного заполнения поверхности ПС, включающая постепенное формирование на первом этапе монослоя поверхностных силикатов металлов, а в дальнейшем – равномерное наращивание преимущественно двумерной структуры оксидов.

Спектроскопические особенности наноструктур, характер термической активации и отчетливо выраженные скачки электрической проводимости оксидов, обозначающие фазы их роста на кремнеземной поверхности, отражают проявление $3d_{\pi}$-$2p_{\pi}$ сопряжения электронов по связям М-О-М.

Увеличение электрической проводимости и низкие энергии ее термической активации в случае систем CoO/ПС по сравнению с никельоксидными служит основанием для предположения об «интервалентном» механизме переноса электронов по сопряженным М-О-М связям.

Адсорбция воды в порах модифицированных ПС сопровождается существенным ростом проводимости за счет снижения активационных барьеров в среде с высокой диэлектрической проницаемостью.

МОДИФИКАЦИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ЖК-654 4-НИТРОАНИЛИНОМ

Новиков И.В., Кувшинова С.А., Бурмистров В.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет,
НИИ Макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия, пр. Ф. Энгельса, 7

К настоящему времени известно множество разнообразных жидкокристаллических материалов (ЖКМ), которые успешно применяются в различных областях науки и техники. Такие материалы, как правило, представляют собой механическую смесь мезогенов различных классов с различными заместителями. Однако такой подход к созданию ЖКМ себя исчерпал и не способен удовлетворить современным

требованиям, предъявляемым к их характеристикам. Выход из сложившейся ситуации, на наш взгляд, заключается в принципиально ином подходе к улучшению эксплуатационных свойств ЖКМ, основанном на специфических взаимодействиях компонентов материала.

Ранее было показано, что введение в ЖКМ небольших количеств сильнополярных соединений немезогенного характера оказывает заметное воздействие на интервал существования мезофазы, оптическую и диэлектрическую анизотропии, параметр порядка, времена релаксации. Именно эти характеристики определяют практическое применение ЖКМ. В настоящей работе исследовано влияние легирования смеси ЖК-654 добавками 4-нитроанилина. ЖК-654 представляет собой механическую смесь полярных 4-цианофениловых эфиров 4-алкилбензойных кислот и слабополяных 4,4'-алкиоксиазоксибензолов. 4-нитроанилин вводили в ЖКМ в количестве 3%, 5%, 7% по массе.

Для исследуемых систем методами визуальной оптической политермии и поляризационной термомикроскопии измерены температуры фазовых переходов, рассчитаны наклоны их линий. Установлено, что допирование ЖК-654 4-нитроанилином до концентрации 5 вес. % незначительно сказывается на температурном интервале мезофазы.

Методом диэлькометрии получены температурные и концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости, рассчитаны значения её анизотропии. Показано, что повышение диэлектрической анизотропии модифицированного ЖК-654 связано с изменениями, происходящими внутри мезофазы, а именно с уменьшением степени антипараллельной диполь-дипольной ассоциации компонентов ЖК-654 при введении 4-нитроанилина.

Рефрактометрическим методом измерены коэффициенты преломления в нематической и изотропных фазах исследуемых систем, рассчитаны значения двулучепреломления. Показано, что добавление 4-нитроанилина несущественно сказывается на оптических свойствах самой мезофазы.

В целом в работе показано, что легирование ЖКМ полярным немезогеном приводит к улучшению её эксплуатационных характеристик и может быть рекомендовано как перспективный путь создания высокоэффективных ЖКМ для современных электрооптических устройств.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №24, Гранта РФФИ 12-03-00370-а.

ПЛАВЛЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

Голованов Р.Ю., Рожкова О.В., Вялова А.Н., Почивалов К.В., Мизеровский Л.Н.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
pkv@isc-ras.ru

Согласно сформулированным в работе [1] представлениям, частично кристаллический полимер однофазен (метастабильная микрогетерогенная жидкость), внутренне напряжен и находится в состоянии термомеханического равновесия, определяющего соотношение в нем областей (аморфных и кристаллических) с различным уровнем порядка в расположении мономерных звеньев макромолекул. Уровень обратимости такого равновесия зависит от того, в какой мере оно достигалось при каждой температуре в процессе охлаждения расплава полимера до комнатной температуры.

Для подтверждения справедливости этой точки зрения нами были выполнены кинетические эксперименты методом гидростатического взвешивания [2] в условиях ступенчато-изотермического нагревания двух образцов ПЭНП, закристаллизованных различными способами. Первый образец получен прессованием гранул полимера при 160ºС и последующим охлаждением на воздухе со скоростью ~ 2 градуса в минуту. Второй – при ступенчато-изотермическом охлаждении расплава полимера с шагом 5ºС от 120ºС до комнатной температуры и выдержкой при каждой температуре в течение 6 часов.

Основные результаты этих экспериментов можно сформулировать следующим образом.

1. Гидростатическое взвешивание является удобным методом при установлении самого факта протекания структурных превращений в частично кристаллических полимерах с изменением температуры, при оценке длительности достижения в них термомеханического равновесия и при определении истинной температуры полной аморфизации таких полимеров.
2. Нагревание ПЭНП сопровождается процессом дополнительной кристаллизации только в том случае, если в процессе кристаллизации при данной температуре не было достигнуто стационарное состояние, отвечающее термомеханическому равновесию между аморфными и кристаллическими областями полимера.

3. Температура полной аморфизации ПЭНП не зависит от его термической предыстории, тогда как доля кристаллитов, плавящихся при этой температуре, возрастает при переходе от первого ко второму образцу с 18 до 32%.

1. Л.Н. Мизеровский, К.В. Почивалов, В.В. Афанасьева. *Высокомол. соед.,* 2010, **52,** 1715-1728.
2. К.В. Почивалов, О.В. Рожкова, А.Н. Вялова, Р.Ю. Голованов, В.П. Баранников, Л.Н. Мизеровский. *Химические волокна*. 2011, **3,** 28 – 31.

ГИДРОСТАТИЧЕСКОЕ ВЗВЕШИВАНИЕ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ В ИНЕРТНОЙ ЖИДКОСТИ КАК СПОСОБ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ ИХ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Рожкова О.В., Голованов Р.Ю., Лебедева Т.Н., Вялова А.Н., Почивалов К.В., Мизеровский Л.Н.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
pkv@isc-ras.ru

Разработанный ранее [1] метод гидростатического взвешивания был ориентирован на исследование структурных превращений частично кристаллических полимеров, протекающих под действием температуры и термодинамически активных жидкостей при условии, что полимер в ходе всего эксперимента остается в твердом агрегатном состоянии и в нем нет фракций, растворимых в данной жидкости в исследуемом интервале температуры.

Очевидно, что при замене термодинамически активной по отношению к полимеру жидкости на иммерсионную условие нерастворимости будет автоматически выполняться по отношению к фракциям любой молекулярной массы, и, следовательно, появляется возможность измерять вес в жидкости и полимера, находящегося в жидком агрегатном состоянии, то тесть расплава.

Реализуемый при такой замене эксперимент интересен тем, что:

- во-первых, он дает возможность определить истинную температуру полной аморфизации частично кристаллического полимера как точку пересечения температурных зависимостей плотности твердого и жидкого полимера (рис.1);
- во-вторых, из временных зависимостей плотности полимера при фиксированных температурах можно вынести суждение относительно характера и степени протекания структурных преобразований полимерной матрицы, связанных с изменением плотности ее молекулярной упаковки при каждой из этих температур (рис.2).

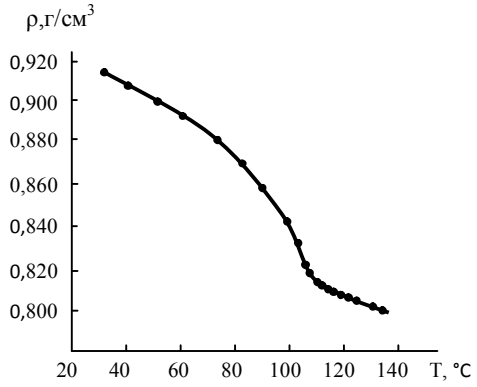


Рис. 1. Зависимость плотности ПЭНП от температуры.

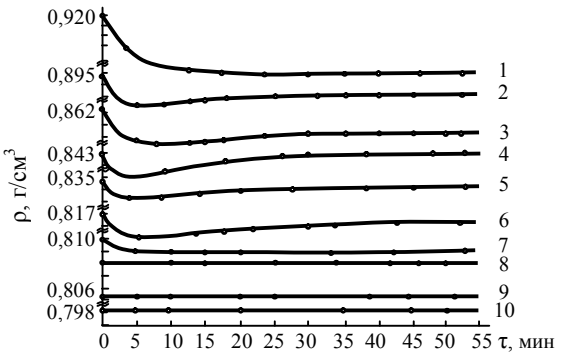


Рис.2. Кинетические кривые изменения плотности ПЭНП (1-17) при температурах 29,3 (1); 58,5 (2); 87,8 (3); 97,5 (4); 102,4 (5); 107,3 (6); 110,2 (7); 111,2 (8);; 117,1 (9) и 131,7 (10) °С.

В докладе обсуждаются детали позволяющей реализовать указанный выше эксперимент методики гидростатического взвешивания и конструктивные особенности установки и системы крепления образца. Приводятся в качестве примера, кинетические кривые изменения плотности ПЭВД при ступенчатом повышении температуры.

1. К.В.Почивалов, Л.Н.Мизеровский, В.В.Афанасьева. *Журнал прикл. химии,* 1999, **72**, Вып.6, 1007–1011.

РАЗРАБОТКА ТЕРМОМОРОЗОСТОЙКОЙ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ИЗДЕЛИЙ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

Неёлова О.В.[1], Дегавцова В.П.[2], Панова Т.А.[2], Чехоев Ф.Х.[2]
[1]*Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова*
[2]*ОАО «Научно-исследовательский институт электронных материалов», Владикавказ, Россия*
o.neelova2011@yandex.ru

Для защиты ряда изделий микро- и наноэлектроники требуется применение термоморозостойких эластомерных покрытий, сочетающих высокую эластичность с высокими прочностными свойствами и твердостью покрытия. Ранее разработанные авторами композиции на основе кремнийорганических и полиамидоимидных смол, (лаки ЭКТ и ПАИ-М) позволяют получать эластичные покрытия с высокой прочностью и необходимой твердостью и высокими электроизоляционными свойствами, работающие в широком диапазоне температур от -65^0С до $+250^0$С. Однако, ряд недостатков (высокая температура полимеризации, составляющая 150-200^{0}С для полиамидоимидного лака ПАИ-М, а также недостаточная твердость покрытия для кремнийорганического лака ЭКТ) не позволяют их использовать в технологии новых изделий электронной техники.

Цель работы – разработка новой кремнийорганической композиции, позволяющей получать термоморозостойкие прочные эластомерные покрытия с повышенной твердостью (0,6 - 1,0 по маятниковому прибору). При этом все защитные и технологические свойства нового материала должны быть не ниже уровня лака ЭКТ.

Проблема повышения твердости покрытий и снижения температуры стеклования отвержденного полимера решалась в следующих направлениях:

- поиск и выбор новых силоксановых блок-сополимеров с повышенными прочностными характеристиками, цепи которых построены из чередующихся линейных $[R_2SiO]_n$ и полициклических $[PhSiO_{3/2}]_m$ олигосилоксановых блоков. Макромолекула сополимера должна содержать группы Si-OH, чтобы обеспечить возможность отверждения полимера с помощью сшивающих агентов;
- проведение модификации композиции на основе лака ЭКТ кремнийорганическими или эпоксикремнийорганическими смолами;
- разработка новых систем отверждения и поиск специальных добавок, способствующих более глубокой степени отверждения покрытия.

В результате проведенных исследований была разработана композиция на основе новых образцов кремнийорганического блок-сополимера «Лестосил СМ», QM-силоксановой смолы, эпоксикремнийорганической смолы СЭДМ-2 и отверждающей системы, содержащей смесь различных силанов, – лак ЭКП, который превосходит лак ЭКТ по механической прочности в 2 раза, сохраняя при этом эластичность, и по твердости в 1,5 раза. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (кривые ТМА) показано, что в отвержденном полимере не наблюдается тепловых эффектов кристаллизации до температуры -75^0С, т. е. до этой температуры полимер находится в высокоэластичном состоянии. Максимальная рабочая температура покрытия составляет $+250^0$С. Однако кривые ТГА показали, что интенсивные потери массы (5%) наблюдаются при температуре $+330^0$С, а для лака ЭКТ – при $+415^0$С. Электроизоляционные, влагозащитные, адгезионные свойства у обоих материалов, а также степень чистоты и коррозионная активность одинаковы.

ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЕДИ НА ПОЛИ- И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДАХ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ

Демеев Б.Б., Нурманова Р.А., Калтаев Н., Наурызбаев М.К.
Центр физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. Аль-Фараби,
г. Алматы,Республика Казахстан, bdemeev123@mail.ru

Путем снятия квазистационарных поляризационных кривых изучен процесс электрокристаллизации меди на поли-и монокристаллических одноименных электродах из растворов 0,5 М $CuSO_4$+1,0 М H_2SO_4 (потенциостат-гальваностат IPC-Pro M). Показано, что при наложении перенапряжения переноса заряда на кристаллизационное перенапряжение, ход поляризационных кривых обладает рядом характерных особенностей. Поскольку в рамках теории замедленного разряда Фрумкина величина коэффициента переноса α=const, то изменение кажущегося коэффициента перехода можно объяснить наложением перенапряжения кристаллизации. При этом, в определенных случаях, т.е. при $\lambda << x_0$, (глубина проникновения адатомов меньше середины расстояния между ступенями роста), т.е. когда процесс электрокристаллизации

лимитируется поверхностной диффузией адатомов, кажущиеся коэффициенты переноса приближаются к предельным величинам $\alpha_к$= 0,25 и $\alpha_а$= 0,75.

Показано, что при постоянных коэффициентах переноса, величина b_k в уравнении Тафеля закономерно изменяется в зависимости от величин кинетических параметров электрокристаллизации**.** Модельными расчетами определены параметры кристаллизационной стадии процесса**:** $\boldsymbol{\theta^1}$,w, $\theta_{ад}$ которые зависят от величины перенапряжения η. Определены кинетические параметры: i_0, α, b_k разряда-ионизации меди на моно- и поликристаллических медных электродах.

Предложен метод определения (при $|-\eta| >> \frac{2{,}3RT}{F}$) средней степени заполнения ($\theta_{ад}$) поверхности электрода адатомами, которая соответствует $C_{ад}(x=x_0)/G$, при заданных величинах перенапряжения. Показана возможность расчета величины θ_{ad} для случая электроосаждения меди в присутствии ПАВ. Из опытных поляризационных кривых определены средние степени заполнения поверхности ПК и МК электродов адатомами в присутствии и в отсутствие ПАВ. Степень заполнения поверхности МК {100} электрода адатомами выше, чем ПК электрода. Величина $\theta_{ад}$ в присутствии ПАВ также выше, чем в их отсутствие, что объяснимо, т.к. молекулы органического вещества, блокируя поверхность электрода уменьшают величину λ_0 (глубину проникновения) и увеличивают величину x_0 (половина расстояния между ступенями роста). Отделение величины перенапряжения кристаллизации от общего на реальных поляризационных кривых по предложенному методу представляется возможным, вследствие трудности непосредственного экспериментального определения многих величин, входящих в уравнения электрокристаллизации предложенных Дж.Бокрисом, Энио и др. Влияние же ПАВ на электрокристаллизацию металлов является вопросом малоизученным и требует дальнейшего рассмотрения.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОВОЛОКНАМИ

Шитов Д.Ю., Чуловская А.Л., Кравченко Т.П.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
Bee-da@mail.ru

В современном мире различные виды полимерных композиционных материалов (КМ) на основе нанонаполнителей активно вытесняют традиционные материалы и завоевывают новые рынки [1, 2]. Технология получения полимерных нанокомпозитов не стоит на месте, её развитие направлено на упрощение и удешевление способов получения композиционных материалов, содержащих в своем составе наночастицы [3, 4].

Целью настоящей данной работы явилась разработка композиционных материалов на основе полипропилена (ПП) путём совместного использования нанонаполнителя и модификатора, обеспечивающее возможность переработки композита, равномерное распределение нанонаполнителя и получение КМ с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками.

Ввод нанонаполнителя в нашей работе осуществлялся методом «введения нанонаполнителей в расплаве». Этот метод наиболее удобен для применения в современной промышленности. У метода получения нанокомпозитов в расплаве есть много преимуществ, которые делают этот метод экологически перспективным и экономически предпочтительным.

В работе были использованы углеродные нановолокна (УНВ), полученные по методу, описанному в [5]. УНВ вводилось в количестве от 0.5 до 3 масс.%.

Изучалось влияние количества УНВ на физико-механические, теплофизические, реологические и деформационные характеристики ПП.

Установлено, что оптимальным является содержание в полипропилене нановолокна в количестве 1 масс.%. При этом кривые зависимости прочностных показателей полипропилена от концентрации нановолокна проходят через максимумы. Показано увеличение температуры плавления, теплостойкости по Вика, температуры начала термоокислительной деструкциии в полипропилене с увеличением содержания нановолокна. Установлено существенное улучшение изностойкости наполненного нанонаполнителем полипропилена.

1. Л. Фостер Нанотехнологии. Наука, инновации и возможности. М.: Техносфера, 2008, 352 с.
2. Э.Г. Раков Неорганические наноматериалы / Учебное пособие. М.: Бино*,* 2012, 186 с.
3. Ч.П. Пул мл., Ф.Дж. Оуэнс Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2010, 336 с.
4. Полимерные нанокомпозиты / Под ред. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю. М.: Техносфера, 2011, 688 с.
5. Э.Г. Раков, С.Н. Блинов, И.Г. Иванов, Е.В. Ракова, Н.Г. Дигуров. *Ж. прикл. Химии,* 2004, **77,** 193–196.

СИНТЕЗ ДИСПЕРСНЫХ ПРЕКУРСОРОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ Fe-Mo-Al ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Колпаков М.Е., Дресвянников А.Ф.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
mikon78@mail.ru

Сплавы на основе системы Al-Fe привлекательны для высокотемпературных приложений из-за их высокой стойкости к окислению и коррозии. Однако недостаточная текучесть таких сплавов препятствует их широкому использованию при высоких температурах. Молибден является элементом, существенно улучшающим механические свойства сплавов Al-Fe [1]. Одной из возможностей получения многокомпонентных сплавов такого типа является электрохимическое соосаждение соответствующих металлов.

Следует отметить, что электрохимическое соосаждение двух или нескольких металлов является предметом особого интереса в связи с тем, что при этом имеет место взаимное влияние совместно восстанавливающихся ионов на скорость электрохимических реакций. Управляя условиями этого процесса можно синтезировать прекурсоры объемных материалов с заданными химическими свойствами и геометрическими характеристиками.

Учитывая возможности порошковой металлургии, позволяющей получать объемные материалы путем консолидации высокодисперсных порошков-прекурсоров, последние синтезировали осаждением элементных железа и молибдена на алюминиевой дисперсной матрице. Полученные таким путем объекты представляют собой сложную систему, содержащую элементные Al, Fe, Mo, состоящую из сложных ажурных переплетений субмикронных и наноразмерных образований, имеющих цепочечную и сетчатую структуры (рис.1).

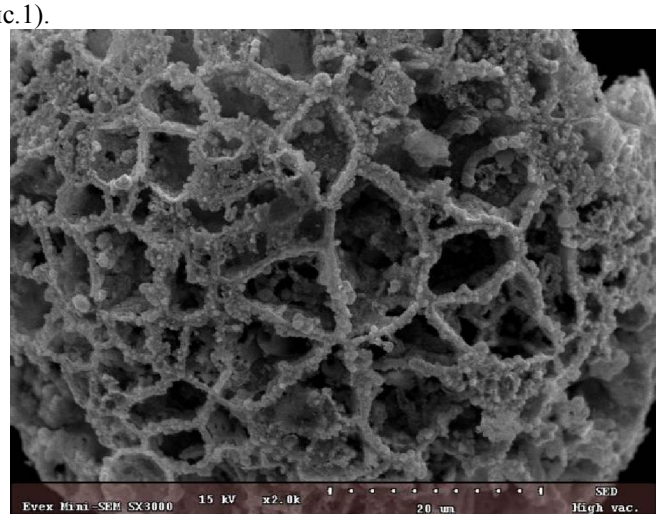


Рис.1. Микрофотография поверхности прекурсора Fe-Mo-Al

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа синтезированных образцов показывают, что последние содержат 85,3% железа (Fe), 5,5% молибдена (Mo) и 8,5% алюминия (Al).

1 Z. Du, C. Guo, C. Li et al. *J. Phase Equilibria and Diffusion*, 2009, **30**, 487-501.

СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ИЗ ДИСПЕРСНЫХ ПРЕКУРСОРОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ Fe-Co-Al

Колпаков М.Е., Дресвянников А.Ф.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
mikon78@mail.ru

Система Fe-Co-Al вызывает интерес исследователей в связи с высокой технической востребованностью систем Fe-Co (магнитные сплавы, специальные стали и др.), а также хорошим сопротивлением коррозии и окислению, механическому износу сплавов на основе алюминидов железа (FeAl и Fe_3Al). Наиболее перспективны способы получения металлических порошков с высокой степенью дисперсности совместным восстановлением ионов металлов в растворах, что делает возможным получение структур

типа твердых растворов замещения непосредственно в процессе синтеза, а также регулировать в пределах требуемого диапазона, размеры и форму частиц путем изменения условий осаждения.
В данном исследовании образцы, содержащие элементные α-Fe, Co и Al, в виде поликристаллической системы получали электрохимическим способом и далее проводили искровое плазменное спекание (Spark Plasma Sintering - SPS).
Частицы порошкового прекурсора системы Fe-Co-Al, синтезированного электрохимическим методом, представляют собой сетчатую структуру, имеющую контуры микрочастицы металлического порошка (рис.1). Данная структура обладает высокой пористостью и относительно малым удельным весом и может быть легко деформируема при относительно небольшом механическом воздействии. Содержание некоторого количества водорода, захваченного металлом в процессе электрохимического синтеза, способствует сохранению поверхности металлических фаз в неокисленном состоянии. Следует отметить, что осадок представляет собой совокупность металлических фаз, близкую к структуре твердого раствора замещения.

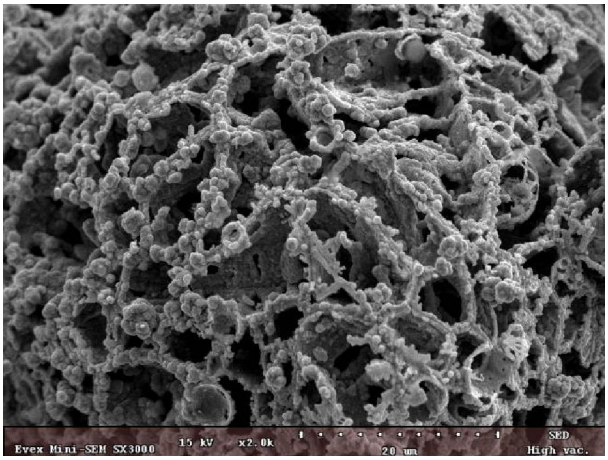


Рис.1. Микрофотография поверхности прекурсора Fe-Co-Al

Спеченный образец получен путем искрового плазменного спекания на установке SPS-511S (Япония). Согласно данным рентгенофазового анализа, спеченный образец состоит из CoFe (40% ат.) и Fe_3Al (60% ат.).

ФОРМИРОВАНИЕ МАССИВОВ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК В СИСТЕМЕ InAs/GaAs КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ ПО МЕХАНИЗМУ ПАР-ЖИДКОСТЬ-ТВЕРДОЕ ВЕЩЕСТВО

Акчурин Р.Х.[1], Мармалюк А.А.[2], Ладугин М.А.[2], Сурнина М.А.[1]
[1]*Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова (МИТХТ им. М.В. Ломоносова), Москва, Россия*
[2]*ООО «Сигм Плюс», Москва, Россия*
rakchur@mail.ru

На сегодняшний день полупроводниковые гетероструктуры с квантовыми точками (КТ) широко используются в приборах опто- и наноэлектроники нового поколения. Одним из новых методов создания таких гетероструктур на основе полупроводников типа $A^{III}B^{V}$ является т.н. капельный метод, заключающийся в осаждении наноразмерных капель элемента A^{III} и их последующей кристаллизации в результате насыщения элементом B^{V}. Разработка процесса капельной эпитаксии получила развитие в условиях молекулярно-лучевой эпитаксии. Однако, такие ограничения этого метода, как довольно низкая производительность, сложность и высокая стоимость оборудования, делают привлекательным развитие этого метода в условиях МОС-гидридной эпитаксии (МОСГЭ).
В настоящей работе исследована возможность формирования на подложке GaAs упорядоченного массива наноразмерных капель индия как начального этапа создания массива КТ в системе InAs/GaAs. Эксперименты проводили на установке МОСГЭ горизонтального типа «Сигмос-130». В качестве источника индия использовали $In(CH_3)_3$, подаваемый в атмосфере высокочистого водорода при пониженном давлении. На подложку GaAs(100) при 580°C предварительно наращивали буферный слой GaAs, после чего при пониженной температуре (360-200°C) осаждали индий термическим разложением $In(CH_3)_3$ при варьируемом расходе источника и времени осаждения. Исследование рельефа поверхности полученных образцов проводили с использованием атомно-силового микроскопа на платформе Солвер фирмы NT-MDT.

Исследованы зависимости размеров и плотности массива капель In от технологических условий эксперимента (температуры, расхода ТМИ, времени осаждения). Показано, что с понижением температуры осаждения от 500°С до 230°С плотность расположения капель In возрастает от ~ $1{,}2 \times 10^8$ $см^{-2}$ до ~ $2{,}5 \times 10^9$ $см^{-2}$, а размеры их уменьшаются от 16 нм до ~2-2,5 нм. Установлено, что при уменьшении подачи ТМИ от 25 $см^3$/мин до 20 $см^3$/мин высота капель уменьшается от 3-3,5 нм до 2-2,5 нм, а размер по основанию изменяется от 150-200 нм до ~150 нм. Минимальное время осаждения ограничено возможностями использованной технологической установки и составляло 3-5 с. В пределах указанного времени явного его влияния на размеры осаждаемых капель не обнаружено.
Установлено, что благодаря каталитическому действию подложки пиролиз $In(CH_3)_3$ может происходить при температурах, значительно более низких относительно приводимых в литературе. Расчетная оценка энергии активации пиролиза источника дала значение ~ 9 ккал/моль.
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-02-00336-а).

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ В МАТРИЦЕ Al-Ga-As В СОВМЕЩЕННОМ ПРОЦЕССЕ ЖИДКОСТНОЙ ЭПИТАКСИИ И ГРАДИЕНТНОЙ ТЕРМОМИГРАЦИИ ЗОНЫ

Архипова Н.Ю., Благин А.В., Благина Л.В.
Южно-Российский государственный технический университет, Новочеркасск, Россия
bla_gin@mail.ru

Рассмотрена задача о разработке расчетной модели, позволяющей непосредственно рассчитывать составы и толщины эпитаксиальных слоев совмещенных процессов. В качестве объекта исследования был выбран совмещенный процесс жидкофазной эпитаксии и термомиграции жидкой зоны в матрице Al-Ga-As. Получение аналитической формулы, позволяющей рассчитывать распределение концентрации компонентов в растущих эпитаксиальных слоях в совмещенном процессе, было предпринято при следующих упрощениях: процесс квазиравновесный; конвекция отсутствует или сведена к минимуму; испарение летучего компонента отсутствует; толщина зоны не меняется в процессе роста эпитаксиального слоя; гомогенная кристаллизация отсутствует; скорость процесса – постоянная величина; наклон ликвидуса dT/dC – постоянная величина. Было получено дифференциальное уравнение, решение которого представляет собой распределение содержания AlAs как функцию толщины слоя.

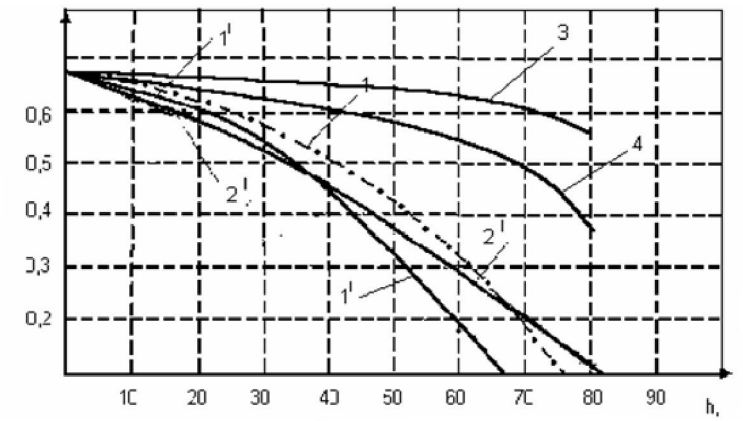


Рис. 1. Распределение AlAs по толщине эпитаксиального слоя при совмещенном процессе жидкофазной эпитаксии и термомиграции жидкой зоны со снижением температуры. 1 и 1' – расчетные кривые при m = 1 К/мин, 2 – при 0,5 К/мин, 3 и 4 – экспериментальные кривые при m = 0,5 и 1 К/мин соответственно.

На основе этой зависимости были рассчитаны распределения AlAs по толщине эпитаксиального слоя при совмещенном процессе со снижением температуры (рис. 1). Видно удовлетворительное совпадение результатов, которые получены по апробированной экспериментальной методике и согласно расчетов.
Различия между результатами расчётов и экспериментальными данных объяснимы тем, что и скорость процесса, и dT/dC (наклон ликвидуса) могут сильно зависеть от температуры процесса и состава жидкой фазы, и влиять на характер распределения Al. Очевидно, что увеличение скорости процесса и нелинейная зависимость dT/dC с уменьшением температуры и концентрации Al в жидкой фазе ведёт к уменьшению темпа спада концентрации Al в твёрдой фазе в направлении роста эпитаксиального слоя. Полученные результаты могут служить базой для дальнейшего совершенствования математической модели совмещенных процессов жидкофазной эпитаксии.

ФОРМИРОВАНИЕ СКВОЗНЫХ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ КАНАЛОВ В МАТРИЦЕ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ В ПОЛЕ ГРАДИЕНТА ТЕМПЕРАТУРЫ

Благин А.В., Гончарова Л.М., Ефремова Н.П., Попов В.П., Середин Б.М.
Южно-Российский государственный технический университет, Новочеркасск, Россия
bla_gin@mail.ru

Градиентная жидкофазная эпитаксия (ГЖЭ) является ростовым методом, позволяющим создавать в объёме кристалла субструктуры с заданными геометрическими и электрофизическими свойствами. Причиной эпитаксии является разность химических потенциалов, под действием которой на одной границе зоны происходит растворение подложки, диффузионный перенос атомов через жидкую фазу и их кристаллизация на противоположной границе. Скорость эпитаксии [1]: $v = \sum F_i /(R_P + R_D + R_K)$ (1), где F_i - силы, действующие на зону, $R_P(R_K); R_D$ - коэффициенты, имеющие смысл сопротивления процессам растворения (кристаллизации) и диффузии. $R_P(R_K)$ зависят от механизма растворения (кристаллизации) и убывают с ростом толщины жидкой зоны – l; R_D от l не зависит. Проверка силовой модели ГЖЭ проведена для системы *GaAs-Ga.* На лицевую сторону подложки с перфорированной защитной маской наносили слой металла – растворителя (*Ga*) заданной топологии (плоский слой, полосы, точки). Композиция выдерживалась в поле температурного градиента ~30*К/см* при средней температуре 1133 – 1253*К* под давлением гелия $2*10^5$ *Па*. Если в исследуемой системе действует три силы, обусловленные градиентом температуры (F_T), термодинамической нетождественностью межфазных границ (F_Z), массообменном (F_O), то скорость эпитаксии $v = v_T \pm v_Z - v_O$ (2), где каждое слагаемое зависит от *l*. На рис.1б приведены расчётные зависимости: $v_T(l)$ - кривая 1; $\pm\, v_Z(l)$ -кривые $2',3'$; $v_O\,(l)$-прямая $4'$; $v_T(l) \pm v_Z(l)$ - кривые 2,3, соответственно; $v_T(l) + v_Z(l) - v_O(l)$ - кривая 4. Из сравнения расчётных и экспериментальных кривых следует, что учёт силы F_O необходим при использовании плоских зон (Рис.1в, кривая $4'$); для оксидной маски $F_Z < 0$ (Рис.1в, кривая 5), для нитридной - $F_Z > 0$ (Рис.1и, кривая 6).

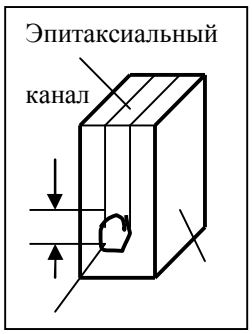


Рис.1а

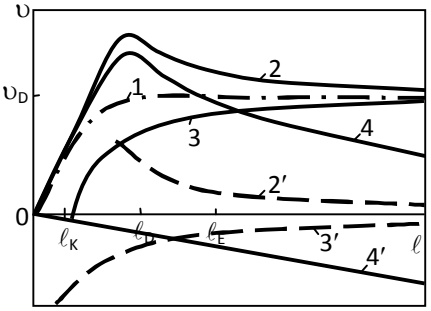


Рис.1б

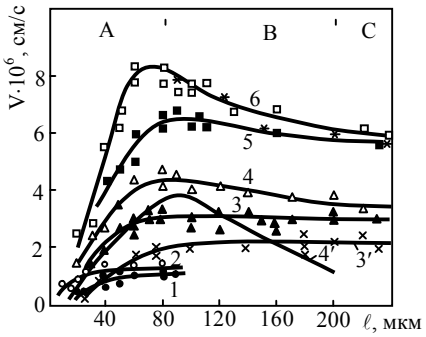


Рис.1в

1. Попов В. П.. *Известия вузов МВ и ССО СССР, Физика, 1988,* **31**, 51-56.

ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ РЗЭ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ФТОРБОРАТНЫХ СТЕКОЛ

Егорышева А.В., Володин В.Д., Скориков В.М.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия
egorysheva@igic.ras.ru

Стеклокерамика на основе оксифторидных стекол, активированных РЗЭ, вызывает большой интерес среди исследователей, поскольку объединяет интенсивную люминесценцию фторидных кристаллов с химической стойкостью оксидов и технологическими преимуществами стекол. Одним из методов получения стеклокерамики является объемная кристаллизация стекла, позволяющая синтезировать образцы с размером кристаллитов 10-50 нм, что соответствует минимальному рассеянию света. Перспективно сочетание оксидной стеклообразной матрицы с кристаллитами кубических фаз MF_2

(M=Ca, Ba), которые отличаются высокой емкостью по отношению РЗЭ и характеризуются большей эффективностью люминесценции РЗ ионов по сравнению с оксидами. Большинство работ по синтезу оксифторидной стеклокерамики ведутся на основе силикатных и германатных стекол. Выбор системы B_2O_3-CaF_2-Bi_2O_3 для настоящего исследования обусловлен тем, что боратные системы имеют низкие температуры плавления (до 1000°C), что делает их более предпочтительными с точки зрения технологии. Стекла, содержащие Bi_2O_3, отличаются высокими значениями плотности, показателя преломления, диэлектрической проницаемости, широкой областью прозрачности в видимом и ИК- диапазонах.
Исследования проводили на стеклах состава $60B_2O_3$-$32CaF_2$-$8Bi_2O$. Отжиг стекол в течение 2 ч при температуре 550°C, соответствующей, по данным ДТА, началу кристаллизации, привел к поверхностной кристаллизации образца. Кристаллическая фаза в объеме не фиксировалась. В качестве добавок были выбраны оксиды Ln_2O_3 (Ln = La, Nd, Eu, Dy, Er, Tm, Yb,) в концентрациях до 2 мол.%. Установлено влияние оксидов РЗЭ на локальную структуру и физико-химические свойства стекол. РЗЭ модифицируют бор-кислородную сетку стекла, что проявляется в снижении температуры стеклования. При малых содержаниях Ln_2O_3 стекла кристаллизовались только с поверхности. Объемная кристаллизация стекол наблюдалась при добавке 1.6 мол.% Eu_2O_3 или 2 мол.% La_2O_3. После оптимизации условий отжига были получены образцы полупрозрачной стеклокерамики, содержащей кристаллиты в объеме образца. Фазы выделения относятся к структурному типу флюорита и имеют параметры решетки a= 5,550 (Eu_2O_3) и 5,4963 Å (La_2O_3). Эти значения несколько отличаются от параметра CaF_2 (a= 5,462 Å), что указывает на образование твердых растворов $Ca_{1-x}Ln_xF_2$. Добиться кристаллизации в объеме при активации другими оксидами РЗЭ в концентрации до 2 мол.% не удалось. Изучение микроструктуры стеклокерамики показало равномерное распределение кристаллитов по объему стекла. Размер кристаллитов составил ~ 40 нм, что хорошо согласуется с величиной, определенной по уширению дифракционных пиков на рентгенограммах образца. Степень кристалличности керамики ~ 10-15%. Проведено изучение спектров поглощения и люминесценции синтезированных стекол и стеклокерамики.
Работа поддержана программой ОХНМ РАН "Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов".

АВТОМОДУЛЯЦИЯ СТРУКТУРЫ В ТОНКИХ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНКАХ

Середин Б.М.[1], Гончарова Л.М.[1], Лунина М.Л.[2], Попов А.И.[1], Подщипков Д.Г.[1]
[1]*ЮРГТУ (НПИ), Новочеркасск, Россия*
[2]*Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия*
seredinboris@gmail.com

Спектр возможностей формирования полупроводниковых наноструктур пока весьма ограничен. Наиболее распространенными и эффективными методами являются молекулярно-пучковая эпитаксия и газофазная эпитаксия на основе гидридов металлоорганических соединений, однако, стоимость этих технологий довольна высока. Весьма интересны процессы, в которых формирование наноструктур происходит за счет явлений самоорганизации. Одним из таких комплексных явлений является автомодуляция состава пленок. Она представляет собой новый тип дефектной структуры многокомпонентных эпитаксиальных пленок, отличающийся от вариаций состава, формирующихся при спинодальном распаде, эвтектическом превращении и пр.[1] . В работе обсуждаются закономерности автомодуляции структуры в твердых растворах GaAsP<Bi>, выращенных на подложках GaP в поле температурного градиента. Введение висмута в рабочие слои фосфида галлия, как показано в [2], существенно улучшает электрофизические характеристики оптоэлектронных приборов, полученных на основе этих твердых растворов. Однако крайне низкая растворимость висмута в гетеросистемах A^3B^5 ограничивает возможности совершенствования элементной базы. Наши исследования показали, что кристаллизация квазичетверного твердого раствора GaAsP<Bi> в поле температурного градиента позволяет достичь относительно высокого содержания висмута в твердом растворе (до 0,25 ат. %) и варьировать его с шагом ΔX^S_{Bi} =0,05 ат. %. Эксперименты показали, что движение ростовых зон ($Ga_{0.65}Bi_{0.35}$) в источнике GaAsP имеет место в интервале температур 1250 ÷1320 К. Нижний предел обусловлен кинетикой растворимости GaAsP в GaBi; верхняя граница температурного интервала связана с заметным термическим испарением фосфора с открытых участков зоны и поверхности кристалла(T ≥ 1300 К). Задавался температурный градиент G до 25 К/см. Рост шел преимущественно в направлении[111]. Полученные пленки $GaAs_xP_{1-x}$<Bi>/GaP имели переходные слои толщиной ~ 1-2 мкм и слои постоянного состава (x = 3,5 ат. %, X^S_{Bi} = 0.10; 0.15; 0.20 и 0.25 ат. %) толщиной до 5 мкм. Были проведены Оже-исследования образцов при их послойном стравливании. Для всех составов имели место модуляции структуры. Выявлено, что эти модуляции четко коррелируют с изменением

содержания висмута в твердой фазе: период модуляций составлял 0,4 мкм, а амплитуда ~ $5\Delta X^{S}_{Bi} \approx 0.25$ ат.%. Предположительно, такой механизм обеспечивается взаимодействием двух факторов: комплексообразованием висмута в расплаве Ga-Bi и высокоэнергетичным вхождением атомов галлия в твердую фазу, при котором каждая частица передает подложке энергию, достаточную для разрыва ~10 атомных связей.

1 С.К.Максимов. *Кристаллография,* 1994,**39,** № 2, 315-321.
2 Зайнабиддинов С.З., Исламов С.А., Сафина В.М. *Журнал РАН. Неорганические материалы,* 1997, **33**, № 10, 1182.

СТРУКТУРНЫЙ АСПЕКТ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА МЕЖДУ ПОЛИМОРФНЫМИ МОДИФИКАЦИЯМИ БИС(1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛ-4-ДОДЕЦИЛИМИНОМЕТИЛЕНПИРАЗОЛ-5-ОНАТА) МЕДИ(II)

Садиков Г.Г.[1], Киселев М.Р.[2], Анцышкина А.С.[1], Илюхин А.Б.[1], Солонина И.А.[1]
[1] *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
[2] *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва, Россия
rodnikova@igic.ras.ru

Методом РСА определено строение комплекса *бис*(1-фенил-3-метил -4-додецилиминометиленпиразол-5-оната) меди(II) CuL_2 (**I**) при комнатной температуре. По данным ДСК соединение I претерпевает твердофазовый низкотемпературный (t= -29.72°C) переход в модификацию (**II**), строение которой было определено ранее. В обеих модификациях основу структуры составляют группировки из комплексных молекул, объединенных π-π стекинг взаимодействием в молекулярные димеры (МД), которые, плотно контактируя с соседними МД, формируют плоские мономерные слои, остающиеся неизменными при фазовом переходе. Сущность перехода заключается в том, что одна из двух $(CH_2)_{11}(CH_3)$-групп, входящих в комплекс Cu, при комнатной температуре оказывается в «расплавленном» состоянии, что стимулирует перестройку алифатической (только) зоны кристалла, и обеспечивает тем самым сдвиг жестких слоев кристалла относительно друг друга на половину трансляции.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СУБСТРУКТУРА ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ИОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МИШЕНЕЙ ГИДРОКСИАПАТИТА И ТРЕХКАЛЬЦИЕВОГО ФОСФАТА

Иевлев В.М.[1,2], Баринов С.М.[2], Пугачев А.Т.[3], Белоногов Е.К.[1], Костюченко А.В.[1],
Стариков В.В.[3], Тарануха А.В.[3]
[1] *Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия*
[2] *Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия*
[3] *Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина*
av-kostuchenko@mail.ru

Методами дифракции быстрых электронов (ЭГ-100М) и просвечивающей электронной микроскопии (ЭМВ-100БР) исследованы субструктура и фазовый состав пленок, полученных на пластинах фторфлогопита методами высокочастотного магнетронного распыления (ВЧМР) и ионно-лучевого распыления (ИЛР) мишеней гидроксиапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГА) и трехкальциевого фосфата $Ca_3(PO_4)_2$ (ТКФ), и после термической обработки (ТО) или облучения пучком быстрых электронов (80 кэВ) в колонне электронографа.

Установлено, что в процессе ВЧМР в зависимости от пространственного расположения подложек относительно зоны эрозии мишени на ненагретых подложках формируются нанокристаллические, аморфно-нанокристаллические или аморфные пленки; на нагретых (550-700°C) – нанокристаллические пленки с произвольной ориентацией зерен. Структура кристаллической фазы во всех случаях соответствует ГА.

В процессе ИЛР на ненагретых подложках формируются аморфные пленки. На нагретых (630°C) подложках при распылении ГА формируются нанокристаллические пленки ГА с произвольной ориентацией зерен, при распылении ТКФ – эпитаксиальные (двухосные) текстуры (0001), $[11\bar{2}0]$ ГА || (001), [010] фторфлогопита.

При ТО (650°С, 30 мин.) на воздухе и в вакууме гетероструктуры фторфлогопит - нанокристаллическая пленка ГА происходит рекристаллизация пленки с образованием субмикрокристаллической или блочной зеренной структуры. При ТО (650°С, 30 мин.) гетероструктуры фторфлогопит - аморфная пленка во всех случаях происходила кристаллизация пленки с формированием однофазного субмикрокристаллического ГА; при этом пленка, полученная методом ИЛР мишени ТКФ, кристаллизуются с образованием достаточно четкой текстуры (0001), $[11\bar{2}0]$ ГА || (001), [010] фторфлогопита.

Выдержка свободных от подложки образцов нанокристаллических пленок ГА, полученных распылением мишени ГА, в колонне электронографа в сведенном пучке электронов (плотность тока около $4\cdot10^{-3}$ А·см$^{-2}$) в течение не менее 5 мин. приводит к собирательной рекристаллизации; пленки ГА, полученные распылением мишени ТКФ, рекристаллизуются с образованием кристаллической фазы, соответствующей ромбоэдрическому β-ТКФ. В аналогичных условиях аморфные пленки кристаллизуются в зависимости от соотношения Ca/P в исходном конденсате с образованием ГА, ГА и α-ТКФ или β-ТКФ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №11-03-90426-Укр_ф_а) и гранта Президента «по поддержке молодых ученых - кандидатов наук» МК-3960.2011.3.12

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНА

Алексеева О.В.[1], Багровская Н.А.[1], Пуховская С.Г.[2], Вершинина И.А.[1]
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
e-mail: ova@isc-ras.ru
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

Композиты на основе полимеров и макрогетероциклов перспективны в качестве сенсоров, катализаторов, фотопроводников и материалов медицинского назначения. Особый интерес представляют композиционные материалы на основе амфифильных порфиринов с биополимерами. Наличие в полимерах полярных групп увеличивает растворимость труднорастворимых металлокомплексов порфирина воде и водно-буферных системах. Это является необходимым условием для создания композитных материалов на основе водорастворимых полимеров и проведения биохимических исследований.

Целью настоящей работы является получение пленочных материалов на основе водорастворимых полимеров и макроциклических соединений, изучение оптических свойств и биологической активности полученных композитов.

В работе были использованы водорастворимые эфиры целлюлозы: гидрооксиэтилцеллюлоза (ГОЭЦ), гидрооксипропилцеллюлоза (ГОПЦ), метилцеллюлоза (МЦ), натрийкарбоксиметилцеллюлоза (NaКМЦ. Цинковый (ZnTPyP) и кобальтовый (CoTPyP) комплексы порфирина были использованы в качестве модификаторов.

Модифицирование эфиров целлюлозы проводили путем растворения навески полимера в водном растворе металлокомплекса определенной концентрации. Полимерную пленку получали методом полива 2 %-го водного раствора полимера на стеклянную подложку с последующим испарением растворителя до постоянной массы композита. Пленки полимеров были прозрачны и бесцветны, композиционные пленки были слабо окрашены. Электронные спектры в растворах регистрировали в диапазоне 300-800 нм на спектрофотометре Agilent 8453.

Проверку пленок на бактерицидность проводили по отношению к грамположительным *Staphylococcus aureus* и грамотрицательным *Escherichia coli* бактериям, а также грибам *Candida albicans*.

На основании спектроскопических данных установлено, что ZnTPyP и CoTPyP в водных растворах в интервале концентраций металлокомплексов от $1{,}365\cdot10^{-6}$ до $5{,}72\cdot10^{-6}$ моль/л существуют в форме мономеров. Обнаружено влияние химической природы макромолекул полимеров на электронные спектры ZnTPyP и CoTPyP в водно полимерных системах и на колебательные в пленочных композитах. Высказано предположение о взаимодействии молекул макрогетероциклов с полимерами по механизму экстракоординации.

Зафиксирована гибель бактерий *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli* под образцами пленок, модифицированных ZnTPyP, при сохранении динамики инактивации бактерий в течение месяца. Найдено, что пленки, модифицированные металлокомплексом порфирина, обладают фунгистатичной активностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 10-03-00305-а).

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НАПОЛНИТЕЛЯ НА СТРУКТУРУ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ В НАПОЛНЕННЫХ ХИТОЗАНОВЫХ ПЛЕНКАХ

Мезина Е.А., Липатова И.М.
Институт химии растворов Российской академии наук, Россия,
153045, г. Иваново, ул. Академическая, д.1
E-mail: aay@isc-ras.ru

Хитозан – биологически активный полимер природного происхождения, который благодаря комплексу ценных и даже уникальных свойств привлекает все возрастающее внимание исследователей во всем мире. Расширение исследований в области модифицирования и переработки хитозана в изделия различного назначения обусловливает повышение интереса к композиционным материалам на его основе, в частности, к материалам, содержащим диспергированный твердый наполнитель. Такие композиты могут представлять интерес для использования в качестве сорбентов, раневых покрытий, гибридных мембран, комплексных каталитических систем, защитных пленок для пищевых продуктов и др. Наиболее важными характеристиками пленок являются их прочность к разрывным нагрузкам и сорбционная способность по отношению к парам воды (влагопоглощение), а также по отношению к некоторым сорбатам, к которым хитозан проявляет селективную сорбционную активность, в частности, к ионам тяжелых металлов. Влагопоглощение хитозановых пленок в зависимости от их предполагаемого применения может играть как положительную роль (раневые покрытия), так и быть нежелательным свойством (защитные пленки, упаковка пищевых продуктов). В настоящей работе представлены экспериментальные данные по влиянию природы органических и минеральных наполнителей на свойства хитозановых пленок для двух способов получения формовочных суспензий: 1 – путем обычного перемешивания с механической мешалкой и 2 – с механической обработкой суспензии в роторно-импульсном аппарате в течение 10с. Обсуждены закономерности влияния наполнителей различной природы в пленочных хитозасодержащих композитах и механической активации формовочных суспензий на плотность упаковки макромолекул в полимерной матрице и ее сорбционную способность по отношению к парам воды и ионам меди.

МЕХАНОИНИЦИИРУЕМАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ХИТИНОВЫХ БЛОКОВ В ХИТОЗАНАХ С НИЗКОЙ СТЕПЕНЬЮ ДЕАЦЕТИЛИРОВАНИЯ

Юсова А.А., Липатова И.М.
Институт химии растворов Российской академии наук, Россия,
153045, г. Иваново, ул. Академическая, д.1
E-mail: aay@isc-ras.ru

Хитозан – продукт щелочного деацетилирования природного полисахарида хитина. В результате неполной завершенности реакции деацетилирования содержание остаточных ацетильных групп в хитозане может достигать 30% и более. В работе был использован хитозан с содержанием остаточных ацетильных групп 40%, этот продукт можно считать блочным сополимером двух полисахаридов: водорастворимого (при подкислении) хитозана и нерастворимого хитина. Использованный образец в 2% водной уксусной кислоте дает неоднородные растворы с высоким содержанием гель-фракции. Интересный результат получен при механической активации этих растворов в роторно-импульсном аппарате (РИА). После обработки в аппарате растворы становились прозрачными, но при этом сильно снижалась их текучесть, о чем свидетельствует увеличение угла наклона кривых течения. Пленки из этих растворов очень быстро, но ограниченно набухали в воде, т.е. были нерастворимыми. Так ведут себя редко сшитые гидрогели хитозана. Можно предположить, что в нашем случае имеет место механоинициированное гидрофобное взаимодействие хитиновых блоков, принадлежащих разным макромолекулам. При обработке в РИА жидкий материал в узких зазорах между элементами ротора и статора подвергается действию высоких сдвиговых напряжений, что обусловливает ориентацию макромолекул, увеличивает вероятность контакта гидрофобных хитиновых участков. Образующиеся при этом кристаллитоподобные ассоциаты играют роль сшивок в механически обработанных растворах. Химически сшитые хитозановые гидрогели, как правило, получают с использованием бифункциональных реагентов. Безреагентная механоинициированная сшивка позволяет получать химически чистый продукт, что может представлять практический интерес, в частности при получении раневых покрытий с высокой сорбционной способностью, а также гранулированных ограниченно набухающих сорбентов тяжелых металлов.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ ПОЛУЧЕНИЯ ХИТОЗАНА ИЗ ХИТИНА С ПОМОЩЬЮ ЕГО АМОРФИЗАЦИИ

Лосев Н.В., Макарова Л.И., Липатова И.М.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
E-mail: aay@isc-ras.ru

Химическая модификация хитина, обладающего крайне низкой растворимостью в доступных растворителях, традиционно осуществляется в гетерогенных условиях. Этот полисахарид характеризуется высокой степенью кристалличности (до 85%), стеклообразным состоянием аморфной фазы и развитой системой межмолекулярных водородных связей, в которую включены гидроксильные, амидные и аминогруппы, а также кислород гликозидных связей. Все это является причиной низкой реакционной способности хитина в процессах, протекающих в гетерогенных условиях. В связи с этим для получения высокозамещенных производных этого полисахарида требуется его предварительная активация. Наиболее перспективными для промышленной реализации являются механические способы активации природных полимеров. В данной работе приведены результаты исследования эффективности использования гидроакустического воздействия, реализуемого в РИА, для механической активации хитина в водных и спиртовых суспензиях. Для осуществления механической обработки суспензий хитина был использован лабораторный роторно-импульсный аппарат со скоростью вращения ротора 5000 об·мин$^{-1}$, градиентом скорости сдвига $17.4 \cdot 10^4$ с$^{-1}$. Продолжительность обработки варьировали в диапазоне 10-30 секунд. Эффективность механоактивации хитина была исследована на примере наиболее практически значимой реакции – щелочного деацетилирования хитина, приводящего к получению водорастворимого производного хитина – хитозана.

О БИОМИМЕТРИЧЕСКОМ СПОСОБЕ ПОЛУЧЕНИЯ АНСАМБЛЕЙ НАНОСТРУКТУРНЫХ ЧАСТИЦ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В МАТРИЦАХ НА ОСНОВЕ ВОЛОКОН ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Падохин В.А., Кочкина Н.Е., Базанов А.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
vap@isc-ras.ru

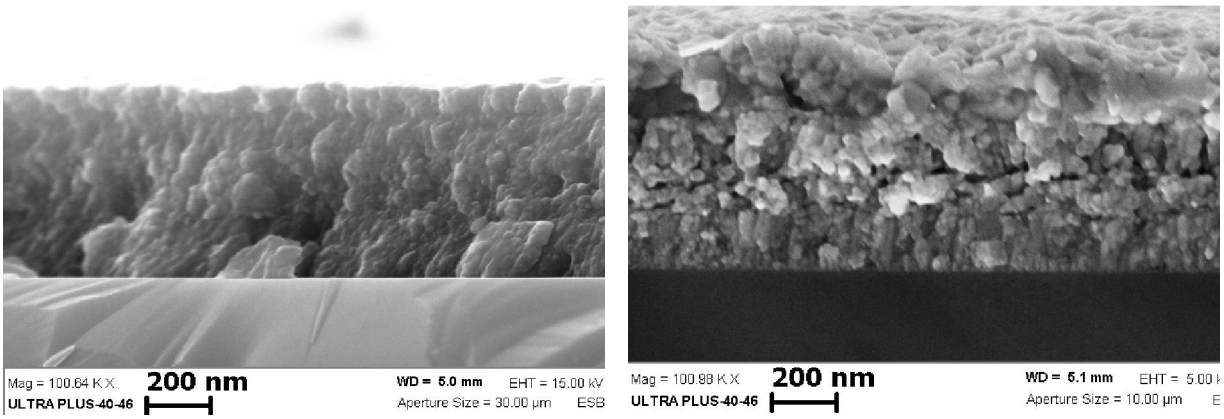
Биомиметрические способы синтеза наночастиц оксидов металлов привлекательны тем, что их использование позволяет прогнозировать, в известной мере, пространственную организацию последних. Эти способы отличает простота, технологичность и экологическая безопасность. Одним из наиболее перспективных вариантов биомиметрического синтеза наноструктурных ансамблей частиц тугоплавких оксидов металлов (титана, иттрия, циркония и др.) является термолиз их прекурсоров, представляющих собой целлюлозосодержащие волокна, «насыщенные» солями этих металлов.
С помощью методологии системного анализа проведён качественный анализ основных эффектов и явлений, протекающих в процессах пропитки волокнистых материалов солями металлов, сушки и термолиза прекурсоров. С использованием системно-структурного подхода выделены основные эффекты, явления и элементарные процессы, лимитирующие различные стадии формирования ансамблей наноструктурных частиц тугоплавких оксидов металлов. На основании проведённого анализа предложены высокоэффективные способы интенсификации пропитки волокон растворами солей металлов. Проведён цикл исследований, направленных на изучение механизмов процессов пропитки гидратированных целлюлозных волокон. Установлено, что налагаемые на систему волокно-раствор соли гидромеханические воздействия играют существенную роль в процессах формирования микро- мезо- и макропористой структуры целлюлозосодержащих волокон. Их применение ускоряет процессы проникновения раствора в макромолекулы биополимера и разрушения кристаллических областей в макромолекулах целлюлозы. В результате увеличиваются в размерах диаметр и длина волокна; масса волокна, при этом, возрастает на 70-90%. Проведён предварительный анализ различных вариантов интенсификации процесса сушки волокон. Выявлено также, что оптимальные значения температур для термообработки волокнистых прекурсоров оксидов алюминия лежат в пределах 800-1000^{0}С, а прекурсоров оксидов циркония в пределах 400-600^{0}С. Предложена обобщённая физико-химическая модель формирования ансамблей наноструктурных частиц тугоплавких оксидов металлов в процессе термолиза их волокнистых прекурсоров, модифицированных механическими и механохимическими воздействиями.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-08-00737-а)

МИКРОСТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛЕНОК ФЕРРИТА НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИОННО-ЛУЧЕВОГО НАПЫЛЕНИЯ

Бусурин С.М., Бусурина М.Л., Сачкова Н.В., Сычев А.Е.
ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия, busurin@ism.ac.ru

В настоящее время ферриты на основе $MeFe_2O_4$ (Me – переходный металл) занимают значительное место в области получения и исследования материалов с чувствительностью к таким взрыво- и пожароопасным газам, как метан, пропан, смеси углеводородных газов, выделяющихся при добыче нефти и т.п. Поскольку при формирования сенсорных слоев слоев требуется материал с определенной микроструктурой в данной работе проведено подробное изучение микроструктуры полученных пленок феррита $NiFe_2O_4$. Известно, что механизм газовой чувствительности оксидных полупроводниковых материалов основан на изменении проводимости приповерхностных областей частиц оксида, возникающей при адсорбции регистрируемого газа. Поэтому для газовых датчиков возникают определенные требования к материалу газочувствительного слоя не только по свойствам, но и по микроструктурным параметрам. Наибольшей способностью к адсорбции обладают частицы с хорошо развитой поверхностью, т. е. наноструктурные частицы. В связи с этим становится актуальна задача определения форм и размера кристаллитов сформированного ферритового слоя, а также соотнесение микроструктурных особенностей строения пленки с ее свойствами. Определена микроструктура, возникающая при оптимальном соотношении состава и электрических свойств полученного материала. Предложены механизмы возникновения текстурированной поверхности полученных пленок. Установлены и описаны трансформации кристаллитов при температурной обработке пленок.



а *б*

Рис. 1 Микроструктура пленки феррита никеля до (*а*) и после (*б*) отжига 770 K.

Работа поддержана Советом по грантам Президента РФ МК-3195.2012.8, а также Президиумом РАН программа «Горение и взрыв».

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА ИНДИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ОКСИДОМ ОЛОВА(IV)

Давыдова О.И.[1], Шорова Е.С.[2], Агафонов А.В.[1]
[1] *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, ул. Академическая, д.1,Россия*
olgaivdav@mail.ru
[2] *Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, пр. Ф. Энгельса, д.7, Россия;*

За последние два десятилетия значительно вырос интерес к проблеме управления функциональными характеристиками таких металло-оксидных полупроводниковых материалов как In_2O_3, SnO_2, ZnO, SnO_2:Sb, ZnO:Al в.связи с широким использовнием их в различных отраслях промышленности. Среди них оксид индия, легированный оксидом олова (ITO-indium-tin oxide) является наиболее востребованным. Он широко используется в качестве прозрачных электродов в фотоэлектронных приборах, в жидкокристаллических дисплеях, в качестве тепловых зеркал в солнечных элементах, как гетерогенный катализатор конверсии алканов и т.д. Электрические, оптические, адсорбционные свойства и каталитическая активность ITO-материалов являются функцией их структуры, химического и фазового состава, которые, в свою очередь,

определяются условиями их получения. Одной из перспективных технологий получения ITO-материалов является золь-гель технология, основанная на совместном осаждении гидроксидов соответствующих металлов с последующей кристаллизацией оксидов в процессе термообработки. В настоящее время проблемы использования этого метода связаны с отсутствием исследований зависимости физико-химических свойств синтезируемых ITO- материалов от условий температурного отжига продуктов гидролиза. Цель настоящего исследования состояла в установлении взаимосвязи между структурными и оптическими свойствами пленок, полученных на основе ITO-порошков, с условиями их высокотемпературной обработки. В работе представлен золь-гель синтез наноразмерных ITO- порошков, приведены характеристики их физико-химических свойств: ИК-спектры, рентгенограммы, термограммы, элементный состав твердой фаза, электронные снимки поверхности частиц в зависимости от условий температурного отжига порошков. Получена корреляция поглощающей способности ITO- пленок в ИК области спектра от кристаллической структуры твердой фазы. Показано, что поглощающей способностью ИК излучения обладают пленки, полученные на основе ITO-порошков, серо-голубого цвета, имеющие кубическую кристаллическую структуру. Представлены условия получения данной модификации порошка.

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛ ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ, АДСОРБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА ТИТАНА, НА ЕГО ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

Давыдова О.И., Агафонов А.В., Краев А.С, Трусова Т.А.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, ул. Академическая, д.1,Россия
olgaivdav@mail.ru

В последнее время в материаловедении уделяется большое внимание проявлению структурной организации материалов в различных свойствах, поэтому поиск закономерностей влияния химической природы и структуры наполнителя электрореологической жидкости (ЭРЖ) на величину электрореологического эффекта (ЭРЭ) является актуальной задачей. Электрореологический эффект на современном уровне рассматривается как результат действия электрических поляризационных сил, поэтому первостепенное значение имеет поляризация частиц дисперсной фазы в электрическом поле, кроме того особая роль отводится вынужденной поляризации на границе раздела фаз материалов, различающихся диэлектрическими константами. В связи с этим представляет интерес проблема, связанная с установлением закономерностей влияния различных по химической природе молекул полярных органических растворителей, адсорбированных на частицах наполнителя электрореологических жидкостей, на величину электрореологического эффекта. В качестве наполнителя ЭРЖ был выбран наноразмерный диоксид титана, синтезированный по золь-гель методу в среде этилового спирта. Для усиления эффекта межфазной поляризации поверхность частиц TiO_2 была активирована молекулами полярных органических растворителей: диметилсульфоксидом, ацетонитрилом, диметилформамидом, тетрагидрофураном и этилацетатом. Молекулы-активаторы были нанесены адсорбцией на поверхность порошка TiO_2 из паровой фазы органического растворителя. Полученные активированные порошки были исследованы с помощью ИК-спектров, термического, рентгенофазового анализа, электронной микроскопии. Было проведено исследование диэлектрических спектров суспензий полученных активированных материалов в силиконовом масле ПМС-20. После чего суспензии были исследованы на электрореологическую активность путем измерения прочностных характеристик (напряжений растяжения, сжатия, сдвига) структур, возникающих при наложении электрического поля. Максимальное значение ЭРЭ или наибольшее упрочение структуры дисперсной фазы при наложении постоянного электрического поля было получено для порошка, активированного диметилсульфоксидом. В работе проведен анализ полученных характеристик в соответствии с изменением спектральных характеристик диэлектрических свойств ЭРЖ.

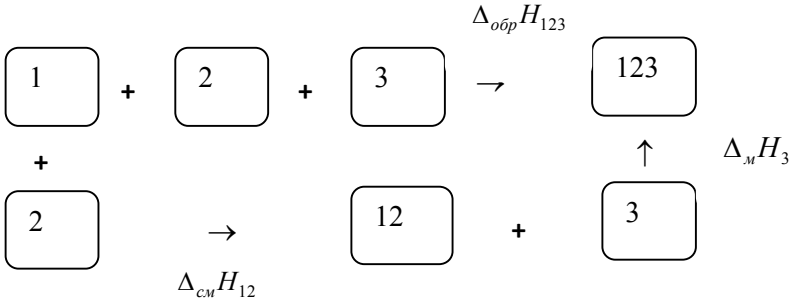
ТЕРМОХИМИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МИКРОЭМУЛЬСИЙ И МИКРОЭМУЛЬГИРОВАНИЯ О-КСИЛОЛА В СИСТЕМЕ ВОДА – О-КСИЛОЛ – ТРИТОН Х-100

Батов Д.В., Вандышев В.Н.
Институт химии растворов имени Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
bdv@dsn.ru

Определение термодинамических характеристик микроэмульсий, отражающих процессы солюбилизации и микроэмульгирования (диспергирования) проводится обычно методами, основанными на изучении температурной зависимости солюбилизационной емкости, констант распределения и т.п.

Если бы не редкое использование калориметрического эксперимента могло бы сложиться ошибочное мнение о постоянстве энтальпий и энтропий солюбилизации и микроэмульгирования в температурном интервале 30 – 40 градусов.

Целью настоящей работы было установление взаимосвязи между энтальпией образования микроэмульсии из чистых компонентов и энтальпией микроэмульгирования о-ксилола в смеси вода – ПАВ для системы вода (1) – тритон Х-100 (2) - о-ксилол (3) с массовым соотношением компонентов 1 : 2 : 3 = 58.08 : 39.92 : 2.00 при температурах 288.15, 298.15 и 313.15 К.



Согласно приведенному термохимическому циклу взаимосвязь энтальпий образования микроэмульсии $\Delta_{обр}H_{123}$, микроэмульгирования о-ксилола $\Delta_{м}H_3$ и растворения ТХ-100 в воде выражается следующим соотношением.

$$\Delta_{обр}H_{123} = \Delta_{см}H_{12} + \Delta_{м}H_3$$

Значение $\Delta_{обр}H_{123}$ было определено, используя термохимический цикл, описанный в работе [1] и энтальпии растворения микроэмульсии и ее компонентов в 2-пропаноле. Этот растворитель был выбран потому, что согласно [2] мицеллообразования ПАВ в низкомолекулярных спиртах не происходит. Значение $\Delta_{см}H_{12}$ определялось, применяя либо термохимический цикл, аналогичный использованному для расчета $\Delta_{обр}H_{123}$, либо используя стандартную теплоту растворения ПАВ в воде и интегральную теплоту разведения раствора 12. Сделан вывод, что для ПАВ, имеющих низкое значения ККМ, в силу экспериментальных трудностей предпочтительнее использование первого из указанных путей.

В докладе обсуждается температурная зависимость исследованных энтальпийных характеристик микроэмульсий.

1. Д.В. Батов, В.Н. Карцев. *Коллоид. журн*., 2006, ***68****(5)*, 708-710.
2. Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. *Коллоидная химия. 3-е изд., перераб и доп. М.: Высшая школа.* **2004,** 445 с.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ МИКРОЭМУЛЬСИЙ ВОДА – ПАВ – ГАЛОГЕНОУГЛЕВОДОРОД

Батов Д.В.
Институт химии растворов имени Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
bdv@dsn.ru

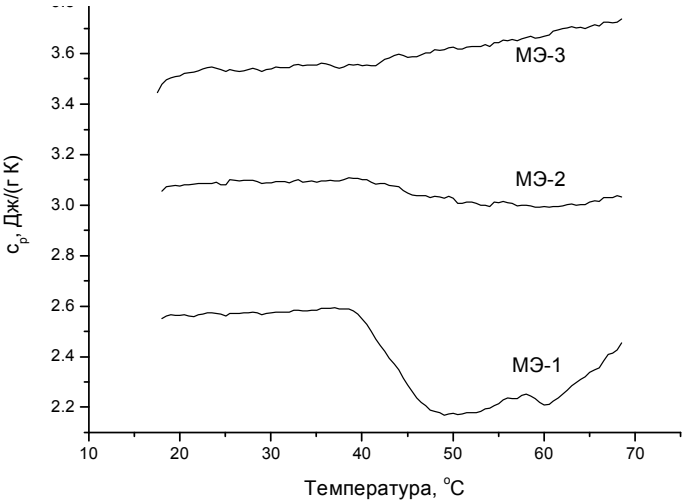
Микроэмульсии, содержащие воду и галогеноуглеводороды являются негорючими жидкостями. Это определяет их перспективное использование как огнетушащих веществ и гидравлических жидкостей для специальной техники.

Получены микроэмульсии вода – додецилсульфат натрия – триэтаноламин – 1-пентанол - 1,1,2,2-тетрафтордибромэтан с различным соотношением $H_2O/C_2F_4Br_2$ и содержанием ПАВ + ко-ПАВ ~ 22 мас.%. Визуальное наблюдение приготовленных микроэмульсий в течение 12 месяцев показало, что все микроэмульсионные системы сохраняют макрооднородность, выделения макрофаз не происходит в интервале температур 12 - 40 °С.

Состав микроэмульсий

МЭ	NaDDS	H_2O	ТЭА	Pe^nOH	$C_2Br_2F_4$
МЭ-1	8.41	28.14	7.55	6.22	49.69
МЭ-2	8.29	38.44	7.66	6.16	39.44
МЭ-3	7.08	48.81	7.42	7.10	29.59

Теплоемкость является важным свойством, характеризующим структурные особенности и изменения вещества. Изобарную удельную теплоемкость полученных микроэмульсий измеряли на дифференциальном сканирующем калориметре NETZSCH DSC 204 F1.



Результаты измерения показали, что удельная теплоемкость всех микроэмульсий монотонно повышается в интервале ~(15 – 40) °С. Это может указывать на отсутствие в этом температурном интервале фазовых переходов и резких структурных изменений в системах. При 40 °С происходит резкое уменьшение теплоемкости микроэмульсии 3. Такой ход зависимости микроэмульсии 3 интерпретирован изменением типа микроэмульсии: переходом от микроэмульсии «масло в воде» к микроэмульсии «вода в масле». Известно, что повышение температуры способствует указанным структурным превращениям в микроэмульсиях.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В ИЗОТРОПНЫХ РАСПЛАВАХ ДЛЯ ПРОГНОЗА ТЕРМОТРОПНОГО МЕЗОМОРФИЗМА

Полушин С.Г.[1], Захряпа А.В.[1], Комолкин А.В.[1], Рогожин В.Б.[1], Волкова Т.Г.[2], Насибулин А.А.[2], Соболева Ю.В.[2]
[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
polushin@land.ru

Низкомолекулярные и полимерные жидкие кристаллы (ЖК) являются перспективной основой для создания новых функциональных материалов с разнообразными свойствами. Поэтому поиск новых жидкокристаллических веществ продолжается. Для оптимизации поиска используются различные методики предсказания мезоморфизма. Экспериментальный подход, использованный в настоящей работе, основан на исследовании электрооптических свойств изотропно-жидкой фазы. Фазовый переход ЖК – изотропный расплав сопровождается характерной температурной зависимостью электрооптической постоянной Керра, которая обусловлена ближним ориентационным порядком в изотропной фазе термотропных ЖК[1-3]. Исследование электрооптических свойств изотропно-жидкой фазы веществ, не имеющих перехода ЖК – изотропный расплав, позволяет определить для них температуру T* виртуального фазового перехода 2 рода и делать выводы о вероятности мезоморфизма в этих веществах. В настоящей работе методика использована для поиска мезоморфизма в синтезированных нами сложных эфирах *n*-(N-глюкозилиден)аминобензойной кислоты. Эти вещества относятся к классу оснований Шиффа и обладают нетипичной для термотропных жидких кристаллов молекулярной структурой. Были выполнены исследования 7 гомологов этого ряда веществ методами поляризационной микроскопии, ДСК и эффекта Керра. Построение зависимостей постоянной Керра от температуры позволило определить предельную температуру существования изотропной фазы T*, которая для членов исследованного гомологического ряда лежит в пределах от -80 до 20ºС. Из полученных данных можно сделать заключение о низкой вероятности образования жидкокристаллической фазы смектического типа.

Работа выполнена в рамках Проекта Министерства образования и науки «Синтез и исследование свойств практически значимых аминов и их функциональных производных с использованием катализаторов на основе углеродных наноматериалов» в УНК «Химическая физика». Электрооптические исследования проведены при поддержке гранта РФФИ номер 12-03-00831-а.

1. Е.И. Рюмцев, С.Г. Полушин К.Н. и др. *Ж. физ. химии,*. 1995, **69**, N5, 928-931.
2. E.I.Rjumtsev, S.G.Polushin, и др. *Liquid Crystals*. 1996, **21**, 777.
3. С.Г.Полушин, А.Б.Мельников и др. *Высокомолекулярные соединения,* Сер. А, 2001, **43**, 817-825.

МОНОКРИСТАЛЛЫ СОЛЬВАТА $RbAg_3I_4 \cdot 2CH_3COCH_3$: ВЫРАЩИВАНИЕ, ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Гоффман В.Г., Гороховский А.В., Телгина О.С., Ковнев А.В., Горшков Н.В., Митрошкин С.С.
Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия
vgoff@rambler.ru

Настоящая работа посвящена синтезу монокристаллов сольвата в системе RbI-AgI-CH_3COCH_3, получению из них высокодисперсного нанопорошка $RbAg_4I_5 \cdot 0{,}2 \cdot Rb_2AgI_3$, высокопористого твердого материала и исследованию электрофизических свойств гетеропереходов с полученными наноматериалами в контакте с обратимыми и необратимыми контактами.

Для разработки способа получения сольватана была изучена система RbI-AgI-CH_3COCH_3 в температурном интервале 21…62°C.

Сольват $Ag_4RbI_5 \cdot 2CH_3COCH_3$ при температурах 20…57,7°C кристаллизуется в виде удлиненных, хорошо ограненных кристаллов, которые вне раствора быстро мутнеют и становятся непрозрачными. Весовые измерения показали, что кристаллы отожженные до постоянной массы, теряют около 11,35% своей первоначальной массы. Конечный материал не теряет своей первоначальной формы кристалла, остается твердым, и как показывают снимки, сделанные на электронном сканирующем микроскопе (рис.1), становится пористым.

Анализ спектров полученных из импедансных измерений позволил обнаружить релаксационные процессы в исследуемых материалах, которые были отнесены к эффекту Максвелла-Вагнера. В области низких частот эффективная диэлектрическая проницаемость нанокомпозита достигает порядков 10^7-10^8 (рис.2). Высокие значения диэлектрической проницаемости связаны с высокой подвижностью ионов серебра в этом классе соединений, и как следствие – возникновением релаксационных процессов. Определены ионная и электронная составляющие проводимости. Установлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости, тангенса диэлектрических потерь, параметров эквивалентной схемы гетеропереходов.

Учитывая высокое значение ионной проводимости 23…25 См/м и высокие емкостные характеристики, синтезируемый нанокомпозит может найти применение в производстве ионисторов и других преобразователей информации.

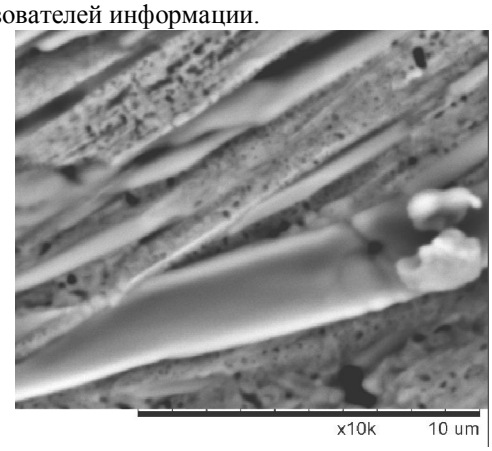


Рис.1. Микрофотография сольвата после отжига

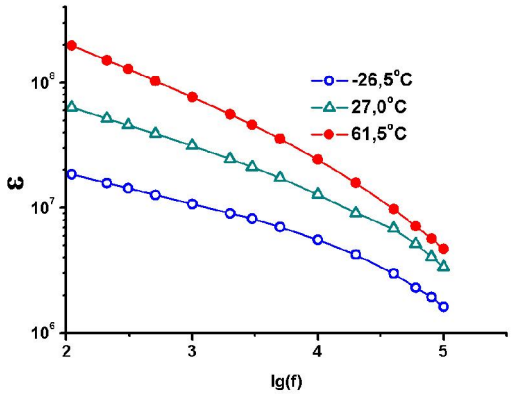


Рис.2. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости

ВЛИЯНИЕ ТИПА МОЛЕКУЛЯРНОГО АКТИВАТОРА НА ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СУСПЕНЗИЯХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Агафонов А.В., Краев А.С., Давыдова О.И., Иванов К.В., Захаров А.Г.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН г. Иваново
E-mail:ava@isc-ras.ru

Получены электрореологические характеристики систем, в которых в качестве гибридных неорганно-органических материалов - наполнителей электрореологических жидкостей были использованы композиты диоксид титана-полиэтиленгликоль и диоксид титана полипропиленгликоль, показавшие значительное увеличение электрореологического эффекта по сравнению с наполнителем из наноразмерного диоксида титана. Для установления закономерностей влияния молекул полярных органических растворителей, адсорбированных на наночастицах наполнителей электрореологических жидкостей, на величину электрореологического эффекта - изменения предела прочности суспензий

поляризуемых частиц в диэлектрических жидкостях, затвердевающих при наложении внешнего электрического поля было проведено введение в состав композиции активирующих добавок полярных органических растворителей (диполярных апротонных растворителей) различной химической природы и структуры с высокими и очень близкими значениями дипольного момента: диметилсульфоксида (3.96D), диметилформамида (3,82D), ацетонитрила (3.97D), гексаметилфосфортриамида (3.96D) различных концентраций. Исследованы диэлектрические спектры полидиметилсилоксановых суспензий с наполнителями в виде нанопорошков гибридных органо-неорганических материалов диоксид титана-полиэтиленгликоль и диоксид титана-полипропиленгликоль и на диапазоне частот 25-1000000Гц и выявлены особенности влияния на диэлектрическую проницаемость суспензий данных материалов электрических полей напряженностью до 2кВ/мм. Установлено, что в исследуемом ряду полярность молекул, наносимых на поверхность частиц наполнителей электрореологических жидкостей в качестве активаторов электрореологического эффекта, может являться фактором, влияющим на прочность структур, образующихся в результате затвердевания суспензий в электрическом поле. При этом предел текучести электрореологических жидкостей с различными наполнителями в поле напряженностью 2кВ/мм изменяется в порядке TiO2-ацетонитрил>TiO2-DMSO>TiO2-DMFA>TiO2 соответствующем порядку отношения полярности молекул активаторов к размеру их молекул.

Работа выполнена при поддержке грантом РФФИ 11-03-00639

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ПЛЕНОК, ДОПИРОВАННЫХ C_{60}

Алексеева О.В., Носков А.В., Краев А.С., Агафонов А.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
e-mail: avn@isc-ras.ru

Создание полимерных нанокомпозитов с регулируемыми свойствами - важнейшая задача физической химии высокомолекулярных соединений. Особый интерес исследователей вызывают электрические параметры композитов – их знание позволяет целенаправленно синтезировать как высокопроводящие, так и изолирующие материалы. С научной точки зрения и в плане практического использования перспективны пленочные полимеры, модифицированные наноуглеродными частицами – фуллеренами.

В настоящей работе проведена модификация полистирола фуллеренами (C_{60}) и изучены электрические свойства полученных композитов в зависимости от масс. % наполнителя. Фуллеренсодержащие полистирольные пленочные композиты получали методом полива раствора на стеклянную подложку с последующим испарением растворителя. Толщина полученных образцов (d) составляла 1.00÷1.13 мм (таблица). Для оценки диэлектрических свойств пленок были измерены их емкость и тангенс угла диэлектрических потерь и рассчитаны диэлектрическая проницаемость (ε) и удельное сопротивление вещества пленки (ρ).

Проведенные исследования показали, что для всех образцов диэлектрическая проницаемость практически не изменяется с частотой (при f=10^4÷$3.2\cdot10^6$ Гц), что свидетельствует о неполярности (слабой полярности) полученных полистирольных и композиционных фуллеренсодержащих пленок. При этом для образцов, содержащих 0.035 масс. % C_{60} получены минимальные значения ε (таблица)

Таблица

Характеристики композитов ПС+C_{60} в зависимости от состава

Концентрация C_{60}, масс. %	d, мм	ε	ρ, Ом·м
0.0	1.01	2.685	$2.40\cdot10^{12}$
0.001	1.00	2.730	$2.25\cdot10^{12}$
0.010	1.08	2.655	$3.11\cdot10^{12}$
0.035	1.13	2.540	$9.65\cdot10^{11}$
0.100	1.08	2.610	$4.90\cdot10^{11}$
0.500	1.09	2.835	$3.14\cdot10^{12}$
1.000	1.05	2.730	$1.68\cdot10^{12}$

Вывод о слабой полярности изученных полистирольных систем подтверждается результатами анализа частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь: в интервале 100÷10^5 Гц установленные значения tg не зависят от частоты и составляют 10^{-3}÷10^{-4}. Значения удельного сопротивления исследованных пленок, рассчитанные исходя из установленных величин tgδ при частоте 100 Гц (таблица), свидетельствуют об их чрезвычайно малой электрической проводимости. Это означает, что допирование полистирола электропроводящими ингредиентами (фуллеренами) в количестве до 1 масс. % не ведет к существенным изменениям в проводящих свойствах материала.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-97528-р-центр-а).

МОДЕЛИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН ИЗ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ КОМПОЗИТОВ

Калабин А.Л., Пакшвер Э.А.
Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия, 170026, наб. А. Никитина 22,
alexandr@tstu.tver.ru

Суть процесса образования полимерных волокон из растворов полимеров для композитов заключается в элонгационном течении неизотермической струи раствора полимера при гелеобразовании из-за диффузии осадителя в струю. Струйки раствора полимера проходят через жидкую ванну, содержащую осадитель полимера. Во время этого прохождения осадитель проникает в струйку раствора, и по мере его накопления в струе происходит фазовое разделение на твердую (гелеобразную) и жидкую фазы. Новая фаза полимера (гель) является слаботекучей из-за высокой, относительно раствора, сдвиговой вязкости.
Целью работы является создание модели гелеобразования при одноосном растяжении струи из растворов полимеров, которая отличается от известных возможностью рассчитывать одновременно динамику процесса растяжения и кинетику гелеобразования на основе фазовой диаграммы с учетом тепломассопереноса, двухслойной слоистой структуры и подвижной границы фаз.
Получено уравнение стационарного растяжения струи раствора полимера при фазовом разделении в ней, используя подход на основе баланса сил, действующих на струю при движении. Рассмотрены процессы диффузии и теплопереноса в струйке раствора, которые на основе фазового равновесия системы позволяют определить кинетику фазового разделения, а именно закон изменения текущей толщины геля $R_g(x)$.
Для расчета изменения фронта гелеобразования $R(x)$ использовалась диаграмма фазового разделения трехкомпонентной системы полимер – растворитель – осадитель, которая обуславливает кинетику достижения условий фазового разделения, а также влияет на структуру геля и его физико-механические свойства. Толщина геля определяться из трансцендентного уравнения

$$C[R(x),x] = C_{cr}[T(r,x)] \ ,$$

где C_{cr} – это концентрация осадителя в момент фазового перехода при температуре T, значения которых берутся из фазовой диаграммы. Это уравнение решается относительно $R=R(x)$ – координаты фронта гелеобразования, x, r – координаты в направлении, соответственно, движения струи и ее радиуса.
Расчет гелеобразования в данной модели вследствие использования численного метода решения, осуществлялся следующим образом. При численном решении системы уравнений тепломассопереноса на каждом шаге по x_i распределения концентрации осадителя $C(r_j,x_i)$ и температура $T(r_j,x_i)$ по радиусу струи сравнивались с фазовой диаграммой, представленной в этих же координатах T и C. Из этого сравнения определялась часть струи с фазой раствора полимера радиусом $R(x)$ и соответственно оставшаяся часть струи в виде геля с толщиной $R_g(x)$.
Проведено сравнение результатов расчета и экспериментальных данных, которое позволяет сделать вывод о том, что в целом предложенная модель удовлетворительно воспроизводит кинетические характеристики процесса мокрого формования из растворов полимера.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ КОНТРОЛЯ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДНЫХ ПОРОШКОВ ПО НАПРЯЖЕНИЮ НА ВАННЕ

Соколовская Е.Е. [1], Мурашова И.Б. [2], Осипова М.Л. [1]
[1] *ОАО "Уралэлектромедь", Верхняя Пышма, Россия*
[2] *Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина, Екатеринбург, Россия, e.sokolovskaya@elem.ru*

В процессе электролиза медных порошков происходит постепенное уменьшение катодной плотности тока вплоть до значений предельной плотности тока, соответствующей образованию нежелательного компактного осадка. Для каждой марки порошка [1] можно определить, при каком катодном перенапряжении ηк, так называемом граничном катодном перенапряжении ηк $_{гран}$, достигаются значения предельной плотности тока. Ведение электролиза при ηк более электроотрицательном, чем ηк $_{гран}$ гарантирует производство качественного медного порошка, но измерение катодного перенапряжения в промышленных условиях достаточно трудоёмкий процесс. Было предложено о величине ηк судить по значению напряжения на ванне Uв, поскольку основной составляющей баланса напряжения на ванне, которая влияет на изменение напряжения на ванне, является катодное перенапряжение, в то время как анодное перенапряжение, падение напряжения в электролите, падение напряжения в контактах изменяются, но незначительно. В доказательство того, что изменение напряжения на ванне Uв отражает изменение катодного перенапряжения ηк, провели опыты по электролизу медного порошка в

лабораторных и промышленных условиях, фиксируя при помощи двух записывающих цифровых мультиметров изменение обоих параметров (рис.1). Данные величины хорошо коррелируют между собой – коэффициент корреляции больше 0,9, следовательно, по величине напряжения на ванне можно косвенно судить о величине катодного перенапряжения. Измерение напряжения на ванне не составляет большого труда. Определив значение напряжения на ванне $U_{в\ гран}$, при котором $\eta_к = \eta_{к\ гран}$, и осуществляя электролиз при $U_в > U_{в\ гран}$, можно гарантировать производство качественного порошка без образования заковок.

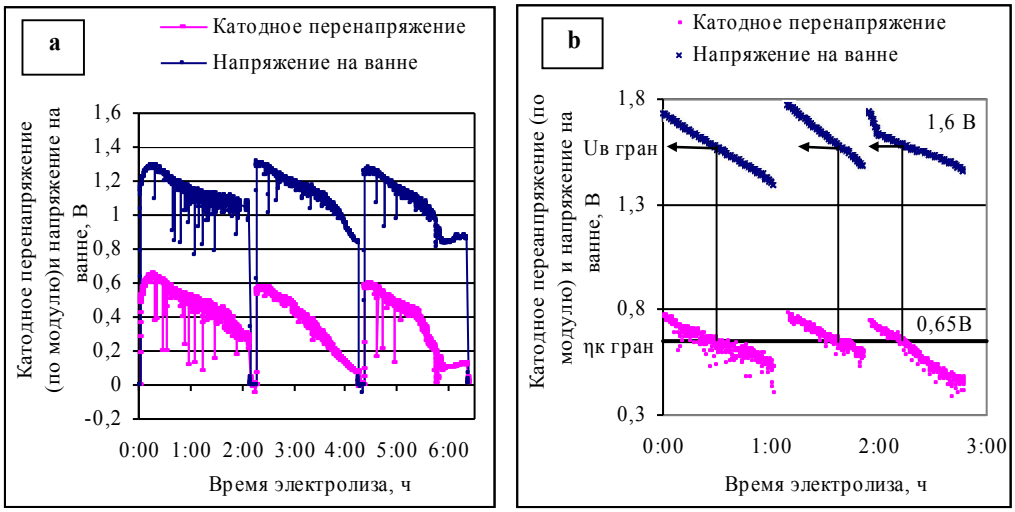


Рис.1 Изменение ηк и Uв: а) электролиз ПМС-1 в лабораторных условиях (3 периода по 2 ч), б) электролиз ПМЛ-О в промышленных условиях (3 периода по 1 ч).

1. Е.Е. Соколовская, И.Б. Мурашова и др.// Цветные металлы. 2010. №1. С. 36-39.

ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПО ТИПУ ЯДРО-ОБОЛОЧКА

Иванов К.В., Агафонов А.В., Захаров А.Г.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук
ivk@isc-ras.ru

Электрореологические жидкости (ЭРЖ) представляют собой суспензии поляризуемых частиц в диэлектрических жидкостях, способные изменять свои вязкопластичные свойства при наложении внешних электрических полей, за несколько миллисекунд переходя от состояния текучести к твердому телу. Данное явление представляет собой электрореологический эффект (ЭРЭ). Использование гибридных материалов в качестве наполнителей ЭРЖ представляет интерес вследствие возможной реализации синергетического изменения свойств, определяющих поляризационные характеристики частиц твердой фазы. Граница раздела фаз в таких материалах достаточно велика, что увеличивает межфазную поляризацию, приводя к росту ЭР активности. Сочетание фаз, неорганической/органической позволяет создавать ЭР суспензии, обладающие, с одной стороны, высоким значением диэлектрической проницаемости, которая оказывает существенное влияние на величину эффекта, а, с другой стороны, придает антисидементационные свойства суспензии. При этом органическая фаза оказывает влияние на размер, форму и пористость синтезируемого материала, что в свою очередь влияет на ЭРЭ. Целью данной работы являлось исследование диэлектрических характеристик и электрореологической активности суспензий гибридных материалов, включающих, помимо неорганического диэлектрического ядра, полимерную оболочку, являющуюся своеобразным активатором, приводящим к росту электрореологического эффекта по сравнению с наполнителем без полимерной оболочки. В качестве полимеров оболочки использовали полиэтиленгликоль (ПЭГ) полиэтиленимин (ПЭИ) и полиэтилоксазолин (ПЭО), а неорганическое ядро представляло собой наночастицы ацетататотитанила бария.

В работе приведена методика получения частиц наноразмерного порошка ацетататотитанила бария и его капсулирования полимерами ПЭГ, ПЭИ и ПЭО. Синтезированные материалы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, дифференциально-сканирующей калориметри. Проведены диэлектрические измерения 30%

суспензий синтезированных материалов в силиконовом масле в зависимости от частоты электрического поля. С помощью модифицированного вискозиметра позволяющего производить измерения в электрических полях охарактеризован ЭРЭ в суспензиях нанокомпозитов при наложении переменного и постоянного электрического поля. Проведен взаимосогласованный анализ диэлектрических характеристик суспензий и величины электрореологического эффекта.
Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 11-03-00639

ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧЕЙ НА СПЕКТР ПРОПУСКАНИЯ АГАРОВОГО ГЕЛЯ

Масимов Э.А., Имамалиев А.Р.
Бакинский государственный университет, Институт физических проблем
Rahimoglu@mail.ru

Изучение структуры геля, как особого состояния вещества, представляет большой научно-практический интерес. Многие физические свойства геля (механические, тепловые и т.д.) определяются его структурой (числа и размера ассоциатов, образующих пространственную сетку, числа и энергии сшивок между ними и т.д). Некоторые добавки, введенные в гель, эффективно меняют его структуру, следовательно, и физические свойства. Изучение интенсивности проходящего через гель света в зависимости от длины волны (спектр пропускания) носит определенную информацию о структуре геля. В данной работе исследовано влияние щелочей (NaOH и KOH) на спектр пропускания агарового геля. Измерения были проведены в спектрофотометре СФ-46 в видимой и ближней УФ и ИК-областях (185 нм-1100нм). Отметим, что мы измерили относительное пропускание, определяемая формулой $T = \ln \frac{I}{I_0}$ (где I_0 и I - интенсивность света проходящего через агаровую гель и агаровая гель с добавкой 0,2% щелочи, соответственно). Результаты измерений показаны на Рис.1, которые можно комментировать следующим образом. В коротковолновой области щелочи уменьшают пропускание агарового геля. В спектрах пропускания в ультрафиолетовой области наблюдаются два ярко выраженных пика поглощения при длинах волны $\lambda_1 \approx 220$ нм и $\lambda_2 \approx 320$ нм. Уменьшение светопропускания в коротковолновой области связан с тем, что добавление щелочей в некоторой мере раздробляет ассоциаты, уменьшает их размер, увеличивая их число. Что касается пиков поглощения, на наш взгляд, первый из них ($\lambda_1 \approx 220$ нм) соответствует карбогидроскильной группе - CH_2OH в мономере агара (агаробиоза). Второй пик ($\lambda_2 \approx 320$ нм) на наш взгляд связан с тем, что в некоторых мономерах агаробиоза ионы OH^-, вступая в водородную связь с этой группой смещают пик в длинноволновую область.

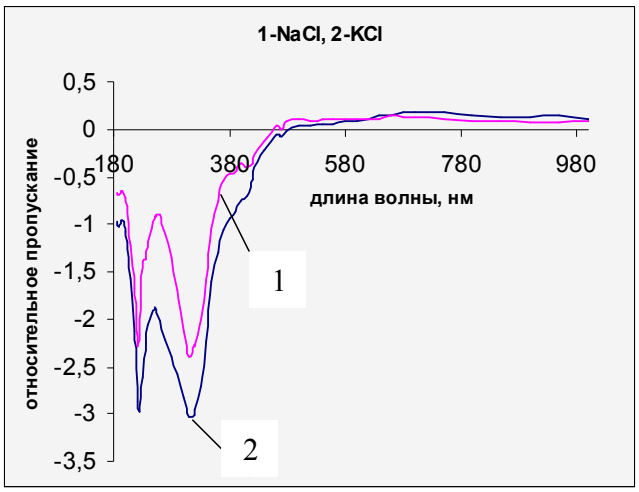


Рис.1

ПОДХОДЫ К СОЗДАНИЮ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ С ЗАДАННОЙ ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

Алексеева О.В., Багровская Н.А., Рудин В.Н., Мелихов И.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
e-mail:ova@isc-ras.ru

Учитывая актуальность проблемы получения полимерных тел с оптимальными сорбционными характеристиками, проанализирована возможность варьирования сорбционными свойствами полимерных тел путём изменения их иерархической структуры. Для этого была предложена кинетическая модель формирования пленки в процессе испарения растворителя, учитывающая образование макромолекул (I уровень иерархической структуры), объединение макромолекул в агрегаты (II уровень) и слипание агрегатов в полимерные тела (III уровень). На основе кинетической модели

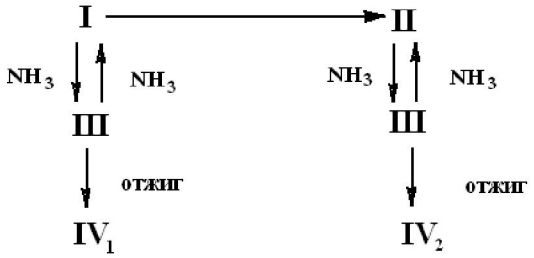
определены условия получения пленки, при которых вероятность участия в сорбционном процессе всего объема тела максимальна при сохранении пор между агрегатами, обеспечивающих миграцию сорбата в объем тела. Экспериментальные данные показали, что при образовании пленки в результате испарения растворителя из раствора полистирола в *о*-ксилоле, нанесенного на подложку, переход I →II происходит в соответствии с кинетическим уравнением типа Фоккера-Планка. При этом образуются упорядоченные агрегаты с характерной функцией распределения по массе. Объединение агрегатов (переход II→III) приводит к слою, в котором агрегаты образуют группы, пространства между которыми заполнены неупорядоченными структурами. Неупорядоченные структуры являются транспортными путями при удалении растворителя из слоя и при сорбции. Характер распределения агрегатов по массе неупорядоченных участков можно изменять, вводя в систему фуллерены и нанодисперсный гидроксиапатит. Процесс сорбции ионов металлов на полученных пленках проводили из в водных растворов $CuSO_4$ и $NiSO_4$. На основании кинетики сорбции обнаружено, что ионы сорбата относительно быстро проникают в объем пленки по неупорядоченным участкам. Затем медленно накапливаются агрегатами, причем кинетика их накопления близка к экспоненциальной, а изотерма сорбции формально описывается изотермой Ленгмюра. Данные факты позволяют определить условия формирования пленки с иерархическаой структурой, обеспечивающей эффективную сорбции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-97528-р-центр-а).

ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ В ЦЕЛЛЮЛОЗЕ ХЛОПКА

Изгородин А.К.
Ивановская государственная текстильная академия
г. Иваново, Россия, пр. Ф-Энгельса, 21, e-mail: izgorodin@mail.ru

При рассмотрении кристаллизации в целлюлозе необходимо учитывать два важнейших положения: как показано в работах Петровой В.В. и Алешиной Л.А. с соавторами, на основе анализа литературных и собственных данных, целлюлоза может находиться в шести модификациях I, II, III_1, III_2, IV_1 и IV_2 - это во-первых, а во-вторых: формирование кристаллов природной целлюлозы не является результатом термокинетических процессов, а есть следствие протекания биологических и биохимических процессов. Целлюлоза I формируется в природных материалах и может быть двух модификаций I_α и I_β. В работе Алешиной Л.А. с соавторами процессы возникновения различных полимерных модификаций целлюлозы схематично представлены так:



В докладе представлены исследования российского хлопка «Югтекс» (Ю2) различной зрелости: 60, 50, 40, 30 и 15 дней после цветения. Исследованы изменения структуры изменения на молекулярном и надмолекулярном уровнях, а также характеристики прочностных, резисторитрических, фрикционных и диэлектрических свойств волокон хлопка после увлажнения их, в том числе запариванием в течение 1÷15 секунд, нагрева волокон в температурном интервале 20÷150 ºС. Для оценки энергетического состояния поверхностной зоны волокон (кутикулы) использован термотропый жидкий кристалл МББА.

Увлажнение волокон путем кратковременного запаривания (до 15 с) вместо длительной выдержки во влажном воздухе (до 2-х суток) позволяет вычленить роль быстротекущих и медленнотекущих процессов, обуславливающих изменения характеристик свойств волокон до 10^4 раз.

Использованием инфракрасной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и двойного лучепреломления была оценена степень кристалличности волокон на молекулярном, надмолекулярном и микроструктурном уровнях. Применение нейросетевой технологии и многоизопроцессорной вычислительной техники позволило вычленить «слабые» рефлексы, возникающие на «зашумленных» дифрактограммах в зоне расположения основных рефлексов.

Полученные зависимости характеристик свойств, параметров кристаллитов волокон в поверхностной зоне и во внутреннем объеме волокон от: температуры – до 150 ºС, влагосодержания и степени зрелости позволили, установить особенности кристаллизации в целлюлозе хлопка

ПОЛИМОРФИЗМ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ: БИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЕ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Леонидов Н.Б.[1,2]
[1]*Рязанский государственный медицинский университет имени академика И.П. Павлова, Рязань, Россия*
[2]*Институт теоретической и экспериментальной биофизики Российской академии наук, Пущино, Россия*
n.leonidov@yandex.ru

В современной биофармации полиморфизм лекарственных веществ рассматривается как один из важнейших физических факторов, определяющих эффективность и стандартизованность фармацевтической продукции. Это достигается нормированием термодинамического и кристаллического состояния лекарственного вещества, а также показателей его растворимости и биодоступности. Именно эти требования включены в фармакопеи практически всех развитых стран. Для создания и производства фармацевтических продуктов обязательна стабильность синтезируемой твердой фазы, идентичность дисперсности и кристаллической структуры. Однако, чем выше стабильность кристаллической фазы, тем ниже её показатели растворения, всасывания и биоактивности. Поэтому наиболее устойчивые модификации лекарственного вещества обладают наихудшими биофармацевтическими характеристиками. Улучшение этих характеристик за счет повышения энергии кристаллической решетки и дисперсности вещества приводит к снижению стабильности кристаллической фазы и к возможному проявлению её бионеэквивалентности. Поэтому важнейшей практически значимой и до сих в целом не решённой проблемой химии и фармацевтической технологии является получение лекарственного вещества в виде физически устойчивой (время жизни более 3 лет) высокоэнергетической кристаллической или аморфной модификации.
Другой значимой и не решённой проблемой является проявление у многих лекарственных веществ при кристаллизации, сушке или технологических операциях конформационного полиморфизма. В этом случае полиморфный переход приводит к изменению конформации молекул, что, в свою очередь, влияет на субстрат-рецепторные взаимодействия, мембранную проницаемость и фармакодинамику вещества. Эти различия выявляются не только в изменении фармакологического эффекта, но и в появлении новых биологических свойств. Крайне важным следствием конформационного полиморфизма является эффект сохранения различий биоактивности модификаций вещества в растворе. Это имеет важное практическое значение, так как открывает возможность создания новых высокоэффективных лекарственных форм. Изменение фармакологических характеристик растворов конформационных модификаций одного и того же лекарственного вещества меняет классические представления об исчезновении различий полиморфных модификаций при их растворении. Это требует, с одной стороны, развития новых методов контроля качества лекарственных веществ и лекарственных форм, с другой стороны, позволяет разработать технологические подходы к повышению эффективности не только вновь синтезируемых биологически активных веществ, но и дженериковых версий лекарственных субстанций с возможностью их повторной патентной защиты и вывода на рынок как оригинальных продуктов.

БИОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

Иванов В.К.[1], Третьяков Ю.Д.[2]
[1]*Институт общей и неорганической химии Российской академии наук, Москва, Россия*
[2]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
van@igic.ras.ru

В настоящей работе обсуждены результаты междисциплинарных исследований, посвященных анализу механизмов формирования, разработке методов направленного синтеза, изучению физико-химических свойств и биологической активности нанокристаллического диоксида церия [1-3].
Определены закономерности формирования нанокристаллического CeO_2 при синтезе из водных и водно-спиртовых растворов солей Ce(III) и Ce(IV). Систематически исследована динамика роста наночастиц CeO_2 в гидротермальных и гидротермально-микроволновых условиях в широком диапазоне температур (до 210^{o}C), а также при высокотемпературном (до 700^{o}C) отжиге, установлено, что рост частиц осуществляется по механизму ориентированного сращивания кристаллитов. Разработаны методы получения нанопорошков CeO_2 с заданным размером частиц в пределах от 1 до 50 нм. Предложены методы получения устойчивых неводных и водных коллоидных растворов нанокристаллического CeO_2, в т.ч. стабилизированных аденозинтрифосфатом, лимонной и полиакриловой кислотами, олиго- и полисахаридами, пантенолом и др. Предложены методы получения нанопорошков CeO_2, допированного

РЗЭ (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Yb), с частицами ультрамалого размера (менее 5 нм). Разработаны методы получения водных и гликольных золей твердых растворов на основе CeO_2.
Впервые установлено влияние размерного эффекта на ряд физико-химических свойств нанокристаллического CeO_2. Определена зависимость параметра элементарной ячейки CeO_2 от размера частиц в диапазоне 2–50 нм. Впервые продемонстрирована зависимость биологической активности CeO_2 от размера наночастиц. Установлена высокая антиоксидантная активность золей нанокристаллического CeO_2. Показано, что нанокристаллический CeO_2 способен обеспечивать эффективную защиту живых систем от окислительного стресса различной природы, в т.ч. вызываемого УФ-облучением.
Впервые продемонстрирована противовирусная активность CeO_2.
Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 11-03-00828, 11-02-01103)

1. В.К. Иванов, А.Б. Щербаков, А.В. Усатенко. *Успехи химии*, 2009, **78**, 924-941.
2. А.Б. Щербаков, В.К. Иванов, Н.М. Жолобак и др. *Биофизика*, 2011, **56**, 995-1015.
3. N.M. Zholobak, V.K. Ivanov, et al. J. Photochem. Photobiolog. B, 2011, **102**, 32-38.

БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЖЕЛАТИНА И ОРТОФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Солоненко А.П., Голованова О.А., Фильченко М.В., Ишутина В.С.
ОмГУ им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия
anna.petrovna@bk.ru

Биорезорбирумые композиты, в состав которых входят биоразлагаемая органическая и биоактивная минеральная компоненты, все чаще становятся объектами исследований, нацеленных на создание материалов для восстановления утраченных или поврежденных участков твердых тканей человека. Интерес к данному типу смесей обусловлен тем, что введение в их состав органической составляющей позволяет повысить биоактивность материала и улучшить ряд других его характеристик.
Цель работы - синтез композитов желатин-ортофосфат кальция, физико-химическое исследование свойств осажденных фаз, изучение их биоактивности в сравнении с характеристиками чистых гидроксилапатита и брушита.
Условия эксперимента. Ортофосфаты кальция получали методом осаждения в водном растворе желатина (марки П-11) при комнатной температуре (22 – 25 ºС) согласно уравнениям (1-2):

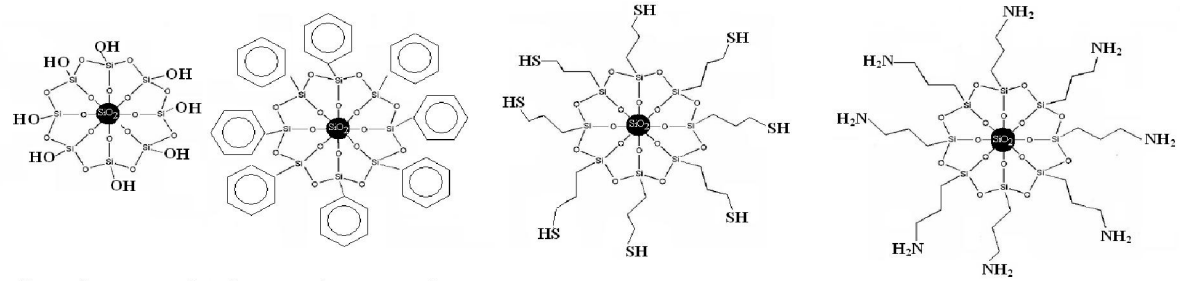
$$(1)\ 10\ Ca(NO_3)_2 + 6\ (NH_4)_2HPO_4 + 8\ NH_4OH \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 20\ NH_4NO_3 + 6\ H_2O,$$
$$(2)\ Ca(NO_3)_2 + (NH_4)_2HPO_4 + 2\ H_2O \rightarrow CaHPO_4 \cdot 2H_2O + 2\ NH_4NO_3.$$

Концентрацию желатина в системах варьировали в диапазоне 0 - 2 г/л. Соотношение C_{Ca}/C_{HPO4} задавали равной 1.70 (1) и 1.00 (2). Кислотность среды корректировали при помощи растворов NaOH (20 %) и/или HNO_3 до значений pH = 6.00, 9.00, 12.00 для синтезов по реакции (1) и pH = 5.50 (2).
Время кристаллизации - двое суток.
Методы исследования. РФА («D8 Advance», Bruker); ИК-Фурье-спектроскопия («ФТ-801», таблетки с KBr); анализ удельной поверхности (БЭТ, «Сорбтометр»); ТГА («STA-449C Jupiter», Netzsch); гравиметрия (муфельная печь «LOIP LF-7/13-G2», Россия); оптическая микроскопия (микросокоп «МБР-1»); ионометрия растворов (pH, pCa: pH-метр «pH-150МИ», иономер «И-160МИ», совместно с кальций селективным электродом «ЭЛИС-121Ca»); химический анализ состава растворов (Ca^{2+} [РД 52.24.403-94], PO_4^{3-} [ГОСТ 18309–72]).
Результаты. Установлено, что в изучаемых условиях происходит образование смесей желатин - ортофосфат кальция. Получена зависимость от величины соотношения концентраций растворов неорганических реагентов, а также значения pH среды природы осаждаемой минеральной фазы и отсутствие корреляции последней с содержанием желатина в системе. Изучены процессы термопревращения синтетических композитов, а также закономерности их растворения в 0.9 % растворе NaCl. Определено, что полученные образцы, содержащие органическую и минеральную составляющие, проявляют способность растворяться в слабокислой среде изотонического плазе крови раствора хлорида натрия, за счет чего они могут выступать в качестве источника ионов кальция и фосфата при построении гидроксилапатита костной ткани *de novo* под действием специализированных клеток. Сделано заключение, что по характеристикам биоактивности и резорбируемости осажденные смеси желатин - ортофосфат кальция превосходят чистые фазы гидроксилапатита и брушита.

ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛСИДОМИНА С МАТЕРИАЛАМИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫМИ НОСИТЕЛЯМИ ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА

Алёшина Н. А., Парфенюк Е. В.
Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук
153045, Россия, Иваново, ул. Академическая,1
ana@isc-ras.ru

Пористые неорганические и органо-неорганические матрицы часто предлагаются в качестве носителей лекарственных препаратов с целью снижения их побочных эффектов, повышения терапевтического индекса, устойчивости при хранении. В данном исследовании в качестве такой матрицы выбран нанопористый аморфный диоксид кремния, который является биодеградируемым материалом, обладает биологической инертностью, высокой адсорбционной способностью, устойчивой структурой, возможностью легкого модифицирования поверхности, регулирования размера и пористости частиц.



Лекарственный препарат молсидомин широко применяется клинически как сосудорасширяющее, антитромбоцитарное средство. Молсидомин (N-этоксикарбонил)-3-(4-морфолиносиднонимин) относится к мезоионным соединениям и содержит сопряженную систему связей, в которую входят связи экзоциклической группы и чередующиеся заряды всех атомов пятичленного гетероцикла. С одной стороны, он обладает ароматическими свойствами, с другой – имеет диполярную природу. Поэтому с целью подбора оптимального носителя для молсидомина были синтезированы нанопористые материалы диоксида кремния, содержащие различные по природе поверхностные функциональные группы.Немодифицированный диоксид кремния был синтезирован золь-гель методом, используя моносахарид фруктозу в качестве темплата. Синтезированный материал являлся нанопористым (диаметр пор ~ 3 нм), обладал высокой удельной поверхностью, объемом пор и практически монопористой структурой. Модифицирование поверхности этого материала проводилось методом «прививки». Введение функциональных групп доказано методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. Параметры пористой структуры указанных материалов диоксида кремния получены с помощью метода низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Проведено исследование адсорбционной способности синтезированных материалов по отношению к молсидомину. Адсорбция препарата проводилась в буферном растворе при pH = 7.4. при различных температурах. Для математической обработки полученных изотерм были использованы уравнения Ленгмюра, Фредлиха и Сипса. Данные теории позволили вычислить константы связывания и адсорбционные ёмкости данных носителей. Из температурного ряда были вычислены термодинамические характеристики адсорбции. Полученные данные позволили получить информацию о природе взаимодействий, ответственных за адсорбцию молсидомина, а также выделить перспективность применения синтезированных материалов в качестве носителей для лекарственного препарата молсидомин.

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СУБЛИМАЦИИ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,3-ТИАЗИНА

Ольхович М.В., Шарапова А.В., Блохина С.В., Перлович Г.Л.
Институт химии растворов им. Г.А.Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
omv@isc-ras.ru

Важным аспектом разработки новых лекарственных препаратов является исследование физико-химических свойств потенциальных кандидатов лекарственных соединений. Энтальпия сублимации относится к числу фундаментальных характеристик твердого состояния органических соединений, поскольку позволяет оценивать термодинамические свойства вещества в различных его состояниях, связывать их с

кинетическими константами, сопоставлять энергию связи и изменения энергетических характеристик со структурой вещества.

Спиросоединения относятся к классу химических веществ успешно используемых в медицине. Лекарственные средства на их основе обладают высокой биологической активностью и применяются в качестве кардиотонических, антиаритмических и противоопухолевых агентов. Спиропроизводные широко представлены в специализированных патентных базах как перспективные препараты для лечения нейродегенеративных заболеваний.

Объектами настоящего исследования являлись восемь новых молекулярных кристаллов класса спиропроизводных 1,3-тиазина с алкильными радикалами и атомами галогенов в качестве заместителей. Цель работы заключалась в изучении влияния особенностей молекулярного строения новых спиропроизводных тиазина на термофизические и сублимационные свойства.

Методом переноса инертным газом-носителем получены температурные зависимости давления насыщенного пара и рассчитаны термодинамические функции процессов сублимации исследованных соединений. Установлена линейная корреляция между давлением насыщенного пара и температурой плавления изученных веществ: $\ln P = 19.81 - 0.08 \cdot T_m$ ($R = 0.9505$). Данное уравнение может быть использовано для оценки давления насыщенного пара соединений близкой химической структуры по известным значениям температур плавления.

Анализ термодинамических функций показал, что более высокие величины ΔG_{sub}^{298} имеют соединения с атомами галогенов. Для всех исследованных спиросоединений реализуется компенсационный эффект с преобладанием энтальпийных вкладов в энергию Гиббса. Выявлена близкая к линейной корреляция между энтальпиями сублимации и испарения исследуемых соединений, что позволяет сделать вывод об одинаковом характере межмолекулярных взаимодействий в кристаллическом и жидком состояниях веществ. Получены корреляции термодинамических параметров процессов сублимации с термофизическими свойствами спиропроизводных и молекулярными дескрипторами

Работа поддержана РФФИ (проект № 12-03-00019-а), проектом BioSol (проект № 2010-1.1-234-069) и Федеральной целевой программой поддержки науки и инноваций (проект № 02.740.11.0857)

NEW FELODIPINE CRYSTALLOSOLVATES: STRUCTURE AND THERMODYNAMIC PROPERTIES

Blokhina S.V., Perlovich G.L., Manin N.G., Volkova T.V.
Institute of Solution Chemistry Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia
svb@isc-ras.ru

Polymorphism and solvatomorphism of drug compounds greatly influence on kinetic and thermodynamic solution parameters, membrane permeability, bioavailability and so on due to their possibility to change essentially substance properties. Understanding the influence of solvatomorphic phase's crystal structure and their individual components on thermodynamic characteristics of crystal lattices (and as a consequence on solution processes) is an actual problem for the obtaining of new bioavailable drugs. Felodipine (Fel) (ethyl methyl 4-(2,3-dichlorophenyl)-1,4-dihydro-2,6-dimethyl-3,5-pyridinedicarboxylate,) was chosen as the object of this study.

As a result of the screening felodipine crystallosolvates from the organic solvents related structurally to formamide, [Fel + N-Me-FA] and [Fel + DMFA] crystallosolvates single crystals with (1:1) stoichiometry undeclared before were obtained. The structures were solved by X-ray diffraction methods. The comparative analysis of polymorphic forms I, II and crystallosolvates was carried out. The introduction of solvent molecules in the crystal lattice increases the volume structural unit with respect to unsolvated phases sufficiently strong (approximately 10%), nevertheless the compounds keep thermodynamically stable. In our opinion, the essential role in such stabilization both hydrogen bond nets and entropy factor. The essential variation of felodipine molecule conformationsl state in the crystals of solvated and unsolvated phases was disclosed.

The process of felodipine form I sublimation was studied and thermodynamic functions were calculated. The solution calorimetric approach was used to define the phase transition enthalpy between the two felodipine polymorphic modifications and also between crystallosolvate and unsolvated phase. Felodipine crystallosolvates crystal lattice energy increases in comparison with unsolvated form I by the following values: for FA on 43.5 ± 1.2 kJ/mol^{-1}; for NMe-FA on 4.2 ± 0.5 kJ/mol^{-1}; for DMFA on 20.9 ± 0.6 kJ/mol^{-1}. Phase transition enthalpy of one felodipine phase to another is ΔH_{tr}^{298} *(I→II)* = 2.2 ± 0.4 kJ/mol^{-1}.

The kinetic solubility curves both for felodipine form I and crystallosolvates in water under 25^{o}C were obtained. It was estimated that the water solubility increase for felodipine and [Fel+FA] and [Fel+DMFA]

crystallosolvates takes place only during the first hour of the experiments. At that, the peak looks like a classical “spring” form.
The distinguishing feature of [Fel+N-Me-FA] kinetic solubility curve is the long-term (up to 16 hours) keeping of heightened felodipine solubility.
This work was supported by the grant Russian Foundation for Basic Research (№ 12-03-00019-a), BioSol project (№ 2010-1.1-234-069) and the Federal Program to Support for Science and Innovation (№ 02.740.11.0857).

ЭНТРАПИРОВАНИЕ БЕЛКОВ В МАТРИЦУ КСЕРОГЕЛЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Виноградов В.В., Агафонов А.В.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии растворов им. Г.А.Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
vvv@isc-ras.ru

Начиная с 1990 – х годов золь – гель метод был успешно использован для капсулирования различных биообъектов: белки, ферменты, бактерии, клетки и др. Капсулирование происходит при непосредственном введении биомолекул в золь в процессе образования неорганического полимерного каркаса при температуре окружающей среды. При этом образуется гель с активной фазой, равномерно распределенной по внутренней поверхности геля (или ксерогеля). Физические характеристики (такие как плотность, размер пор и наноструктура) таких материалов, полученных в процессе золь – гель синтеза, могут варьироваться за счет регулирования кинетики протекания реакций гидролиза и дальнейшей конденсации. В отличие от традиционно применяемых матриц на основе SiO_2, матрицы гидроксоформ оксидов алюминия являются слабо изученными, несмотря на то, что потенциал их использования огромен.
В данной работе, псевдобемитовый (AlOOH) золь, приготовленный при различных значениях pH, был использован в качестве матрицы для энтрапирования модельного белка – бычьего сывороточного альбумина для увеличения его термической стабильности. Предложены подходы, позволяющие регулировать размер и структуру формирующихся композитов при использования их в качестве потенциальных вакцин.
Для регулирования pH среды и процессов пептизации псевдобемитового золя были использованы азотная кислота, уксусная кислота и ультразвуковая обработка. В зависимости от условий синтеза были получены биоматериалы, характеризующиеся различной удельной площадью поверхности (от 67 до 370м^2/г), размером пор(от 2.3 до 3,7 нм) и обьемом пор (от 0.053 до 0.341 см^3/г). По результатам рентгенофазового анализа показано, что основной кристаллической фазой в составе биокомпозитов является псевдобемит со средним размером кристаллитов 10 нм. По данным атомно – силовой микроскопии образцы имеют размер частиц от 15 до 300 нм. Впервые показана высокая термическая стабильность белковых препаратов, энтрапированных в матрицу оксида алюминия . По результатам дифференциальной сканирующей калориметрии смещение температуры денатурации свободного белка по сравнению с энтрапированным составило 26°C в сторону более высоких температур. Открытие данного эффекта на системах оксида алюминия позволит существенно повысить термическую стабильность применяемых вакцин и, тем самым, существенно улучшить их эксплуатационные характеристики
Работа поддержана грантом Президента РФ для молодых кандидатов наук № МК-2229.2012.3.

СТРУКТУРА ФОСФОЛИПИДНОГО БИСЛОЯ И КЛЕТОЧНЫХ МЕМБРАН В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕЛАФЕНА

Алексеева О.М., Шибряева Л.С., Кременцова А.В., Миль Е.М., Бинюков В.И., Голощапов А.Н., Бурлакова Е.Б.
Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля, РАН Москва, Россия
olgavek@yandex.ru

При изучении влияния биологически активных веществ (БАВ) на природные объекты необходимым этапом является исследование воздействия БАВ в широком диапазоне концентраций на модельных системах с применением биофизических методов. Это позволяет детальнее представить возможные механизмы сложнейших воздействий БАВ на клеточном уровне.

В настоящей работе проведено тестирование влияния регулятора роста растений мелафена (меламиновая соль бис (оксиметил) фосфиновой кислоты) в широком диапазоне концентраций (10^{-17}-10^{-3} М) на модельную мембрану мультиламмелярных липосом сформированных из димиристоилфосфатидилхолина (ДМФХ) - индивидуального насыщенного фосфолипида. Стандартным методом дифференциальной сканирующей калориметрии (со скоростью подачи тепла к ячейке измерения 1 град./мин.) в присутствии высоких концентрациях мелафена было обнаружено увеличение температурного интервала термоиндуцированного перехода. Увеличилась температура максимума фазового перехода, энтальпия и полуширина полуперехода (т.е. уменьшилась кооперативность), что является свидетельством стабилизации бислоя в присутствии гидрофильного мелафена. Дальнейшее исследование с применением последовательности ряда более низких скоростей подачи тепла к ячейке (1; 0,5; 0,25; 0,125 град./мин.) выявило четкую закономерность в воздействии растворов мелафена на микродоменную структуру бислоя. Разная скорость подачи тепла к ячейке с образцом вызывает изменения организации микродоменов в контрольном образце мультиламмелярных липосом ДМФХ. Уменьшение скорости прогрева снижает величину энтальпии, температуры максимума перехода. Незначительно меняется полуширина полуперехода, являющаяся величиной, обратной кооперативности перехода. При высоких и сверхмалых концентрациях мелафена зависимость изменений термодинамических параметров ДМФХ от скорости прогрева были выше контрольных. В диапазоне малых и средних концентраций (10^{-14}–10^{-10} М) наблюдается резкий экстремум: микродомены ДМФХ максимально изменяют свою организацию в зависимости от скорости прогрева. Тестирование на модели показало, что мелафен в области средних и малых концентраций вызывает значительные структурные перестройки единообразной липосомальной мембраны. Это нашло отражение и в воздействии мелафена на функционирование клеток животного происхождения. Было показано, что 1) изменяется морфология эритроцитов: мелафен 10^{-11} М и выше снижает величины параметров АСМ имиджей эритроцитов; 2) изменяется общий клеточный ответ - объем клеток, регистрируемый по светорассеянию разбавленной суспензии, как трансформированных АКЭ клеток, так и нормальных клеток: белых клеток крови и тимоцитов, также зависит от концентрации добавляемых водных растворов мелафена; 3) в клетках АКЭ мелафен инициирует вхождение в апоптоз.

ВЫДЕЛЕНИЕ СТЕРЕОМЕРОВ 1-(6-БРОМ-2-ХЛОРХИНО-3-ЛИЛ)-4-ДИМЕТИЛАМИНО-2-(НАФТАЛЕН-1-ИЛ)-1-ФЕНИЛБУТАН-2-ОЛА

Кочетков К.А., Галкина М.А., Галкин О.М., Амбарцумян А.А.
Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия, *const@ineos.ac.ru*

Соединения класса аминоспиртов обладают широким спектром биологической активности. Недавно нами разработан метод синтеза диастереомерно чистых диаминоспиртов – новых структурных аналогов противотуберкулезного препарата этамбутола [1]. Физиологическая активность стереоизомеров обычно отличается друг от друга, поэтому поиск доступных путей очистки и выделения отдельных стереомерных форм веществ для получения новых функциональных производных, обладающих потенциальной физиологической активностью весьма актуален. Ранее мы использовали кристаллизацию диастереомеров [2] и ферментативное разделение [3–4] для препаративного получения энантиомерно и диастереомерно чистых соединений разнообразного строения. Среди потенциальных противотуберкулезных препаратов в последнее время интенсивно изучаются обладающие антибактериальным эффектом производные аминоспиртов, содержащие дополнительные хинолиновые, нафталеновые и бензольные фрагменты и выделяемые, как правило, в виде смеси диастереомеров.

Объектом данного сообщения явилось кристаллизационное выделение отдельных диастереомеров 1-(6-бром-2-хлорхино-3-лил)-4-диметиламино-2-(нафтален-1-ил)-1-фенилбутан-2-ола и расщепление их на энантиомеры. Данное соединение в виде смеси диастереомеров **I** и **II** с соотношением 1:1 получали, конденсируя 3-диметиламино-1-пропионафтон и 2-хлор-6-бром-3-бензилхинолин с использованием диизопропиламида лития. Оно является аналогом известных антибактериальных веществ и, согласно теоретическому расчету по программе PASS, потенциально физиологически активным веществом. Для выделения отдельных диастереомеров использовали их различную растворимость в хлороформе и четыреххлористом углероде, что позволило после дополнительных перекристаллизаций смесей обогащенных одним из стереомеров, выделить чистые диастереомеры **I** и **II** с высокими выходами. Строение диастереомеров подтверждено данными ИК и ЯМР ^{1}H, ^{1}H{^{13}C}, ^{13}C{^{1}H}-спектров, а также рентгеноструктурным анализом.

Энантиоселективное ацилирование каждого из диастереомеров в растворе в присутствии липазы PPL привело к последующему выделению отдельных энантиомеров соединений **I** и **II** и их ацетильных производных.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (программа П-5 «Фундаментальные науки — медицине»), ОХН РАН (программа № 09 «Биомолекулярная и медицинская химия») и РФФИ (грант 11-04-01245).

1. L.A. Sviridova, A.N. Tavtorkin, G.A. Golubeva, K.A. Kochetkov, *Amino Acids*, 2012**, 42,** published online:15 March 2012, DOI 10.1007/s00726-011-1187.
2. М.А. Галкина, О.М. Галкин, К.А. Кочетков, *Хим. Фарм. Журн*, 2012, **46** (1), 45-48.
3. E.A. Markvicheva, V.I. Lozinsky, F.M. Plieva, L.D. Rumsh, V.P. Zubov, J. Maity, R. Kumar, V. Parmar, Y.N.
   Belokon, K.A. Kochetkov. *Pure Appl. Chem.*, 2005, **77** (1), 227-236.
4. K.A. Kochetkov, M.A. Galkina, O.M. Galkin, *Mendeleev Comm*., 2010, **20** (11), 314-315.

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ ФТОРИД- И ХЛОРИД -ИОНОВ

Голованова О.А., Строгина А.С.
ОмГУ им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия
Golovanoa2000@mail.ru

Известно, что фтор и хлор содержатся во всех тканях организма. При этом фтор может находиться в нескольких формах: кристаллическая форма фторапатита - зубы, кости; в комплексе с органическими веществами гликопротеидами. Образуется органический матрикс эмали, дентина, костей; 2/3 общего количества фтора находится в ионном состоянии в биологических жидкостях: кровь, слюна.

Известно, что фтор принимает участие в процессе минерализации зубов и костей, он связывается с белками органического матрикса, способствует образованию более прочных кристаллов ГАП и F-апатитов (фторгидроксилапатит – ФГА), влияет на бактерии полости рта, принимает участие в регуляции поступления Са в твердые ткани зуба.

Многие исследователи полагают, что использование ФГА в качестве материала для имплантата должно улучшать его стабильность в химически активной среде человеческого организма (за счёт присутствия F^-), при сохранении биоактивности и биосовместимости, присущих ГА. Однако степень замещения групп OH^- ионами фтора не должна превышать 10%, во избежание отрицательных биологических последствий, в частности флюороза.

К настоящему времени известно относительно небольшое количество опубликованных исследований поведения ФГА-керамики в биологических средах. Актуальным являются дополнительные исследования как в области технологии ФГА-керамики, так и оценки её биологического поведения в экспериментах *in vitro* и *in vivo*.

Цель работы - исследование влияния фторид и хлорид -ионов на процесс формирования фосфатов кальция.

Кристаллизацию фосфатов кальция изучали *in vitro* в среде, по электролитному составу приближенной к ротовой жидкости человека. В отдельных опытах в модельные растворы вводили добавки фторид и хлорид -ионов. С интервалом 10, 20, 30 и 40 дней определяли массу образовавшейся твердой фазы. Состав полученных осадков определяли с помощью (РФА, ИК-спектроскопия, потенциометрия) и химических методов. Далее изучали растворимость и термическую устойчивость полученных фаз.

В работе установлено, что при варьировании концентрации допирующих добавок происходит фазовые переходы брушит (фазы-предшественника гидроксилапатита), смешанная фаза и гидроксилапатит. Показано, что масса твердой фазы из растворов с различной концентрацией фторид и хлорид -ионов увеличивается со временем.

Найдено, что все образцы, полученные в экспериментах, имеют схожий вид кривых растворения, различающиеся значениями максимального pH, которое достигается в процессе растворения. Полученные результаты указывают на перспективность изучения фторсодержащих апатитов для дальнейшего их использования в биотехнологиях.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (ГК № 16.740.11.0602) и при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-05-00881-а, грант № 11-05-90425-Укр_ф_а).

КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ГИДРОГЕЛЕЙ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ СОНОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Гопин А.В.
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
gopin@radio.chem.msu.ru

В последнее время широкое распространение получили так называемые «умные» материалы («smart materials»). Это материалы, свойства которых могут существенно изменяться при приложении внешнего воздействия. Таким воздействием могут быть механические напряжения, температура, pH, электрическое или магнитное поле. Особенно остро потребность в «умных» материалах ощущается в медицине. Одним из аспектов их медицинского применения является направленный контролируемый транспорт лекарственных веществ. Для реализации такого транспорта необходимо создать лекарственную форму (контейнер), способную в результате внешнего физического воздействия выделять активное вещество в очаг поражения.

В нашей работе в качестве управляющего внешнего физического воздействия был выбран ультразвук средней интенсивности. Ультразвук сочетает в себе ряд достоинств. Это направленность, достигаемая фокусировкой в заданной области, высокая проникающая способность, относительная безопасность воздействия на организм, хорошо разработанная техническая база. Энергия ультразвука в биологической среде, в основном, трансформируется в тепло. Исходя из этого, материалом для контейнера может служить термочувствительный полимерный гидрогель, содержащий кристаллы твердофазных включений. При нагревании до критической температуры (нижней критической температуры растворения) происходит макроскопическое сжатие гидрогелевого образца, сопровождающееся выходом жидкости из его объема в окружающую среду. Наличие же твердофазных включений, как было показано ранее [1], приводит к увеличению поглощения ультразвука гидрогелем и, следовательно, к большему выделению тепла в нем, что обеспечивает более быстрый отклик контейнера на внешнее воздействие.

В настоящей работе были изготовлены гидрогелевые контейнеры на основе поли-(N-изопропилакриламида). Критическая температура для таких гидрогелей составляет ~35 °C. В качестве кристаллических твердофазных модификаторов использовали гидроксиапатит, сульфат бария и фталоцианин железа (II). Для осуществления управляющего воздействия был выбран ультразвук с частотой 2,64 МГц и интенсивностью 1-5 Вт/см^2. Синтезированные образцы показывают значимое, от 5 до 10 раз, изменение объема при переходе через критическую точку. Также была исследована динамика выхода тестового препарата из контейнера при ультразвуковом воздействии. Образцы, содержащие кристаллы твердофазных включений, показывают существенно более быстрый выход препарата. Ускорение выхода достигает 3-5 раз.

Таким образом, продемонстрирована возможность создания контейнеров с контролируемым выходом лекарственного препарата с ультразвуком в качестве управляющего воздействия.

1. Николаев А.Л., Гопин А.В., Божевольнов В.Е., Трещалина Е.М., Андронова Н.В., Мелихов И.В. *Акустический журнал*, 2009, **55**, 565–574.

ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ФАРМПРЕПАРАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ СРЕД

Кузнецова И. В., Гильмутдинов И.И., Гильмутдинов И.М., Сабирзянов А.Н., Гумеров Ф.М.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
Irina301086@rambler.ru

Получение фармацевтических субстанций в виде частиц с микронными и субмикронными размерами является одним из перспективных направлений создания новых высокоэффективных лекарственных форм. Размер частиц определяет размеры поверхности, которые в свою очередь контролируют скорость растворения и действие лекарства. Сверхкритические флюидные (СКФ) технологии открывают большие возможности для создания новых материалов медицинского назначения и лекарственных форм нового поколения. Одним из самых перспективных сверхкритических методов для производства микро и наночастиц является процесс быстрого расширения сверхкритических растворов (RESS метод). В процессе RESS, чтобы получить вещество, сначала необходимо растворить его в сверхкритическом растворителе, обычно CO_2, затем сверхкритический раствор расширяется через сопло или капилляр с малым диаметром. В настоящей работе создана экспериментальная установка для реализации процесса RESS. На установке RESS была проведены серии экспериментов по получению частиц полимеров, таких как полиизобутилен и полиэтиленгликолей различной молекулярной массы.

Полиэтиленгликоль используется в фармацевтической промышленности для капсулирования, что позволяет фармацевтическим субстанциям лучше усваиваться организмом. В рамках изучения возможности данной технологии для диспергирования фармпрепаратов были проведены эксперименты со следующими субстанциями: ацетилсалициловой кислотой, метилпарабеном, ибупрофеном, доксазозином мезилата. В опытах изменялся один из параметров (P, T, L/D), а остальные оставались постоянными, что позволило определить влияния конкретного параметра на размер и дисперсность частиц.

Опыты с метилпарабеном и ибупрофеном были проведены в широком интервале температур и давлений (температура насытителя от 40 до 90 ^{0}C, температура сопла от 60 до 110 ^{0}C, давление от 15-35 МПа) с соплами различной геометрии, с отношением длины сопла к диаметру отверстия сопла (L/D): 200/150; 300/80; 300/50; 800/80 мкм. Получены частицы метилпарабена размером от 30 нм до 3 мкм. Результаты диспергирования метилпарабена показали, что с увеличением температуры сопла, насытителя, а также при увеличении давления в системе размеры получаемых частиц уменьшаются. Результаты дипергирования ибупрофена показали, что при высоких параметрах процесса (в том числе с увеличением давления в системе) получаются крупные размеры частиц, так как из-за низкой температуры плавления препарат начинает плавиться. Эксперименты по получению частиц доксазозина мезилата проводились в водную среду. Средний размер полученных частиц находится в пределах от 20 до 360 нм. Результаты показали, что не прослеживается чёткой зависимости изменения размеров частиц доксазозин мезилата с изменением параметров процесса, все размеры находятся в пределах 360 нм.

НАНЕСЕНИЕ БАКТЕРИЦИДНОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ ЭНДОПРОТЕЗОВ ТАЗОБЕДРЕННОГО СУСТАВА

Шаехов М.Ф., Кадыров Ф.Ф.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

Эндопротезирование тазобедренного и коленного суставов получило широкое распространение в ортопедической хирургии. Оно входит в разряд самых сложных операций и занимает одно из первых мест по объему вмешательства, величине кровопотери и развитию общих и местных осложнений. Одной из основных и наиболее затратных проблем эндопротезирования крупных суставов с социально значимыми потерями являются инфекционные осложнения. Ранняя диагностика, выбор хирургической тактики, точная идентификация возбудителя и выбор эффективного антибиотика являются важными составляющими успешного лечения парапротезной инфекции.

Как показали предварительные исследования, сверхтвердые и инертные структуры имеют химические соединения: нитриды, карбиды переходных металлов. Они имеют мелкозернистую или наноструктуру, определяющую свойства этих материалов. Синтезированные конденсацией из плазменной фазы, эти соединения должны отвечать медико-биологическим и медико-техническим требованиям для их применения в медицине. Синтез конденсацией из плазменной фазы позволяет регулировать свойства получаемых веществ в широком диапазоне. Несмотря на то, что имплантаты изготовлены из коррозионно-стойких материалов, они работают в специфических условиях постоянного контакта с биологически активными средами живого организма, теряя указанные выше свойства.

Разработанное биологически инертное покрытие обладает антимикробным эффектом и выполняет защитную функцию для металлических конструктивных элементов эндопротезов. Основу ионно-плазменного покрытия составляет нитрид титана и гафния. Он обладает бактерицидным эффектом как металлическое серебро в отношении многих патогенных микроорганизмов, таких как стафилококк, протей, клебсиелла, синегнойная палочка и др. Покрытие является барьером для проникновения к металлу активных реагентов, вызывающих коррозию (кислород, хлор, биоактивные белки), с одной стороны, и выходу продуктов коррозии в полости тканей живого организма, с другой. Эти продукты коррозии определяют совместимость материала с тканями живого организма и вызывают реакцию отторжения. Кроме того, если покрытия имеют отслоения, поры, то в них создаются благоприятные условия для размножения болезнетворной микрофлоры, что способствует воспалению и формированию вторичных эффектов отторжения, резорбции. Долговременный бактерицидный и бактериостатический эффект от материала покрытия исключает эти отрицательные явления.

СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ СОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Манин А.Н., Перлович Г.Л.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН),
Иваново, Россия
anm@isc-ras.ru

Ведущие мировые регулирующие агентства (EMEA и FDA) предъявляют жесткие требования к испытаниям новых лекарств. В результате затраты на вывод нового лекарственного соединения на рынок увеличились в несколько раз и составляют сегодня от 300 до 900 миллионов долларов совокупных затрат. Поэтому, в настоящее время, активно разрабатываются методы улучшения фармацевтически-значимых свойств уже ранее известных лекарственных соединений. Определение оптимальной кристаллической формы лекарства-кандидата является необходимым как с научной точки зрения, так и для практики. В настоящее время помимо полиморфов, гидратов, солей и аморфных твердых частиц активно развивается методика повышения растворимости путем сокристаллизации. Сокристаллы представляют собой супрамолекулярные системы, где одним из компонентов является плохо растворимый, активный фармацевтический ингредиент (лекарственная молекула), тогда как в качестве второго компонента выступает молекула хорошо растворимого соединения, которая полностью усваивается организмом и участвует в ферментативных процессах (обычно молекула витамина).
Проблема дизайна сокристаллов является наиболее важной на ранних стадиях исследования. Эффективным методом для понимания дизайна сокристаллов является применение парадигма супрамолекулярного синтеза, в частности, использование супрамолекулярного гетеросинтона. Из литературы известно, что наиболее сильными гетеросинтонами в сокристаллах являются кислотно-амидный и кислотно-пиридиновый. [1] Однако нередко встречаются и другие типы водородного связывания компонентов сокристалла между собой.
Целью нашего исследования было получение новых сокристаллов, оценка их физико-химических свойств и анализ сеток водородного связывания. В качестве объектов исследования были выбраны производные бензамидов и бензойных кислот. В качестве основной методики скрининга использовалась ДСК техника. Кроме этого, для получения и подтверждения образования сокристаллов использовались метод тонкой перемолки, метод перемолки с добавлением растворителя, метод медленной выкристаллизации из раствора, рентгеноструктурный анализ поликристаллов и монокристаллов, микроскопия фазового перехода, а так же метод изотермического насыщения для определения изменения характеристик растворимости.
В результате исследования выращены совершенные монокристаллы двух новых сокристаллов и полностью расшифрованы их кристаллические структуры. Подтверждено увеличение скорости и уровня растворимости в сокристалле по сравнению с отдельными компонентами. Проведен анализ супрамолекулярных гетеросинтонов в полученных нами сокристаллах и в сокристаллах производных бензамида и бензойных кислот из Кэмбриджской структурной базы данных.
Работа поддержана проектом BioSol (2010-1.1-234-069) и Федеральной целевой программой поддержки науки и инновации (N 02.740.11.0857)

1. S.L. Morissette, Ö. Almarsson, et al. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2004, 56, 275-300.

ИММОБИЛИЗАЦИЯ БЫЧЬЕГО СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА В ХИТОЗАНОВЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ

Куликовская В.И., Шутова Т.Г., Агабеков В.Е.
Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
shadrinavictoria@mail.ru

Актуальной задачей фармакологии является создание пероральных форм доставки белков, обеспечивающих их проникновение через слизистую оболочку и предотвращающих гидролиз и ферментативное расщепление в желудочно-кишечном тракте [1, 2]. Перспективными носителями биологически-активных соединений являются полисахаридные микро- и наночастицы [2].
Наночастицы хитозана (80 нм) получали методом ионотропного гелеобразования путем сшивки его макромолекул сульфат-анионами. Включение бычьего сывороточного альбумина (БСА) в наночастицы проводили *in situ* в процессе их синтеза.
Установлено, что на эффективность включения (ЭВ) белка в хитозановые наночастицы существенное влияние оказывают концентрация БСА в реакционной смеси и pH.

Увеличение количества белка в 4 раза (с 0,25 до 1,0 мг/мл) приводит к росту ЭВ в 2 раза (таблица). Однако при дальнейшем повышении концентрации БСА с 1,0 до 5,0 мг/мл наблюдается снижение ЭВ, что обусловлено достижением максимальной емкости хитозановых наночастиц по белку. Так, при содержании БСА в растворе от 1,0 до 5,0 мг/мл количество включенного белка составляет 0,24 мг/мг хитозана (таблица). Показано, что при повышении pH реакционной смеси с 3 до 4 эффективность включения белка снижается в 2,6 раза (таблица).

Таблица. Включение БСА в хитозановые наночастицы

Концентрация БСА в реакционной смеси, мг/мл	Массовое соотношение хитозан:БСА	pH раствора	ЭВ, %	Количество БСА, мг/мг хитозана
0,25	10:1	3,0	25±1	0,02
0,5	5:1	3,0	45±2	0,09
1,0	5:2	3,0	53±1	0,21
2,5	1:1	3,0	24±4	0,24
5,0	1:2	3,0	13±1	0,24
		3,5	6±1	0,11
		4,0	5±1	0,09

Таким образом, синтезированы содержащие БСА наночастицы хитозана и установлены параметры, с помощью которых можно варьировать содержание белка в них.

1. J.H. Hamman, G.M. Enslin, A.F. Kotze. *Biodrugs*, 2005, **19**, 165–.177.
2. Н.Г. Балабушевич, В.А. Изумрудов, И.Н. Зоров, Н.И. Ларионова. Биофармацевтический журнал, 2010, **2,** 35– 41.

THERMODYNAMIC AND STRUCTURAL ASPECTS OF SULFONAMIDE MOLECULAR CRYSTALS

Ryzhakov A.M.[1], Perlovich G.L.[1], Tkachev V.V.[2], Hansen L.Kr.[3]
[1]*Institute of Solution Chemistry RAS, Ivanovo, Russia*
[2]*Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia*
[3]*University of Tromsø, Institute of Chemistry, Tromsø, Norway*
amr@isc-ras.ru

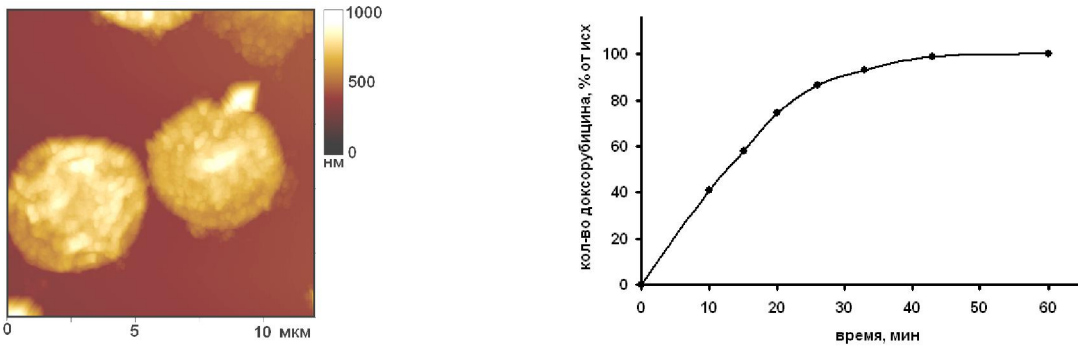
The sulfonamides constitute an important class of drugs, with several types of pharmacological agents possessing antibacterial, antitumor, anti-carbonic anhydrase, diuretic, hypoglycemic, antithyroid, or protease inhibitory activity among others. They are also the drugs of choice or alternates for a few other types of infections, but their overall use is otherwise quite limited in modern therapy, having been largely replaced by antibiotics. Moreover, for most of the agents the target is well known and the biological activity understood in great details, but in some other case, especially for very new types of leads reported ultimately, the molecular mechanisms by which the activity is achieved, are far less clear at this moment. Inspite of this a lot of research is going on to develop more promising sulfonamide derivatives as antimicrobial. Usually the compounds under consideration are poorly soluble in aqueous mediums, and this fact is an essential obstacle for the drug delivery. Therefore, the molecular structure design (without disturbing the pharmacological site), giving an opportunity to obtain the minimal values of crystal lattice energies, is an important task for pharmaceutics and crystal engineering. Sulfonamide molecules in crystals are inclined to create hydrogen bond networks with complicated topological structures. Therefore, it is sometimes difficult to estimate crystal lattice energy on the basis of even crystal structure data. Benzenesulfonamides with the various substitutes (-Cl, -NO_2, -CN, CH_3, -C_2H_5, - OCH_3) in the second phenyl ring have been chosen as an object of the research. This approach allows building a primordial logical line in order to analyze the influence of substituent nature and molecular topology on the molecule conformational state, the formation of crystal lattice architecture, and hydrogen bond networks. Second, we planned to study the thermodynamic and thermophysical properties of the crystals and find out the relationship between the noted parameters and crystal structure. Based on our previous data and the obtained results, comparative analysis of crystal properties was performed. Conformational flexibility of the phenyl rings bridge was studied and described by a correlation equation. Hydrogen bonds were grouped according to the frequency of theirs appearance within the definite graph set assignment. The strength of the hydrogen bonds was evaluated. The influence of various molecular fragments on crystal lattice energy was analyzed. A correlation

between melting points and fragmental molecular interactions in the crystal lattices was obtained. The thermodynamic aspects of the sulfonamide sublimation were calculated by measuring the temperature dependence of vapor pressure using the transpiration method.
A correlation between the Gibbs energy of the sublimation process and molecular H-bond acceptor factors was found. In addition, a regression equation was derived from sublimation entropy terms and crystal density data correlation. These dependencies allow us to predict sublimation thermodynamic parameters if only the molecular formula and crystal density are known.
Present work are supported by Federal Agency for Science and Innovations (N 02.740.11.0857)

МИКРОКАПСУЛЫ ПРОТАМИН/ПЕКТИН С ДОКСОРУБИЦИНОМ

Гилевская К.С., Агабеков В.Е.
Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
k_hilevskay@mail.ru

Включение лекарственных субстанций в полимерные микроконтейнеры позволяет снизить их токсичность, защитить от окисления, продлить сроки хранения, контролировать доставку и высвобождение целевого вещества [1, 2].
Цель данной работы – капсулирование доксорубицина гидрохлорида (Докс) в биополимерные микросферы на основе белка протамин сульфата и полисахарида пектина.
Микрокапсулы получали методом послойного осаждения, формируя мультислойные оболочки (протамин/пектин)$_4$ на пористых частицах карбоната кальция (содержащих не менее 2 мас. % пектина) с последующим растворением неорганического ядра соляной кислотой.
В синтезированные микрокапсулы адсорбировали доксорубицин из растворов с концентрацией от 0,1 до 1,0 мг/мл при pH 5,5 (рис. 1а). Эффективность включения Докс достигает более 90 % от исходного количества и составляет не менее 50 мас.%.
Установлено, что кинетика высвобождения доксорубицина из микрокапсул (МК) зависит от pH и ионной силы раствора. Так при хранении МК, содержащих Докс, в дистиллированной воде (pH 5,5) не наблюдается выхода целевого вещества, а в кислых (pH 1-2, HCl) и щелочных средах (pH 9-10, NaOH) более 90% Докс высвобождается в течение 15 минут.
Увеличение ионной силы раствора (0,2 М фосфатный буфер с pH 7,4; 0,02 М карбонатный буфер с pH 9,6; 0,5 М NaCl с pH 5,5) приводит к более медленному (~2 раза) высвобождению доксорубицина из микрокапсул (рис. 1б).



а) б)

Рисунок 1 – АСМ-изображение высушенных МК, содержащих Докс (а) и кинетика высвобождения Докс в фосфатном буфере (б)

Таким образом, сформированные микрокапсулы протамин/пектин могут быть использованы в качестве микроконтейнеров для локального концентрирования низкомолекулярных водорастворимых лекарственных веществ.

1. S. Sundar, J. Kundu, S.C. Kundu. *Science and technology of advanced materials*. 2010, **11**, 1–13.
2. G.A. Morris, M.S. Kok, S.E. Harding, G.G. Adams. *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews*. 2010, **27**, 257-284.

ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕВОГО СОСТАВА ДЛЯ ЛЕЧЕБНЫХ ВАНН С ДОБАВКАМИ ЭКСТРАКТА ТАДЖИКСКОГО БАЗИЛИКА И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА

Рахимова М.М., Юсуфов Н.З., Нурматов Т.М., Суяров К. Дж., Бобоназаров М., Бекбудова Ш.
Научно-исследовательский институт Таджикского национального университета,
г. Душанбе, Таджикистан, muboshira09@mail.ru

Солевой состав для лечебных ванн получен из йодированной, местной поваренной соли с добавками хлорида калия, экстракта таджикского базилика и биологически активного гетеровалентного комплекса железа с цитрат ионами.

Это лечебное средство имеет седативное, тонизирующее, дезинфицирующее свойства, улучшает кровообращение, микроциркуляцию кожи, восстанавливает её структуру, а также способствует уменьшению пигментных пятен, укрепляет стенки сосудов, и эффективно при дермотитах различного генеза.

В Таджикистане базилик (*Ocimum basilicum*) считают царем ароматических трав. В*asilicum* означает «*королевский».* Состав базилика превосходит состав большинства пряных трав, он богат эфирными маслами, дубильными и минеральными веществами, витаминами групп С и А, каротином, фитонцидами, растительными жирами и простыми сахарами. Его эфирное масло богато душистыми летучими веществами, камфорой, которая стимулирует деятельность сердца и дыхательной системы. Химический состав таджикского базилика: в большом количестве он содержит фосфор, кальций, барий, магний и калий, а из микроэлементов – железо, медь, цинк, никель, кобальт, молибден, хром и даже золото с серебром.

Это чудо природы обладает весьма ценным для любого человека свойством, замедляет процесс старения, восстанавливает силы и омолаживает. Исследование фармакологических и лечебных свойств солевого состава проведено специалистами в лаборатории фармакологии Института химии АН Республики Таджикистан и ООО «Бахористон» Ходжентского района Согдийской области РТ, которыми показано, что при добавлении гетеровалентного координационного соединения железа с анионами лимонной кислоты повышается лечебно-профилактическая эффективность продукта и усиливается специфическая активность компонентов средства. Такой эффект достигается каталитическими свойствами комплекса железа.

Оптимальные условия образования и выделения в твердом виде гетеровалентного координационного соединения железа с цитрат ионами выявлены на основании данных по комплексообразованию методом окислительного потенциала. Анализ экспериментальных зависимостей окислительного потенциала изученной системы от pH, показателей концентрации окисленной, восстановленной формы железа, а также лиганда показал, что образуются комплексы следующего состава $[FeH_2\,L]^{2+}$; $[Fe\,(H\,L)_2]^{-}$; $[Fe_2\,(H\,L)_2]^{-}$, $[Fe^{III}Fe^{II}\,(HL)_2]^{+}$ и $[Fe^{III}Fe^{II}\,L_2]^{-}$. Двухвалентное железо входит только в состав гетеровалентного соединения, но сам моно- или полиядерных комплексов не образует. Два образующихся гетеровалентных комплекса достаточно устойчивы, имеют константу образования $lg\beta_{qpslk}$ 8,86 и 11,93, соответственно. Кроме того, они имеют максимальную степень накопления 90 и 94 % и существуют в большом интервале pH, что делает их синтез и выделение в твердом виде легко осуществимым.

ФОРМИРОВАНИЕ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНОЙ СТРУКТУРНОЙ МОДИФИКАЦИИ ПИРАЦЕТАМА ПРИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ И ДЕФОРМАЦИОННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

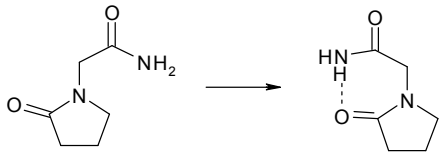
[1]Ладьянов В.И., [1]Канунникова О.М., [1]Михайлова С.С., [1]Мухгалин В.В.,
[1]Печина Е.А., [2]Берестов Д.С., [2]Васильев Ю.Г.
*[1]Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия, Кирова, 132, E-mail:*olam@nm.ru
[2]Ижевская государственная сельскохозяйственная академия, Ижевск, Россия, Студенческая,11;
E-mail: berestovds@rambler.ru

Препараты пирацетама составляют более половины номенклатуры европейского рынка ноотропов. Подобная популярность объясняется тем, что на сегодняшний день именно пирацетам по сравнению с другими препаратами данной группы обладает максимальной широтой фармакологического спектра ноотропной активности, что делает возможным исключительное и многообразное его клиническое применение.

В кристаллической структуре пирацетама выявлены 4 модификации три из них I, Ш, IV имеют моноклинную решетку, а модификация II– триклинную [1]. Первой стадией получения любой модификации пирацетама являлась кристаллизация из органических растворов под давлением.

В данной работе кристаллическая модификация I получена кристаллизацией из водного раствора уксусной кислоты с ацетатом натрия. Механоактивация модификации I в шаровой планетарной

мельнице привела к формированаию модификации II. Обсуждаются изменения структурного состояния пирацетама модификации I от давления (1.5-8 МПа) и при деформации сдвигом.
Для модификации II установлено формирование внутримолекулярной водородной связи между амидной группой и карбонильной группой гетероцикла в молекуле пирацетама.



Внутримолекулярная водородная связь в молекуле модификации II сохраняется в водном растворе, приводит к повышению гидрофобных свойств и понижает кислотные свойства молекулы пирацетама. Проведено исследование концентрацион- ных и температурных зависимостей структурно-чувствительных свойств водных растворов модификаций I и II пирацетама. Наибольшие различия структурного состояния растворов наблюдаются в области низких концентраций пирацетама (при концентраций менее 0.01 мол.дол.).
Биологические свойства обеих модификаций пирацетама исследованы на самках белых крыс. Выявлена большая биологическая активность кристаллической модификации II.
Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН 12-П-2-1065.

1. Francesca P. A. Fabbiani, David R. Allan, Simon Parsons, Colin R. Pulham. *Cryst. Eng. Comm.*, 2005, **7,** 29, 179–186.

ДЕТОНАЦИОННЫЙ НАНОАЛМАЗ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ НОСИТЕЛЬ В СИСТЕМАХ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Яковлев Р.Ю. [1,2], Соломатин А.С.[2], Кулакова И.И.[2],Леонидов Н.Б.[1,3], Лисичкин Г.В.[2]
[1]*Рязанский государственный медицинский университет им. акад. И.П. Павлова, Рязань, Россия*
[2] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[3]*Институт теоретической и экспериментальной биофизики Российской академии наук, Пущино, Россия*
yarules@yandex.ru

В настоящее время наноалмаз детонационного синтеза (НА) рассматривается как перспективный материал широкого назначения, в частности, в медицине и биологии он предложен в качестве уникального носителя лекарственных и биологически активных веществ. Это обусловлено набором его физико-химических свойств, сверхмалым размером частиц (4-6 нм) и наличием функциональных групп на поверхности. Такие особенности, наряду с биосовместимостью и нетоксичностью, играют определяющую роль при выборе оптимального наноносителя при разработке систем доставки лекарственных веществ. Одним из наиболее важных свойств НА является наличие на его поверхности полифункционального покрова, который образовался при кристаллизации углерода в момент взрыва и при химической очистке НА. Однако полифункциональность поверхности НА затрудняет его использование в качестве наноносителя, так как не позволяет получать стандартизованную продукцию. Поэтому обязательным условием применения НА в медицине является его унифицирование. Оно позволяет путем химического модифицирования поверхности НА не только получать стандартизованный продукт, но и направленно изменять его характеристики.
Для получения НА с определенным функциональным покровом нами были использованы реакции окисления, восстановления, галогенирования и аминирования образцов НА различных торговых марок. Показано, что такие модифицированные НА являются эффективной основой для получения систем доставки лекарственных веществ различного химического строения и разных фармакологических групп. На примере аминогликозидного антибиотика амикацина (Ам) изучено влияние способа связывания лекарственного вещества с НА на свойства образующихся конъюгатов. Исследование стабильности полученных конъюгатов в водном растворе в течение 1 мес. показало, что ковалентно связанный Ам практически не уходит с поверхности НА, тогда как содержание адсорбированного Ам снижается почти на 30%. Разработан способ получения стабильных (более 1 года) высококонцентрированных гидрозолей синтезированных конъюгатов (до 30 мг/мл). Выявлено влияние на концентрацию и размер частиц конъюгатов числа циклов обработки «ультразвук–центрифугирование», времени обработки и скорости центрифугирования. Показано, что в наиболее стабильных гидрозолях конъюгатов частицы имеют размеры до 50 нм и дзета-потенциал не менее |30| мВ.
Найдены оптимальные условия стерилизации гидрозолей с использованием фильтрации. Проведенные исследования позволили начать систематическое доклиническое изучение полученных на основе НА систем доставки ряда лекарственных веществ.
Работа поддержана грантом РФФИ №11-03-00543.

БИОКРИСТАЛЛОМНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕКОТОРЫХ ПУЗЫРНЫХ ДЕРМАТОЗОВ

Кривоногова П.Л.[1], Мартусевич А.К.[2], Биткина О.А.[1], Шубина О.И.[3]
[1]*Нижегородская государственная медицинская академия*
[2]*Нижегородский научно-исследовательский институт травматологии и ортопедии*
[3]*Кировская государственная медицинская академия*
cryst-mart@yandex.ru

Цель исследования: изучение характера кристаллогенной активности биологических жидкостей у больных с опоясывающим лишаем.
Материалы и методы. Нами произведено исследование характера свободной и инициированной кристаллизации биологических жидкостей (сыворотка крови, слюна, пузырная жидкость) у 12 пациентов с опоясывающим лишаем (ОЛ). Препараты высушенных биологических жидкостей были приготовлены согласно методам биокристалломики. Оценку кристаллоскопических и тезиграфических фаций выполняли с применением собственной системы параметров (Мартусевич А.К., Гришина А.А., 2009). В качестве базисного вещества при тезиграфии применяли 0,9% раствор хлорида натрия. Статистическую обработку данных производили с использованием программы SPSS 11.0.
Результаты. При изучении кристаллоскопических фаций биожидкостей (сыворотка крови, слюна) больных с ОЛ были выявлены специфичные особенности структурообразования по сравнению с фациями данных биосубстратов, полученными от группы физиологического контроля. В фациях сыворотки крови пациентов с ОЛ присутствуют преимущественно единичные кристаллы в сочетании с аморфными элементами с выраженными признаками деструкции структурных компонентов. Краевая белковая зона фации хорошо выражена. Описанные особенности представлены и в тезиграммах, что отражается в соответствующих значениях визуаметрических показателей. Стоит отметить, что данная среда имеет высокий инициаторный потенциал по отношению к базисному веществу. Характеризуя морфологическую картину структуризации пузырной жидкости, нужно отметить, что фация данного биоматериала представлена сочетанием одиночных кристаллических форм и дендритных фигур, сосредоточенных преимущественно по центру фации; также присутствуют аморфные тела. Эти особенности фации визуаметрически отражаются в уровне индекса структурности. Важно, что для образцов пузырной жидкости характерен высокий кристаллогенный потенциал в сочетании с выраженными признаками деструкции. Краевая зона высушенных препаратов четкая, широкая, прослеживается по всему периметру образца. Данная среда имеет высокий кристаллогенный потенциал, на что указывает повышенный уровень основных визуаметрических параметров. При морфологическом исследовании кристаллограмм слюны установлено, что большая часть образца представлена единичными кристаллами в сочетании с аморфными элементами с высокой степенью деструкции. Краевая зона образца различима слабо. Количество и ассортимент присутствующих кристаллических элементов позволяет фиксировать высокий уровень кристаллогенной активности биосреды. Эти особенности обнаруживаются и в тезиграммах слюны.
Вывод: установлено, что для герпетической инфекции характерна специфическая трансформация структурообразования биологических жидкостей по сравнению с фациями, полученными от практически здоровых людей.

3D CERAMIC FABRICATION USING POWDER MIXTURES VIA SELECTIVE LASER SINTERING (SLS) AND COMBINED SLS – SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS (SHS)

Shishkovsky I.V.[1], Kuznetsov M.V.[2], Morozov Yu.G.[2]
[1] *Lebedev Physics Institute, Samara branch, Russian Academy of Sciences, 443011 Samara, Russia*
[2] *Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow, 142432 Russia maxim1968@mail.ru*

Three dimensional shapes with a wide range of electro-physical characteristics were synthesized via a Selective Laser Sintering process from different oxide powder mixtures: ceramic-plastics (PZT+ PVDF or SiO_2 additives); magnetic systems Ba+M and Li+M (M ~ Fe, Cr) for $Li_{0.5}Fe_{2.52x}Cr_xO_4$ and $BaFe_{12-2x}Cr_xO_{19}$ ferrites and high temperature superconductive ceramics $YBa_2Cu_3O_7$, $SrFe_{12}O_{19}$. Such materials have promising applications in smart micro devices (Micro Electro Mechanical Systems, or MEMS devices): sensors; filters; piezoelectric detectors and pumps. The concept of connectivity can be used to describe the arrangement of the component phases within composite. The physical properties of 3D parts can be tailored by changing the phase–structure connectivity, volume fraction, phase distribution and pores within the composite. The optimum regime for laser synthesis of 3D parts and some of their associated electro-physical properties were determined by changing the laser parameters and by conducting the SHS-SLS reactions in applied electric and magnetic fields. An external field applied during SHS

alters the interaction mechanism and the product structure by influencing the generation and motion of electrons and chemically ionized particles formed in the reaction front in the transient liquid phase. The mechanical properties and the ability to influence the Shape Memory Effect (SME) in porous nitinol synthesized by means of laser-controlled combination of SLS and SHS was also studied. The strain-stress curves, X-ray, SEM and temperature dependency of electrical resistivity on laser influence parameters are presented. The optimum laser energy input range 100-300 J/cm^2, the limit of elasticity (0.04 - 0.06 MPa) and bending tensile strength (0.06-0.12 MPa) of 3D NiTi porous products were determined. Measurements of the temperature dependence of specific electrical resistivity on surface laser energy indicate that in some regimes of synthesis (in the range of ~ 180-240 J/cm^2) such temperature regions can be found where it is possible to observe a shape memory effect. A comparative study of bone-integration of porous-surfaced NiTi implants with control samples (porous SL-Sintered and commercial used casting Ti) was conducted. There was no significant difference between porous NiTi and Ti implants prepared via SLS in comparison with a cast Ti implant. It was concluded that porous nitinol appears to be suitable for craniofacial applications.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МОДУЛЯТОРЫ КРИСТАЛЛОСТАЗА РАСТВОРОВ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ: СОВРЕМЕННЫЙ УРОВЕНЬ ЗНАНИЙ И МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКИЕ ПЕРСПЕКТИВЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Мартусевич А.К.[2], Симонова Ж.Г.[1], Иванникова Е.В.[3], Кривоногова П.Л.[4]
[1]*Кировская государственная медицинская академия*
[2]*Нижегородский научно-исследовательский институт травматологии и ортопедии*
[3]*Нижегородская областная клиническая больница им. Н.А. Семашко*
[4]*Нижегородский научно-исследовательский кожно-венерологический институт*
cryst-mart@yandex.ru

Формирование регулярных структур при высыхании различных жидких биологических сред на твердой подложке – феномен, известный уже на протяжении многих десятилетий, однако его систематичное исследование проводится рядом российских и зарубежных лабораторий лишь в последние 40-45 лет. За этот период были установлены некоторые механизмы и особенности процессов, происходящих в высыхающих каплях биологических субстратов, продемонстрирована четкая взаимосвязь компонентного состава исследуемого биоматериала и картины, образующейся при его частичной или полной дегидратации в различных условиях. Это предопределило наиболее простой вариант использования данной биоинформации о состоянии организма, из которого получен биологический субстрат, – применение биокристаллоскопических исследований как инновационного диагностического теста для раннего скрининга различной патологии человека и животных. Однако указанный аспект является лишь «вершиной айсберга»: в более широком представлении способность к специфической структуризации при высыхании служит одним из ранее неизвестных параметров гомеостаза жидких сред, поддерживаемых организмом на постоянном уровне – *кристаллостазе* [1]. В свою очередь, в условиях патологии может происходить смещение уровня данного параметра – *кристаллопатология* [1-3], потенциально обусловленная изменением микроокружения основных «генераторов» кристаллостаза – белковых макромолекул [2].

На основании нескольких серий исследований нам удалось установить, что в качестве факторов, модулирующих состояние кристаллостаза, могут выступать как многие лекарственные препараты [3], так и клеточно-тканевые метаболиты [4, 5], а также субстраты ферментативных систем [5]. Раскрытие каскада модуляции кристаллостаза способно явиться новой лечебной технологией [6, 7].

1. А.К. Мартусевич с соавт. *Вестник Нижегородского университета им Н.И. Лобачевского*, 2010, **1**, 135-139.
2. А.К. Мартусевич, А.А. Гришина. *Вестник РГМУ*, 2010, **2**, 515-516.
3. А.К. Мартусевич, А.А. Гришина, Н.Ф. Камакин. *Молекулярная медицина*, 2010, **4**, 22-25.
4. А.К. Мартусевич, Ю.В. Зимин. *Вестник новых медицинских технологий,* 2010, **17 (4),** 194-197.
5. А.К. Мартусевич, Ж.Г. Симонова. *Современные технологии в медицине*, 2011, **1**, 95-98.
6. А.К. Мартусевич. Биокристалломика в молекулярной медицине / Под ред. В.Л. Эмануэля. СПб.; Тверь: ООО «Издательство «Триада», 2011.
7. А.К. Мартусевич с соавт. *Бюллетень физиологии и патологии дыхания*, 2012, **43**, 112-115.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ДСК

Авраменко Н.В., Коробов М.В., Иванова Н.И., Парфенова А.М., Сенявин В.М., Беляева Л.А.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
natali@td.chem.msu.ru

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), динамического светорассеяния (ДСР), ИК-, КР-, УФ-видимой спектроскопии, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии (ПЭМ, СЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ) исследовались образцы наноалмазов детонационного синтеза (НАДС). НАДС мало токсичны и образуют устойчивые коллоидные растворы в воде, поэтому возможно их использование в качестве «платформы» для целевой доставки лекарственных препаратов, а также биомаркера, позволяющего следить за перемещением нанокластера в организме.

Для сравнительного исследования были выбраны лучшие из известных дезагрегированных материалов: SDND фирмы PlasmaChem GmbH(Германия), полученный путем химической обработки, и NanoAmando фирмы NanoCarbon Research Institute, Ltd. (Япония), полученный путем механической обработки. Разность температур плавления (ΔT) чистого растворителя и растворителя, заполняющего пористую наноструктуру НАДС, определяется из кривых ДСК непосредственно. Оказалось, что ΔT – хорошо воспроизводимый аналитический параметр, позволяющий отличить дезагрегированные материалы НАДС (средний диаметр алмазных частиц до 36 нм) от менее качественных агрегированных материалов. Основным растворителем, использованным в методике, является вода. Замена воды на бензол позволила увеличивать разницу температур и использовать методику для изучения образцов с диаметром алмазных частиц до 70 нм.

Показано, что вторичная пористая структура, возникающая при обработке НАДС сильными кислотами, может быть разрушена действием высокого давления и температуры. Ультразвуковая обработка и центрифугирование не меняют вторичной структуры дезагрегированных НАДС. Для обоих материалов четко наблюдалась вторичная структура с параметром ΔT равным 8.4±0.5 и 9.2±0.3, соответственно, т.е. можно предположить, что размер нанокристаллов алмаза в материале SDND чуть меньше, чем в NanoAmando. Обе фирмы заявляют о полной дезагрегации материала НАДС до первичных частиц, диаметром 4.5-5 нм. Установлена корреляция между параметрами вторичной структуры материала НАДС в порошках и гелях и свойствами получаемого из них коллоидного раствора (дисперсии). По хорошо воспроизводимым параметрам ДСК можно предсказывать размеры кластеров в водных дисперсиях НАДС.

Дезинтегрированные и коммерческие НАДС методами ПЭМ, СЭМ и АСМ неразличимы. В образцах НАДС обнаружены лишь первичные нанокристаллы с диаметрами 4-6 нм. Наличие подобных кристаллических наночастиц было подтверждено методом рентгенофазового анализа по уширению линии. Два этих материала, однако, легко различаются с помощью разработанной авторами методики ДСК.

С помощью методики ДСК получены также аналитические характеристики образцов, WND, GO и GO pure PlasmaChem GmbH(Германия), RUDDM Реал Дзержинск, (Россия), УДА-ТАН (СКБ «Технолог», Россия), UDA-HP-DP Sinta, (Республика Беларусь).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 09-03-00004).

МЕТАЛЛОЗАМЕЩАЮЩИЕ ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ХИРУРГИЧЕСКОГО ИНСТРУМЕНТА

Абдуллин И.Ш., Даутова А.Н., Янов В.В., Зенитова Л.А.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
zenit@kstu.ru

Необходимость использования в производстве медицинских инструментов современных металлозамещающих полимерных материалов определяется, в первую очередь, потребностью отечественного рынка в использовании современных изделий медицинского назначения, отвечающих общемировым требованиям. Кроме того, использование в производстве изделий медицинского назначения (медицинских инструментов) металлозамещающих полимерных материалов создает преимущества в части снижения себестоимости выпускаемой продукции, а также в части технологических процессов их изготовления.

В работе дан анализ развития рынка медицинских инструментов в России, оценены перспективы применения металлозамещающих полимерных инструментов в медицинской промышленности,

выделены и описаны полимеры, используемые и потенциально возможные для изготовления медицинских инструментов из полимеров. Среди последних: полиэфирэфиркетон, полисульфон и поликарбонат.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства промышленности и торговли Российской Федерации по теме «Разработка металлозамещающих полимерных и композиционных материалов для получения нового поколения медицинских инструментов» 2011-2013г.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ГИДРОКСИАПАТИТ-КАЗЕИН

Северин А. В., Артабаева Р.
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия, Ленинские горы, д.1, стр. 3, ГСП-2, 119992
e-mail: severin@radio.chem.msu.ru

В настоящее время в биооптимизованных кальцийсодержащих лекарственных и биологически активных средствах ежегодно нуждается огромное количество больных с костными травмами, остеопорозом и стоматологических больных. Молоко и молочные продукты – основные естественные источники кальция для человеческого организма в последнее время все чаще не выполняют свою функцию. В связи с этим актуальна задача создания новых кальцийсодержащих препаратов, которые в наибольшей мере соответствовали бы требованиям организма человека. Наиболее перспективными представляются органо-минеральные композиции на основе естественных компонентов самого молока — казеина и нанофосфатов кальция (в том числе наногидроксиапатита (ГАП)).

В данной работе поставлена задача создания подобных препаратов путем синтеза наногидроксиапатита в среде казеината натрия с различной концентрацией. В ходе работы исследовали морфологические (электронная микроскопия) и структурные особенности (РФА) получаемых органо-минеральных комплексов, а также их седиментационную устойчивость.

В результате экспериментов было установлено, что использование растворов казеината натрия даже с небольшой концентрацией (0,2%) приводит к существенному изменению морфологии наночастиц ГАП. Образуются нитевидные частицы, формирование которых раньше наблюдали в аналогичных экспериментах по взаимодействию ГАП с альбумином и коллагеном.

Структурные особенности полученных образцов, в основном, связаны с их дисперсностью. Рентгеновские спектры характеризуются уширенными полосами гидроксиапатита. Посторонних фаз обнаружено не было.

В любых концентрациях казеин способствует агрегации образующихся нанокристаллов. Этот процесс может быть направленным (в случае малых концентраций казеина), в результате чего образуются агрегаты частиц, сросшиеся определенными гранями, или ненаправленным (образование флокулярных структур).

Для того, чтобы придать суспензии большую седиментационную устойчивость в работе был проведен эксперимент по синтезу ГАП в растворе казеина с использованием УЗ-воздействия. Также возможно введение в состав реакционной смеси некоторых ПАВ для предотвращения агрегации.

Кроме решения проблем кальциевого дефицита, введение искусственно синтезированных наночастиц фосфата кальция может оказать сильное влияние на процессы гелеобразования и ферментации в молоке, и, как показали предварительные эксперименты, улучшить технологические и вкусовые качества продуктов на основе молока (например мягких сыров). В связи с этим некоторые из полученных в данной работе образцов суспензий были переданы в ГНУ ВНИИМС Россельхозакадемии, г. Углич для дальнейшего ткстирования.

НЕТКАНЫЕ МАТЕРИАЛЫ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА, СТОЙКИЕ К ИОНИЗИРУЮЩЕМУ ИЗЛУЧЕНИЮ

Хакимуллин Ю.Н., Галимзянова Р.Ю., Абдуллин И.Ш.[1], Абдулов Р.А., Жанжора А.П., Генералова В.В.[2]
[1]Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия
[2]Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений, п. Менделеево, Россия
hakim123@rambler.ru

В настоящее время для изготовления одноразовой медицинской одежды и белья все более широко применяются нетканые материалы из полимерных волокон. Для стерилизации таких изделий эффективно применяется радиация, которая обеспечивает стерильность и нетоксичность изделий. Поэтому кроме

требований по высокой степени защиты от проникновения инфекции, прочности, воздухопроницаемости, влагонепроницаемости такие материалы должны быть стойкими к действию радиации.
Для производства нетканых материалов медицинского назначения распространено использование полипропилена (ПП). Однако в результате различных тепловых и цепных разветвлённых реакций окисления инициированных радиацией и продолжающихся после облучения во время хранения, ПП деструктирует с уменьшением молекулярной массы. Это проявляется в значительном увеличении показателя текучести расплава, снижении относительного удлинения и прочности пленок ПП.
При формировании волокон ПП находится в напряженно-деформированном состоянии, имеет определенную надмолекулярную структуру, соотношение кристаллической и аморфной фазы, что отражается на таких показателях как прочность и относительное удлинение нетканого полотна. Степень кристалличности часто вместе с температурой и ориентацией цепей определяет степень радиационного повреждения, особенно в отношении прочности на растяжение. Влияние ионизирующего излучения на свойства нетканого полипропиленового полотна, на надмолекулярную структуру волокон ПП, степень кристаллизации ПП в волокне изучено недостаточно.
Изучалось влияние дозы радиационного облучения на прочность при растяжении, относительное удлинение и прочность при разрыве нетканого полотна трех плотностей (35, 40, 50 г/м^2) на основе ПП марки PP 1562 R. Образцы нетканого материала полипропилена подвергались γ-облучению (радиационно-техническая установке (РТУ) «Пинцет», укомплектованной источниками ионизирующего излучения ^{60}Co) и облучению ускоренными электронами (РТУ «Стерус») в диапазоне доз до 25 кГр.
В результате проведенных исследований установлено, что прочность при растяжении уменьшается на 40%, относительное удлинение на 35%, прочность при разрыве на 25%. Замечено, что в интервале изучаемых доз облучения, в случае γ-облучения прочность на растяжение падает сильнее. Для уменьшения падения показателей, планируется использование стабилизаторов (антирадов), препятствующих радиационной деструкции полипропилена.
Работа выполняется в рамках НИОКР «Разработка полимерных материалов, устойчивых к воздействию ионизирующего излучения при радиационной стерилизации, для производства стерильных медицинских изделий однократного применения»

РАСТВОРИМОСТЬ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НОВЫХ СПИРОСОЕДИНЕНИЙ В БИОЛОГИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫХ СРЕДАХ

Шарапова А.В., Ольхович М.В., Блохина С.В., Перлович Г.Л.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
sav@isc-ras.ru

При создании новых лекарственных препаратов изучение растворимости и распределения химических соединений играет ключевую роль, так как именно эти процессы определяют биологический ответ организма на лекарственное вещество. Спиросоединения, благодаря высокой биологической активности, применяются в фармакологической практике достаточно широко. Представители данного класса соединений являются перспективными кандидатами для использования в качестве ингибиторов при лечении болезни Альцгеймера, диабета и атеросклероза. Целью настоящей работы являлось изучение процессов растворения и распределения новых спиропроизводных 1,3 тиазина в фармакологически значимых средах и установление влияния химической структуры на их физико-химические свойства.
Методом изотермического насыщения с использованием спектрофотометрического анализа были измерены растворимости 11 спиросоединений в гексане и буфере (pH 7.4) в области температур 293 − 315 K.. Выявлены корреляции растворимости с молекулярными дескрипторами исследованных веществ: молекулярной массой и поляризуемостью. На основании полученных экспериментальных данных были рассчитаны стандартные термодинамические функции растворения изученных соединений в насыщенных растворах.
Установлено, что неидеальность исследованных систем растворенное вещество - растворитель определяется энтальпийными факторами межмолекулярного взаимодействия в гексане и энтропийными в буфере. Сделан вывод, что основное влияние на растворимость спиропроизводных оказывают дисперсионные силы.
Получены температурные зависимости коэффициентов распределения новых спиросоединений в системах буфер/гексан и буфер/октанол. На основании экспериментальных результатов рассчитаны термодинамические функции перехода веществ из водного раствора в органическую фазу и охарактеризованы их липофильные и гидрофобные свойства.

Согласно эмпирическим зависимостям между величиной распределения, физико-химическими и биологическими свойствами лекарственных соединений [1], все исследованные спиропропроизводные попадают в наиболее благоприятный интервал значений коэффициентов распределения в системе *н*-октанол-буфер от 1 до 3. Такие лекарственные соединения имеют высокую абсорбцию, благодаря хорошему балансу между растворимостью и проницаемостью путем пассивной диффузии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 12-03-00019-а), BioSol (проект № 2010-1.1-234-069) и Федеральной целевой программы поддержки науки и инновации (проект № 02.740.11.0857)

1. L. Di, E.H. Kerns. *Drug-like Properties: Concepts, Structure Design and Methods*. Elsevier Inc.: 2008, 526 p.

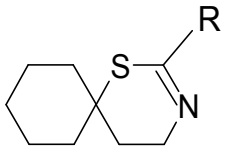
NEW DRUGLIKE BICYCLE COMPOUNDS. THERMODYNAMICS OF SUBLIMATION AND SOLUBILITY

Blokhina S.V., Ol'khovich M.V., Sharapova A.V., Perlovich G.L.
Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Science, Ivanovo, Russia
svb@isc-ras.ru

The drug delivery properties are mainly determined by physicochemical characteristics of drug compounds and this moment should be taken into account at the drug design step. Solubility of drugs depends on two factors: thermodynamic aspects of molecular interaction both in the crystal lattice (sublimation) and in the solvent (solvation). Understanding these processes gives an opportunity to develop bioavailability drugs with predictable solubility data.

In the present study we determined structural and thermodynamic aspects of sublimation, solubility, solvation and distribution of novel druglike bicycle compounds as perspective candidates for treatment of Alzheimer's disease, diabetes, atherosclerosis, schizophrenia and receptor activity modulators.

Novel substances were synthesized:



R = -NH_2, -NH-CH_3, -NH-C_2H_5

Thermodynamic aspects of sublimation processes of the studied compounds were determined using temperature dependencies of vapor pressure.

Thermophysical characteristics of the molecular crystals were obtained. Solubility and solvation processes of compounds in buffer with pH 7.4, n-hexane and n-octanol were studied within a wide range of temperature intervals, and thermodynamic functions were calculated. Specific and non-specific interactions of molecules resolved in crystals and solvents were estimated and compared. The solvation enthalpies of the considered substances with n-hexane increase (on the absolute scale) if molecular polarizability (α) grows. This observation proves once more, that the solute molecules interact with n-hexane mainly by non-specific interactions. The hydration enthalpy increases (on the absolute scale) with an increase in the sum of acceptor ability of the molecule to create hydrogen bonds reduced to polarizability ($\Sigma(E_a)/\alpha$).Thus, the received descriptor does not only include non-specific interactions of the solvent molecule with the buffer *(α),* but specific ones as well, which is mainly connected with acceptor centers of the hydrogen bonds.

Distribution processes of the compounds in n-octanol/buffer and n-hexane/buffer systems (describing different types of membranes) were investigated within a wide temperature interval. Analysis of distribution processes of the studied molecules from the buffer to n-octanol/n-hexane and n-hexane to n-octanol phases was carried out by the diagram method with evaluation of the enthalpic and entropic terms. Also, using our approach we were able to distinguish between enthalpy and entropy contributions which led us to more insights that each term is distinct for different molecules (entropy- or enthalpy determined). This approach allowed us to design drug molecules with optimal passive transport properties.

This work was supported by the grant Russian Foundation for Basic Research (№ 12-03-00019-a), BioSol project (№ 2010-1.1-234-069) and the Federal Program to Support for Science and Innovation (№ 02.740.11.0857).

NOVEL BICYCLIC COMPOUNDS WITH NEUROPROTECTIVE PERSPECTIVES. PERMEABILITY ACROSS PHOSPHOLIPIDE MEMBRANE CORRELATIONS WITH BIOLOGICALLY RELEVANT PARAMETERS.

Tatyana V. Volkova[1], German L. Perlovich[1], Alexey N. Proshin[2]
[1]*Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, 153045 Ivanovo, Russia*
[2]*Institute of Physiologically Active Compounds, Russian Academy of Sciences, 142432, Chernogolovka, Russia*
vtv@isc-ras.ru

Different intra- and extra- cellular biological systems influence such nervous disorders as the Alzheimer decease and so may be the objects of the pharmacological action of the potential drugs. But along with the investigation of the receptor binding activity the preclinical drug trial includes testing such medicine's properties as solubility in gastro-intestinal tract, distribution in immiscible lipophilic/hydrophilic solutions that imitates basic types of membranes in human body, active and passive transport properties, and biodegradation. The particular significance and practical value represents the active development and application of the contemporary methods of the medical chemistry, the main aims of which are: the analysis of the association between the structure and activity of the substances on the base of the biological activity data; the design of the aimed synthesis methods to obtain the structures with assigned biological activity. The biological activity of the bicyclic compounds gives the opportunity to apply them as the perspective drug candidates. Bioavailability improving and, as a consequence, physicochemical properties of drug substances: solubility, lipophilicity and so on, have provided abundant evidence that the role of structure modification is of a great importance. So it is interesting to investigate the influence of introducing different substitutes in the structure of bicyclic compound.

Three compounds with the bicyclic structure and different substitution groups in *para* position, CF_3- – I, F- – II and CH_3- – III have been chosen: N-(3-thia-1-azabicyclo[3.3.1]non-2-ylidene)-4-(trifluoromethyl)aniline (I); 4-fluoro-N-(3-thia-1-azabicyclo[3.3.1]non-2-ylidene)aniline (II); 4-methyl-N-(3-thia-1-azabicyclo [3.3.1] non-2-ylidene) aniline (III) were investigated in view of the biological activity on certain type of receptors involved in AD pathology.

The correlations of permeability with physicochemical, structural, solubility and distribution parameters have been enclosed. The results seem to be useful in view of creating drug-like substances with high bioavailability.

The present research has been supported by BioSol project (№ 2010-1.1-234-069) and the Federal Programme for Science and Innovation (№ 02.740.11.0857).

СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ СТОМАТОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Кульметьева В.Б., Крохалева Е.Г., Порозова С.Е., Рогожников А.Г.
ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», Пермь, Россия
keramik@pm.pstu.ac.ru

В последнее время керамические материалы на основе тетрагонального диоксида циркония T-ZrO_2, стабилизированного оксидами иттрия либо церия, все чаще используются в медицинских целях, что связано с их биоинертностью по отношению к тканям живого организма и высокими прочностными свойствами. Применение в ортопедической стоматологии CAD/CAM технологий позволило изготавливать из диоксида циркония сложные цельнокерамические конструкции, обеспечивающие необходимые эксплуатационные характеристики [1-4].

Эстетичность керамической конструкции во многом определяется способностью облицовочного покрытия передать цветовую окраску естественного зуба, также покрытие должно иметь высокую прочность сцепления с подложкой, коррозионную стойкость и др.

В ходе исследований разработана шихтовая композиция для получения стеклокристаллического покрытия, содержащая оксиды кремния, алюминия, бора и другие, для приготовления которой использовали доступные и относительно недорогие компоненты, такие как полевой шпат, кварцевый песок и т.д. Установлены оптимальные режимы варки фритты и обжига покрытий. В работе исследовали свойства стеклокерамического покрытия в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51735-2001 «Керамика стоматологическая. Технические требования. Методы испытаний».

Разница между термическим коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) основы и покрытия характеризует величину напряжений в системе подложка-покрытие. ZrO_2 в интервале температур 20-500 °С имеет ТКЛР равный 10,5 $\cdot 10^{-6}$ °C^{-1}. Выбранная в качестве основы боросиликатная композиция характеризуется более низким значением ТКЛР, для повышения которого использовали MgO, CaO, ZrO_2, в различных пропорциях. Связующий слой разработанного покрытия в диапазоне температур от 20 до 400 °С имеет ТКЛР 10,4 $\cdot 10^{-6}$ °C^{-1}.
В соответствии с ГОСТ проведены исследования плотности, пористости, линейной усадки и химической растворимости образцов. Полученные результаты соответствуют требованиям ГОСТ.
Микротвердость стеклокерамического покрытия во многом определяет его устойчивость к механическому истиранию. Покрытие должно иметь микротвердость близкую к микротвердости естественного зуба (522 $HV_{0,05}$), чтобы не повлечь за собой истирание зубов-антагонистов. Микротвердость различных слоев разработанного покрытия составляет в среднем 350-500 $HV_{0,05}$.

1 В.А. Дубок. *Порошковая металлургия*. 2000, **№ 7/8**, 69-87.
2 J. Chevalier, L. Gremillard. *J. Eur. Ceram. Soc*. 2009, **29**, 1245–1255.
3 Xinjie Liang, Yuexiu Qiu, Shaoxiong Zhou, Xiaoyang Hu, Guangyan Yu, Xuliang Deng. *J. Univ. Sci. Technol. Beijing*. 2008,**15**, 764-768.
4 I. Denrya, J. Robert Kelly. *Dental materials*. 2008, **24**, 299-307.

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ L-ПРОЛИНА В ВОДНО-ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Антонова О.А., Королев В.П., Федотова М.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
mvf@isc-ras.ru

Поведение иминокислоты пролина в живых организмах зависит от температуры и состава среды. В частности, пролин играет решающую роль в защите клетки от повреждений, вызванных замораживанием и обезвоживанием. Поэтому изучение особенностей взаимодействия пролина в водно-электролитных растворах биологической важности имеет особое значение для понимания и объяснения механизма его функционирования в биологических системах.
Цель данной работы – на основе энтальпий растворения исследовать особенности взаимодействия пролина с электролитами в водном растворе при различных температурах.
Энтальпии растворения L-пролина в смесях воды с NaCl (m≤5 моль/кг) и KCl (m≤4 моль/кг) при 288.15, 298.15 и 313.15 K были измерены с помощью изопериболического калориметра [1] и выражены как функции моляльности электролита:

$$\Delta_{sol}H^0(\mathrm{W+E}) = \Delta_{sol}H^0(\mathrm{W}) + 2\, h_{\mathrm{PE}}\, m_{\mathrm{E}} + 3\, h_{\mathrm{PEE}}\, m_{\mathrm{E}}^2,$$

где h_{PE} и h_{PEE} – энтальпийные параметры парного и тройного взаимодействия.

Рассчитанные в рамках формализма МакМиллана-Майера параметры парного взаимодействия пролина с электролитами в воде сравниваются с полученными ранее величинами [2] в водных растворах мочевины, т.к. мочевина известна как денатурант глобулярной структуры белков и гидрофильный разрушитель структуры воды. В качестве примера в таблице приведены данные при 298.15 и 313.15 K.

T, K	$h_{\text{P-KCl}}$ / Дж кг моль$^{-2}$	$h_{\text{P-NaCl}}$ / Дж кг моль$^{-2}$	h_{PU} / Дж кг моль$^{-2}$
298.15	-475±8	-463±30	-239±4 [2]
313.15	-230±20	-184±23	-192 [2]

По методу интегральных теплот растворения [3] были определены стандартные парциальные молярные теплоемкости пролина в водно-солевых растворах $\bar{C}_p{}^0{}_2 = \Delta C^0_p + C_{p\ \text{кр}}$, где $C_{p\ \text{кр}}$ – теплоемкость кристаллического L-пролина [4] .

В работе обсуждаются температурные изменения термодинамических характеристик растворения (приведенной энтальпии, энергии Гиббса и энтропии) пролина в водно-солевых растворах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-97508–р_центр_а).

1 А.В. Кустов, А.А. Емельянов, А.Ф. Сыщенко, М.А. Крестьянинов, Н.И. Железняк, В.П. Королев. *Журн. физ. химии*, 2006, 80, 1724-1728.
2 V.P. Korolev, O.A. Antonova, N.L. Smirnova. *J. Therm. Anal. Calorim*., 2012, 108, 1-7.
3 C.M. Criss, J.W. Cobble. *J. Amer. Chem. Soc*., 1961, 83, 3223-3228.
4 A.G. Cole, J.O. Hutchens, J.W. Stout. *J. Phys. Chem*., 1963, 67, 1852-1855.

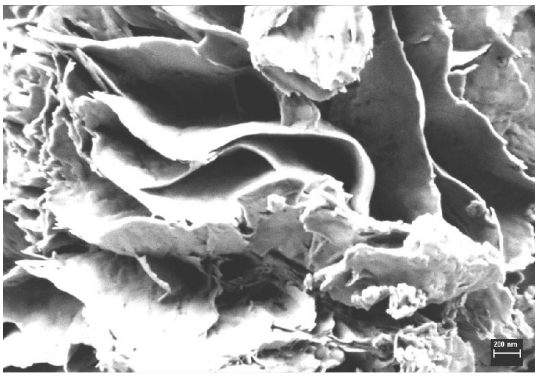
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КАЛЬЦИЙТРИПОЛИФОСФАТА В ПРИСУТСТВИИ АМИНОКИСЛОТ И ПОЛИСАХАРИДОВ

Скогарева Л.С., Иванов В.К., Баранчиков А.Е.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия
skog@igic.ras.ru

Биохимические исследования показали, что полифосфаты участвуют в формировании каналов в мембранах клеток, по которым транспортируются ДНК и ионы кальция [1, 2]. Основное содержание полифосфатов в живом организме приходится на остеобласты костной ткани [3], где полифосфаты регулируют апатитную минерализацию. Таким образом, родственные нативной костной ткани конденсированные фосфаты могут рассматриваться в качестве возможных компонентов биокомпозитов для ортопедии и стоматологии.

Синтезированный нами кальцийтриполифосфат состава $Na_{0.4}Ca_{2.3}P_3O_{10} \cdot 4H_2O$ [4] обладает необходимыми для имплантатов свойствами – биосовместимостью и биодеградабельностью. Важнейшие свойства костной ткани – наноструктурированность и высокая пористость – могут быть достигнуты в биокомпозитах с кальцийтриполифосфатом специальными методами синтеза, предполагающими кристаллизацию вещества на активных центрах органических матриц. В качестве таких матриц в представленной работе были взяты аминокислоты (аспарагиновая, глутаминовая, аминокапроновая) и полисахариды (например, альгинат натрия). Структурирующая функция биополимера осуществляется за счёт первичного взаимодействия ионов кальция с карбоксильными группами аминокислоты с последующим образованием кальцийполифосфатных частиц. В случае с альгинатом матрицей служит альгинатокальциевый гель.

Использование органических матриц позволило получить высокопористые наноструктурированные сфероидные гранулы размером 1–4 мкм, состоящие из наноразмерных “лепестков” (10–30 нм) (см. рисунок). Образованию пор, необходимых для врастания новой костной ткани, будет также способствовать резорбируемость кальцийтриполифосфата при контакте со средой организма.



1. A. Kornberg, N.N. Rao, D. Ault-Riche. *Ann. Rev. Biochem.*, 1999, **68**, 89-125.
2. Р.Н. Рош. *Биохимия*, 2000, **65**, 335-352.
3. Х.С. Шрёдер, Л. Курц, В.Е.Г. Мюллер и др. *Биохимия*, 2000, **65**, 353-361.
4. Л.С. Скогарева, В.К. Иванов, Г.П. Пилипенко и др. *Журн. неорган. химии*, 2011, **56**, 1064-1072.

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ РАЗРАБАТЫВАЕМЫХ ПРЕПАРАТОВ ИЗ ТРУТОВЫХ ГРИБОВ

Сысоева М.А.[1], Носов А.И.[1], Зиятдинова Г.К.[2], Будников Г.К.[2]
[1]*ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия*
[2]*«Казанский федеральный университет», Казань, Россия*
nosovanig@mail.ru

Антиоксидантная активность (АОА) является одной из характеристик лекарственных препаратов, обуславливающей их терапевтическое действие. К препаратам данного действия относятся эмоксипин, мексидол и др. Подобные препараты имеют ряд противопоказаний, не всегда хорошо переносятся.
Препараты-антиоксиданты природного происхождения, напротив, характеризуются лучшей переносимостью. Данные препараты представлены в виде спиртовых настоек, в таблетированной форме, либо в виде высушенных измельчённых лекарственных растений. Спиртовые настойки противопоказаны людям с поражёнными слизистыми оболочками органов пищеварения. Таблетированные препараты преимущественно представляют собой сумму витаминов и микроэлементов, которые можно заменить, просто подобрав диету. Высушенные лекарственные растения необходимо предварительно экстрагировать с получением экстрактов, которые имеют короткий срок хранения. Лекарственными растениями, препараты из которых обладают антиоксидантными свойствами, являются такие виды, как шалфей лекарственный, малина обыкновенная, мята перечная, ромашка аптечная.
Перспективным источником новых лекарственных препаратов являются трутовые грибы. Проведена экстракция плодовых тел трутовиков плоского, ложного и окаймлённого водой, получены два вида препаратов: жидкие экстракты и сухие хромогенные комплексы, осаждённые из экстрактов. Определена антиоксидантная активность полученных препаратов.
Экстракты трутовиков обладают антиоксидантной активностью 0,4-1,0 кКл/100г, а хромогенные комплексы 19-25 кКл/100 г. Несмотря на проявляемые антиоксидантные свойства, жидкие экстракты исследованных трутовиков нельзя рекомендовать в качестве лекарственных препаратов из-за их низкой АОА (например, АОА водного экстракта ромашки аптечной 4,6 кКл/100г [1]), и быстрой микробиологической порчи. Их срок хранения при температуре 7 °С составляет 4 дня. Хромогенные комплексы, выделенные из трутовых грибов, являются полимерами круглой или овальной формы, которые отнесены к меланинам. Они мало растворимы при нейтральном pH и хорошо растворимы в слабощелочной среде (pH=9). Хромогенные комплексы исследованных трутовиков не теряют свою антиоксидантную активность в течение месяца.
Показано, что трутовики плоский, ложный и окаймлённый являются доступными источниками антиоксидантов, выделенные из них хромогенные комплексы обладают высокой АОА и могут быть рекомендованы для создания лекарственных препаратов.

1. И.Ф. Абдуллин, Е.Н. Турова, Г.Х. Гайсина, Г.К. Будников. *Журн. анал. химии*, 2002, **57**, 666-670.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ-ПОЛИСАХАРИДОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ДЕПО-МАТЕРИАЛОВ НАПРАВЛЕННОГО ЛЕЧЕБНОГО ДЕЙСТВИЯ

Валуева М.И., Олтаржевская Н.Д.
ФГБОУ ВПО МГУТУ им. К.Г. Разумовского, Москва, Россия
ООО «КОЛЕТЕКС», Москва, Россия
valigmashir@mail.ru

Известно, что разрешены к применению и используются в различных областях медицины такие природные полимеры-полисахариды как альгинат натрия, пектин, хитозан. Для альгината натрия характерно наличие гемостатических свойств, он обеспечивает быструю грануляцию и реэпителизацию поврежденных тканей. Пектиновые вещества обладают кровоостанавливающим и противомикробным действием, применяются при интоксикации организма. Ключевыми свойствами хитозана являются гемостатические, бактериостатические, иммуноадъювантные. В данной научно-исследовательской работе эти биосовместимые, биоразлагаемые полимеры, обладающие лечебным действием, используются в качестве носителей лекарственных средств. Это оказывается возможным благодаря уникальной способности полимеров при контакте с жидкостью (водой, физиологическим раствором, раневым экссудатом) образовывать гель. Влажные условия способствуют процессу заживления, обеспечивают отсутствие дискомфорта и повреждения новообразованных тканей. Введение в структуру геля

лекарственных препаратов (ЛП) и биологически активных веществ (БАВ) позволяет, дополнительно к лечебным качествам полимеров, придавать им определенные лечебные свойства.
На основе альгината натрия и сукцината хитозана в ООО «Колетекс» разработаны материалы для направленной доставки ЛП. Это очень важное направление и в создании изделий медицинского назначения с ЛП, и самих ЛП. Направленная доставка ЛП в очаг поражения в строго определенной эффективной концентрации, индивидуальной для каждого используемого препарата, при их минимальном накоплении в неповрежденных тканях и органах позволяет снизить токсичность лечения, улучшить качество жизни больных, сократить расход ЛП. Гидрогели вышеперечисленных полимеров являются перспективными материалами для направленного транспорта ЛП к очагу поражения, так как их можно использовать для нанесения ЛП на кожу, пролонгируя за счет свойств полимера время лечебного воздействия, вводить в полости (ректально, вагинально). Биополимер выполняет, таким образом, роль «депо» для ЛП, адресно доставляя его в процессе неограниченного набухания во внешнюю среду с известной скоростью, создавая условия для достижения в месте подведения определенной медицинскими показаниями прогнозируемой концентрации ЛП, и сам полимер оказывает дополнительное лечебное действие. Ассортимент вводимых в гидрогели ЛП и БАВ практически не ограничен.
При введении в полимерную матрицу с альгинатом натрия пектина наблюдается стабильность композиции при хранении, ингибирование роста микроорганизмов, повышение устойчивости к действию гамма-стерилизации, которая является обязательной стадией производственного процесса при изготовлении медицинских изделий. Полученные данные свидетельствуют о расширении возможностей применения природных биополимеров для получения лечебных материалов.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ГИДРОГЕЛЕВЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ

Валуева М.И., Олтаржевская Н.Д.
ФГБОУ ВПО МГУТУ им. К.Г. Разумовского, Москва, Россия
ООО «КОЛЕТЕКС», Москва, Россия
valigmashir@mail.ru

Обязательной стадией процесса производства большинства изделий медицинского назначения является стерилизация. В работе проведено изучение влияния радиационной гамма-стерилизации на лечебные «депо»-материалы (гели, текстильные салфетки с гидрогелевым слоем), полученные из природных биополимеров и включающие необходимый по медицинским показаниям лекарственный препарат (ЛП). Актуальность исследования связана с необходимостью сохранения подлинности ЛП и реологических характеристик полимерной матрицы после радиационной обработки. Регламентированная доза облучения, обеспечивающая стерильность материалов, составляет 6кГр.
Объекты исследования представляют собой гидрогелевые полимерные композиции на основе альгината натрия и пектина, сами непосредственно обладающие лечебными свойствами и являющиеся перспективными материалами для направленной доставки введенных в них лекарственных средств к очагу поражения (рана, ожог, ткани опухоли), и текстильные материалы с поверхностным слоем из этих композиций.
Под воздействием радиационного излучения происходит ионизация атомов и молекул облучаемых объектов. Этот процесс носит радикально-цепной характер. Радиолиз сопровождается образованием свободных радикалов, вызывающих комплекс сложных необратимых изменений вещества. Инициаторами деструкции являются молекулы воды, в большом количестве содержащиеся в гидрогелевых системах.
Радиационную устойчивость исследуемых композиций определяли, в частности, по изменению их реологических свойств. Установлено, что вязкость гидрогеля альгината натрия, полученного из предварительно облученного полимера, на 30% меньше вязкости необлученного гидрогеля, после облучения полимерной матрицы падение вязкости составляет до 82-97% в зависимости от концентрации альгината. Помимо наличия в структуре гидрогелевой системы молекул воды, инициирующих образование свободных радикалов, радиодеструкции способствуют также естественные примеси полимера – каротиноиды, присутствие которых в системе было обнаружено спектрофотометрически. Степень деструкции гидрогеля практически не зависит от молекулярной массы полимера. Для салфеток с полимерным слоем влияние ионизирующего излучения не так существенно, как и для облученного «сухого» полимера, что обусловлено меньшим содержанием воды в системе.
Для минимизации разрушающего воздействия радиации на полимерную матрицу были выбраны различные добавки, которые, предположительно, способны ингибировать процесс радиолиза. Получены

положительные результаты при введении в композицию водных экстрактов облепихи и черники, обладающих антиоксидантными свойствами. Установлено также, что перспективным в этом направлении является использование пектина. Так, яблочный пектин является источником антоцианов и флавоноидов, что может способствовать наличию у него радиопротекторных свойств. При одинаковой концентрации с альгинатом пектин более устойчив к действию гамма-стерилизации, что позволит при их сочетанном применении повысить радиостойкость композиции. Таким образом, их совместное применение является целесообразным.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСА ТЕТРАТОЗИЛАТА 5,10,15,20 – ТЕТРАКИС(4-МЕТИЛПИРИДИЛ)ПОРФИРИНА С АЦЕТАТОМ СЕРЕБРА И ЕГО БАКТЕРИЦИДНЫХ СВОЙСТВ

Вашурин А. С.[1], Пуховская С.Г.[1], Гарасько Е.В.[2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Ивановская государственная медицинская академия, Иваново, Россия*
asv_87@mail.ru

Анализ литературных данных показал, что за последние годы очень интенсивно развивается синтетическая химия водорастворимых порфиринов. Амфифильные порфирины нашли широкое применение в аналитической химии, как уникальные реагенты для определения катионов металлов [1-2], в качестве модельных соединений в биохимических исследованиях, появилось также много публикаций, посвященных медицинским аспектам использования координационных соединений водорастворимых порфиринов [3]. В связи с этим актуальным направлением является исследование особенностей образования координационных соединений амфифильных порфиринов в водных растворах с солями переходных металлов.

В настоящей работе изучена кинетика образования комплекса серебра с водорастворимым порфирином катионного типа - тетратозилатом 5,10,15,20 – тетракис(4-метилпиридил)порфина (H_2TPyP). Исследования проводились спектрофотометрическим методом при постоянном значении pH, близком к физиологическому и постоянной ионной силе раствора. Для исследованной системы спектральные изменения при комплексообразовании с ацетатом серебра протекают с сохранением чётких изобестических точек. При этом характерный для свободных порфиринов четырёхполосный (в видимой части) спектр превращается в двухполосный, обычный для металлопорфиринов. Установлено, что реакция имеет первый кинетический порядок как по порфирину, так и по соли. Полученные кинетические данные могут быть использованы при аналитическом определении катионов Ag(II) в водных растворах, например в плазмохимических процессах, реализующихся при действии газоразрядной плазмы на воду и растворы электролитов.

Для определения бактерицидных свойств полученный AgTPyP наносили из водного раствора на диски из фильтровальной бумаги. Исследуемые образцы размером 10×10 мм раскладывали в чашки Петри с тест-культурами *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* и грибами *Candida albicans*. Полученный металлокомплекс проявил выраженную бактерицидную активность в отношении тест-культуры *Staphylococcus aureus* на плотной питательной среде (зона задержки роста 25 мм); в отношении *Escherichia coli* активность менее выражена (зона задержки роста 15 мм). Результаты испытаний образцов в жидких питательных средах подтвердили результат, полученный на плотных питательных средах. В отношении тест-культур *Candida albicans* выявлено полное отсутствие роста при высеве из жидкой питательной среды.

1. Biesaga M., Pyrzynska K., Trojanowicz M. // Talanta. 2000 **51**. 209 – 224.
2. Cano-Raya C.,. Fernández-Ramos M.D, Capitán-Vallvey L.F. //Anal. Chim. Acta 2006. **555**. 299 – 307.
3. Hudson R., Savoie H, Boyle R. // Photodiagn. Photodynam. Terapy. 2005. **2.** 193 – 196.

ФОРМОУСТОЙЧИВЫЕ ГИДРОГЕЛЕВЫЕ АЛЬГИНАТНЫЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ НАПРАВЛЕННОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ В ОНКОЛОГИИ

Хлыстова Т.С., Гусев И.В., Олтаржевская Н.Д.
Институт текстильной и легкой промышленности МГУТУ им.К.Г.Разумовскаого, Москва, Россия
ООО «Колетекс», Москва, Россия
tatianakhlystova@yande.ru

Одним из актуальных направлений в медицине является разработка ассортимента новых полимерных изделий, в т.ч гидрогелевых матриц, для направленного и пролонгированного подведения импрегнированных в них лекарственных препаратов к пораженным тканям у пациентов, к опухолям, расположенным в полостях (ротовой, гинекологической и т.д.). Перспективным считается

использование биополимеров – полисахаридов (альгинат натрия, хитозан и т.д.). В данном случае биополимеры играют роль не только регуляторов и пролонгаторов высвобождения лекарственных препаратов (ЛП), но и сами могут оказывать лечебное и профилактическое действие. Нами используется альгинат натрия, обладающий хорошими вязкостными свойствами, являющийся биологически активным веществом, содержащий большое количество микроэлементов. Немаловажна и способность альгината натрия образовывать сшивки между макромолекулами в присутствии ионов Ca^{2+}, что было использовано при создании формоустойчивых гидрогелевых высокоструктурированных матриц (имеющих форму таблетки) для направленного и пролонгируемого подведения ЛП в полости организма (орофоренгиальная, гинекологическая зоны).

Создаваемые гидрогелевые матрицы с ЛП обязательно должны выпускаться стерильными (применяется гамма-стерилизация). Во время этой технологической операции структура гидрогелевых матриц может меняться (разрушаться). Высокоструктурированные формоустойчивые матрицы являются гидрогелями, склонными к деструкции за счет радиолиза, что приводит к разрушению структуры и потере формы гидрогелевыми таблетками. Целью исследования (совместно с Институтом химии растворов им. Г.А. Крестова РАН) является подбор стабилизаторов, способствующих сохранению структуры гидрогелевых матриц в процессе гамма-стерилизации. Объектами исследования являлись формоустойчивые гидрогелевые матрицы на основе альгината натрия, в которые добавляли: агар-агар, пектин, желатин, глицерин, использование, которых известно для стабилизации и пластификации в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности. Установлено, что гидрогелевые матрицы на основе альгината натрия, в которые добавлялись яблочный пектин, агар-агар и желатин, после гамма-стерилизации теряли свою форму, разрушались при надавливании, не обладали упругостью. Добавление глицерина обеспечивало сохранение упругих свойств, после стерилизации сохранялась формоустойчивость таблеток

Первые испытания гидрогелевых матриц (таблеток) с ЛП цитостатиком 5-фторурацилом, а так же анестетиком лидокаином и антимикробным препаратом диоксидином, содержащих глицерин, в онкологической клинике в ФГБУ «МНИОИ им.П.А. Герцена» Минздравсоцразвития России дали положительные результаты. Таблетки формоустойчивы, не разрушаются при введении пациенту, ЛП обеспечивают лечебный эффект, десорбцию из таблетки направленно и пролонгировано к очагу поражения (опухолевым и близлежащим тканям), что существенно снижает токсичность лечения.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕНИЛАЛАНИНА С НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ФОСФАТНОМ БУФЕРНОМ РАСТВОРЕ

Тюнина Е.Ю.[1], Тарасова Г.Н.[1], Межевой И.Н.[1], Смирнова И.Б.[2], Катровцева А.В.[3]
[1]ИХР РАН, Иваново, Россия
[2]ОБУЗ ИОНД, Иваново, Россия
[3]ФГБОУВПО ИГХТУ, Иваново, Россия
tey@isc-ras.ru

Гетероциклы с ароматической пи-системой играют важную роль во многих химических и биохимических процессах, являясь структурными элементами ДНК, РНК, нуклеотидов, входят в состав множества фармацевтических препаратов. К их числу относятся ароматическая аминокислота *L*-фенилаланин (Phe) и никотиновая кислота (Nic). Исследование специфики их взаимодействий осуществлено в буферном растворе с контролируемым значением pH=7.35 спектрофотометрическим и калориметрическим методами. В качестве буферного раствора выбрана смесь однозамещенного и двухзамещенного фосфата натрия, состав которой приближает среду к условиям реальных биологических систем. На основе построения диаграмм долевого распределения в водных растворах каждого из реагентов Phe и Nic в зависимости от pH среды показано, что *L*-фенилаланин при фиксированном значении pH 7.35 находится в форме $HL^{\pm}$ (цвиттериона), а никотиновая кислота в форме A^- (аниона). Для установления состава образующегося в исследуемой системе комплекса, были сняты УФ-спектры растворов, с постоянной концентрацией никотиновой кислоты и переменными концентрациями фенилаланина и растворов, с постоянной концентрацией фенилаланина и переменными концентрациями никотиновой кислоты. Исследованы соотношения 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5. Полученные данные УФ-спектроскопического исследования были обработаны по программе FTMT.

По результатам расчета установлено, что в фосфатном буферном растворе при 298,15 К образуется комплексная частица состава Phe:Nic = 1:2.

Используя экспериментально определенные энтальпии растворения Phe в буферном растворе $\Delta_s H(b)$ и в буферных растворах никотиновой кислоты $\Delta_s H(b+y)$ переменной концентрации, вычислены энтальпии переноса Phe из буферного в буферные растворы никотинной кислоты. Расчет константы равновесия (lgK) и изменения стандартной энтальпии комплексообразования (ΔH_c) на основе полученных значений $\Delta_{tr} H(b \rightarrow b+y)$ проводили с помощью компьютерной программы HEAT. В результате определены

термодинамические характеристики процесса образования комплекса между фенилаланином и никотиновой кислотой (1:2) по соотношениям: $\Delta G=-RT\ln K$, $\Delta G =\Delta H-T\Delta S$, где K=3.689 кг/моль, ΔG= -3.235 кДж/моль, ΔH= 48.026 кДж/моль, ΔS= 171.9 Дж/моль.К. Полученные величины объясняют довольно высокую устойчивость комплекса большим энтропийным вкладом, что, по-видимому, связано со значительной десольватацией исходных веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант №11-03-00013а).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОРФИЗМА 2-(ДИФЕНИЛАЦЕТИЛ)ИНДАНДИОНА-1,3

Палкина К.К.[1], Кочетов А.Н.[2]
[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
[2]*Испытательный лабораторный центр ГУП «Московский городской центр дезинфекции», Москва, Россия*
kochchem@mail.ru

2-(Дифенилацетил)индандион-1,3 (ДФ) оказывает мощное антикоагулянтое воздействие на теплокровных животных и на человека, что в разное время использовалось как в терапевтических целях (для лечения и профилактики тромбозов, эмболий, тромбофлебита), так и, чуть позднее, в практике медицинской дезинфекции в качестве родентицидной субстанции.

Было установлено, что ДФ способен существовать в двух полиморфных модификациях, однако, в литературе приводятся только параметры элементарной ячейки для одной из них [1]. Низкая точность структурых данных [1], стимулировало нас к проведению повторного исследования строения кристаллов ДФ (уточненные кристаллографические данные для полиморфа (I) - пр. гр. $P2_1/n$: a = 10.459(3), b = 12.354(2), c = 13.290(3) Å, β = 96.67(1)°, Z = 4) [2].

Изучение порошкообразных образцов ДФ методами ИКС (таблетки в KBr, суспензий в вазелиновом масле, МНПВО) на предмет «подлинности» позволило, на основании спектральных характеристик, выявить две группы препаратов, отличающиеся по расположению полос валентных колебаний ν(C–O) в области 1710-1590 $см^{-1}$. Одна из групп практически полностью соответствовала спектральным характеристикам описанной методом РСтА полиморфной форме I, однако полученные токсикологические характеристики (исследование эффективности проводилось на белых крысах методом per os) ощутимо отличались от второй группы [3].

Исследование фазовых составов образцов ДФ подтвердило разделение на две группы: содержащих I или же смеси I с полиморфной формой II. Именно смеси фаз I+II демонстрировали максимальную эффективность в сравнительных испытаниях. Параметры ячейки, установленные методом РФА для (II) - пр.гр. $P2_1/n$: a = 8.7, b = 34.8, c = 5.7 Å, β = 91.1°, Z = 4 (либрации достигали значений 0.5 Å и до 1°). Предположительно, различие полиморфов может быть обусловлено как реализацией отличного от I упаковочного мотива так и стабилизации в кристаллической структуре других конформационных и/или таутомерных субъединиц ДФ.

1. Я.К. Озол, В.Н. Зелмен, Г.Я. Ванаг. *Ж. общ. химии*, 1958, **28**, 3083-3084.
2. К.К. Палкина, А.Н. Кочетов, Е.В. Савинкина, Л.Ю. Аликберова. *Ж. неорг. химии*, 2006, **51**, 1852-1859.
3. А.Н. Кочетов, С.П. Расницын, Ю.Г. Горбунова, и др. *Дез. дело*, 2006, № **3**, 63-65.

ПОЛУЧЕНИЕ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ

Медков М.А., Грищенко Д.Н.
Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия
medkov@ich.dvo.ru

Биосовместимые материалы на основе фосфатов кальция широко применяются в медицине в качестве костных имплантатов [1]. Среди материалов для костных имплантатов особое место занимают биостекла, которые в настоящее время находят применение в стоматологии и челюстно-лицевой хирургии. Наибольшим распространением для получения биостекол пользуется состав 45S5: 24,5% Na_2O, 24,5% CaO, 45% SiO_2, 6% P_2O_5. Для формирования пористой керамики в эту шихту добавляют порообразователи и спекают при температурах 1000-1300^{0}C, однако прочность такой керамики неудовлетворительна. Известные способы получения кальцийфосфатных стеклокерамических материалов как правило предусматривают твердофазное спекание шихты содержащей оксиды кальция, фосфора, кремния и натрия. К недостаткам этих способов относятся, высокая температура варки стекла, необходимость формирования стекла из шихты, содержащей твердые компоненты, что приводит к тому, что при получении стеклокерамических покрытий на пористых биоинертных имплантатах шихта или не проникает в поры или закрывает их. Проведенные нами исследования

показали, что этих недостатков можно избежать при получении биостекол непосредственно из растворов содержащих компоненты костной ткани в органическом растворителе, которые легко проникают в поры биоинертных керамических имплантатов.
В этом случае возможно формирование тонких слоев кальцийфосфатных покрытий повторяющих форму пор за счет того, что покрытие формируется не из золя или шихты, а из истинного раствора. Дополнительным преимуществом использования растворов является то, что изменяя концентрацию и состав растворов легко получать стекла разного состава и вводить в биостекло добавки стронция, магния и других компонентов, входящих в состав костной ткани. В качестве органических соединений кальция, стронция, натрия, магния и др. металлов нами были использованы их карбоксилаты, в частности, соли олеиновой кислоты. В качестве органических производных фосфора использованы эфиры фосфорной кислоты, например, трибутилфосфат. В качестве органических производных кремния использован тетраэтоксисилан. Органические соединения металлов, кремния и фосфора в заданном соотношении растворяли в органическом растворителе, раствор нагревали для отгонки растворителя при 200-250^{0}C и полученную смесь прокаливали при 1000-1100^{0}C. При необходимости формирования тонких кальцийфосфатных стеклокерамических слоев на пористых биоинертных имплантатах, последние пропитывали раствором компонентов стекла в скипидаре. Таким раствором может быть пропитана любая пористая керамика, например, на основе оксидов алюминия или циркония. Последующий обжиг приводит к формированию в порах тонкослойного биостеклянного покрытия. Состав стекла может быть допирован стронцием, цинком, фтором и т.д.

1. В.И. Калита. *Физика и химия обработки материалов,* 2000, №5, 28-45.

SOLVATES OF FELODIPINE WITH HIGH BOILING POINT LIQUIDS

Artem O. Surov[1,2], Nikolay G. Manin[2], Andrew D. Bond[1], German L. Perlovich[2], Annette Bauer-Brandl[1]
[1]*Department of Physics and Chemistry, University of Southern Denmark, 5230 Odense, Denmark.*
[2]*Institution of Russian Academy of Sciences Institute of solution chemistry RAS, Ivanovo, Russia.*
aos@isc-ras.ru

Felodipine is a calcium-channel blocking agent, widely used for treatment of hypertension and prevention of angina. Two polymorphs of felodipine as well as one solvate are established in the literature so far. In the present work we describe solvates of felodipine with three structurally related, high-boiling point liquids, *N,N*-dimethylacetamide (DMAA), 1,1,3,3-tetramethylurea (TMU) and 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone (DMEU) (b.p. of 165 ºC for DMAA, 177 ºC for TMU, and 225 ºC for DMEU) (Fig. 1). We report here on the crystallization, single-crystal structures, solution calorimetry, differential scanning calorimetry (DSC) characterization, and stability studies of the felodipine solvates.

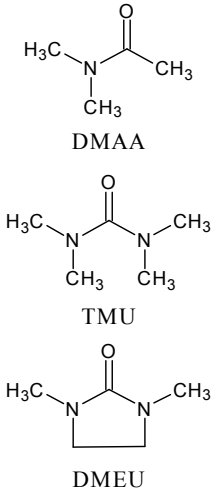


Fig.1. Molecular structures of solvate formers

The crystalline materials were grown and scaled-up by slow evaporation of saturated solutions of suitable solvents. All solvates were also obtained using solvent-drop grinding technique during 30 min. The felodipine solvate structures were confirmed by single crystal crystallography. The felodipine·DMAA and felodipine·DMEU crystallize in $P2_1/n$ and C2/c space groups, respectively. Whereas the felodipine·TMU solvate has triclinic crystal system ($P\bar{1}$) and contains 4 felodipine and 4 TMU molecules in asymmetric unit. There were no intermolecular hydrogen bonds found except felodipine-solvent.
DSC curves of solvates show one endothermic peak, caused by desolvation of the solvates, while felodipine melting does not occur. The melting points were found to increase in the following order: 92.5 ºC for felodipine·TMU, 95.0 ºC for felodipine·DMEU and 110.2 ºC for felodipine·DMAA. Solvates destruction during desolvation process was confirmed by hot-stage microscopy. In order to estimate a heat of formation of solvates under study the enthalpy of dissolution of felodipine and respective solvates were measured using isoperibolic solution calorimeter. Interestingly, the heats of formation of solvates calculated are seemed to be rather close. Obviously, these results indicate a crucial role of entropy contribution in solvate formation process. Dissolution profiles of felodipine solvates in water are virtually identical as well. Concentration of felodipine increases up to 6 times (on average) compared to pure drug during the first hour. However, solvates under consideration are quite unstable in water medium which leads to rapid felodipine precipitation and concentration decreasing as consequence. Due to low vapor pressure of solvate formers, all solvates are rather stable on air and able to keep stability even after two weeks exposure.

This work was supported by BioSol project (2010-1.1-234-069) and Federal Agency for Science and Innovations (N 02.740.11.0857)

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОСТНЫХ КИСТ

Герк С.А., Голованова О.А.
Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия
gerksa_11@mail.ru

Продуктами физиологической биоминерализации в организме человека являются кости и зубы. Патологическое течение процессов негативно отражается на состоянии биологических жидкостей (плазмы крови, синовиальной жидкости и др.), следовательно, и на биокристаллизации, что приводит к развитию заболеваний скелета и ротовой полости.

В настоящей работе представлены результаты исследования с помощью ИК-спектроскопии химического состава кист головок бедренных костей, образующихся у человека на поздних стадиях деформирующего коксартроза.

Контрольными образцами выступали костные ткани бедренных головок лиц, у которых отсутствуют костные заболевания. ИК-спектры исследуемых проб получены на спектрофотометре Spectrum One FT-IR (Perkin Elmer). С помощью программного пакета PeakFit_v 4.1 по методике Shi J. [1] проведена математическая обработка ИК-спектров. Рассчитаны отношения интегральных интенсивностей связей ν_3 C-O карбонат-ионов к ν_3 P-O фосфат-ионов и ν_3 P-O PO_4^{3-} к C=O органической компоненты, а также параметр инфракрасного расщепления антисимметричного деформационного колебания ν_4 связи O-P-O (параметр IRSF). Известно, что с увеличением величины параметра IRSF возрастает кристалличность минерала [1].

Известно, что межклеточное вещество костной ткани представлено минеральной (гидроксилапатит, другие фосфаты кальция) и органической (коллаген) компонентами [2]. Установлено, что при образовании кист разрушению подвергается, прежде всего, неорганическая составляющая образцов. В тканях кист в отличие от контрольных проб содержание CO_3^{2-} ионов по сравнению с PO_4^{3-} ионами больше в 14 (2:1/7) раз; в около кистозных пространствах - в 36 (5:1/7). В таких пробах в отличие от костной ткани пораженных срезов, из которых они были получены, содержание карбонат-ионов повышено в 2-5 раз. Возможно, это указывает на меньшую упорядоченность структуры минеральной костной структуры в обоих случаях. Показано, что для ткани кист и окружающих их областей характерна и низкая кристалличность костного апатита (наименьшие значения параметра IRSF). Выявлено, что в тканях кист по сравнению с близлежащими участками содержится меньше органических веществ, что может являться следствием последующего разрушения органической составляющей костной ткани при коксартрозе.

Таким образом, можно предположить, что на стадии разрушения костной ткани при коксартрозе, первоначально изменяются процессы минерализации органической матрицы межклеточного вещества костной ткани: повышается скорость резорбции минеральной составляющей, нарушаются и замедляются этапы её формирования.

Исследование поддержано грантом РФФИ (12-03-98011-р_сибирь_а).

1. J. Shi, A. Klocke, M. Zhang, U. Bismayer. *European Journal of Mineralogy*, 2005, **17,** 769-775.
2. S. Weiner, P.M. Dove. *Biomineralization,* 2003, **54**, 1-29.

СИНТЕЗ КРЕМНИЙ-ЗАМЕЩЕННЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ИЗ ПРОТИПА ВНЕКЛЕТОЧНОЙ ЖИДКОСТИ ЧЕЛОВЕКА

Фильченко М.В., Голованова О.А.
Омский государственный университет им. Ф.М.Достоевского, Омск, Россия
filchenkomarija@rambler.ru

В настоящее время основной задачей многочисленных исследований является создание биосовместимых материалов идентичных по составу и свойствам к костной ткани (синтез разнозамещенных фосфатов кальция) для тканевой инженерии и ортопедии. Химическое модифицирование фосфатов кальция посредством изоморфных замещений дает в перспективе возможность регулирования биологических характеристик синтетических образцов. В частности, установлено, что силикатные группы в гидроксилапатите, главной составляющей костной ткани, существенно повышают скорость остеогенеза *in vivo* при имплантировании керамики [1]. При этом актуальным является использование в качестве исходного раствора для получения данных композитных материалов модельных систем идентичных по электролитному содержанию к биологическим жидкостям. К подобным биожидкостям относится модельная внеклеточная жидкость «Simulated Body Fluid» (SBF) [2].

Цель данной работы – разработка синтеза кремний-замещенных фосфатов кальция из модельной внеклеточной жидкости в присутствии силикат-ионов.

В ходе эксперимента получение образцов фосфатов кальция проводили методом осаждения из системы $CaCl_2$ - $MgCl_2$ - K_2HPO_4 - $NaHCO_3$ - Na_2SO_4 – NaCl- Na_2SiO_3 –H_2O. Концентрацию силикат-ионов варьировали в интервале 0.5 ÷ 5.0%. Значение pH для данной системы составляло 7.40. В надосадочных жидкостях методами химического анализа определяли остаточные концентрации фосфат-ионов, силикат-ионов и ионов кальция. Результаты химического анализа надосадочной жидкости характеризуют замещение фосфатных групп силикатными, что свидетельствует об образовании в системе кремнийсодержащих продуктов. В интервале концентраций силикат-ионов 1.5 ÷ 5.0% наблюдается незначительное увеличение содержания ионов кальция и фосфат-ионов, что может указывать на формирование новой фазы фосфата кальция (рис. 1). Соотношение Ca/P, которое рассчитывали по разнице начальных и конечных концентраций ионов, для данной системы колеблется в интервале 2.30 – 2.48, что соответствует образованию кальций-избыточного гидроксилапатита.

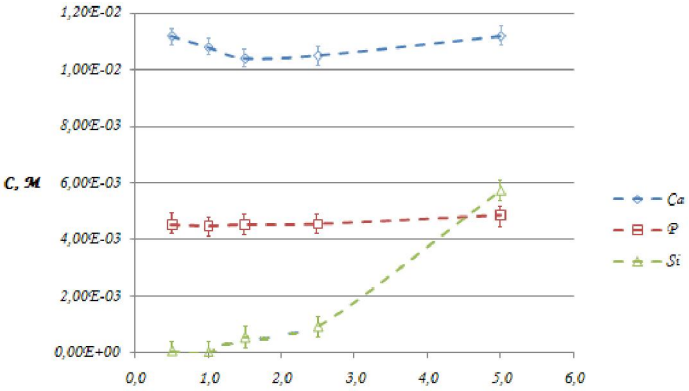


Рис.1.Зависимость концентрации ионов кальция и фосфат-ионов и силикат-ионов в осадке

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (ГК № 16.740.11.0602) и при частичной финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 10-05-00881-а, грант № 11-05-90425-Укр_ф_а).

1 Н.В.Бакунова, А.С.Фомин, И.В.Фадеева. *Журнал неорганической химии*, 2007, **52**, 1594–1599.
2 A.C.Tas. *Biomaterials,* 2000, **21**, 1429-1438.

ОСОБЕННОСТИ СУБЛИМАЦИИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ АМИНОКИСЛОТ: МЕТИОНИН И ЦИСТЕИН

Тюнина В.В.[1], Гиричев Г.В.[1], Краснов А.В.[1], Баделин В.Г.[2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
isuct-studlab@mail.ru

Аминокислоты играют ключевую роль во всех процессах, происходящих в живом организме. Они являются основным «строительным материалом» для синтеза белков, ферментов, пептидных гормонов и других физиологически активных соединений. Кристаллические аминокислоты могут служить как биомиметики, моделируя взаимодействия в биополимерах. Велико также практическое значение соединений этого класса. Неудивительно, что аминокислоты как класс органических соединений на протяжении уже многих десятилетий привлекают пристальное внимание исследователей. Изучение структуры и межмолекулярных взаимодействий аминокислот и пептидов в газовой и конденсированной фазах имеет важное значение для выявления общих закономерностей формирования пространственной упорядоченности молекул в кристалле и способствует выявлению степени воздействия специфических и универсальных взаимодействий функциональных групп на энергетические и структурные характеристики. Знание физико-химических свойств низкомолекулярных пептидов и аминокислот имеет большое значение при изучении высокомолекулярных соединений той же природы. К числу важнейших характеристик органических веществ относится энтальпия сублимации ($\Delta_{subl}H$), экспериментальное нахождение которой часто осложняется процессами разложения соединений этого класса. В качестве объектов исследования представлены две серосодержащие аминокислоты – метионин (Met) и цистеин (Cys). Для изучения процесса сублимации низколетучих и термически нестабильных биосоединений использован эффузионный метод Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара на приборе МИ 1201, модифицированном для термодинамических исследований, с диапазоном масс 0-1400 а.е.м. при энергии ионизирующих электронов 70 эВ. Наиболее типичные для всех аминокислот направления фрагментации - элиминирование боковой цепи R, карбоксильной группы и регистрация ионов со стехиометрией $COOH^+$, NH_2CHCO^+, NH_2CH^+. Наибольшей интенсивностью в спектрах характеризовались ионы $CH_2SCH_3^+$, $CH_2CH_2SCH_3^+$ и молекулярный ион – для метионина и $NH_2CHCH_2SH^+$, $NH_2CHCO_2H^+$ - для цистеина. Обработка температурных зависимостей ионных токов по второму закону термодинамики позволила определить энтальпии сублимации изучаемых аминокислот. Осуществлено приведение энтальпии сублимации к стандартным значениям (p = 1атм, T= 298 K).

Таким образом, энтальпии сублимации аминокислот имеют следующие значения: ΔH_{sub}^{298}(Met)=141±6 кДж/моль, ΔH_{sub}^{298}(Cys)=129±5 кДж/моль. С использованием квантово-химических расчетов (B3LYP/6-31G**, Gaussian 03) проведена оценка энергии кристаллической решетки и водородных связей в исследуемых аминокислотах. Выявлены особенности в процессах перехода серосодержащих аминокислот из кристалла в газовую фазу.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОКЛАСТЕРНЫХ ПОЛИОКСОМОЛИБДАТОВ В КАЧЕСТВЕ СРЕДСТВ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ВЕЩЕСТВ

Остроушко А.А.[1], Данилова И.Г.[1,2], Тонкушина М.О.[1], Гетте И.Ф.[2], Мухлынина Е.А.[1], Медведева С.Ю.[1,2], Прокофьева А.В.[1], Бородин Р.О.[1]
[1]*Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*
[2]*Институт иммунологии и физиологии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
alexandre.ostroushko@usu.ru

Перспективы использования нанокластерных полиоксомолибдатов (ПОМ) со структурой типа кеплерата для адресной доставки веществ в организме показаны нами ранее [1-3]. Эти перспективы основаны на существовании у ионов ПОМ внутренней полости, “окон”, способности к образованию комплексов с различными веществами и электропереносу комплексов в средах, содержащих воду. К пригодным для использования относится $[Mo_{72}Fe_{30}O_{252}(CH_3COO)_{12}\{Mo_2O_7(H_2O)\}_2\{H_2Mo_2O_8(H_2O)\}(H_2O)_{91}]\cdot\approx150H_2O$ ($Mo_{72}Fe_{30}$) – малотоксичный кеплерат. ПОМ обладают определенным временем жизни в зависимости от условий и разлагаются в водных растворах на более простые соединения, усваиваемые организмом как микроэлементы и выводимые из него естественным путем.

Мы провели изучение сравнительных транспортных характеристик не только в водных средах, но и через мембраны, изготовленные из кожи животных, для того чтобы установить особенности переноса ПОМ в них. Для этого с одной стороны образца мембраны 8 см^2 помещали раствор $Mo_{72}Fe_{30}$ 1 мг/мл, с другой – воду. В ходе эксперимента определяли концентрацию Mo и Fe при помощи атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP-6500 Duo (Thermo Scientific). В условиях осмотического транспорта ПОМ через мембрану коэффициент диффузии составил $1{,}7\cdot10^{-11}$ м^2/с. После приложения разности потенциалов 4 В коэффициент диффузии возрос до $2{,}2\cdot10^{-9}$ м^2/с. Соотношение количества молибдена и железа в воде указывало на транспорт кеплерата как такового. Время эксперимента составило 20-30 мин. После этого концентрация Fe и Mo в воде несколько снижалась, что свидетельствовало, по-видимому, о деструкции части $Mo_{72}Fe_{30}$ и обратном переносе возникающих катионных комплексов, заряд которых определялся уже содержанием ионов железа. На образование катионных комплексов мы указывали ранее [4]. При отсутствии поля снижение концентрации Mo и Fe могло быть связано с переносом катионных групп обратно к мембране, которая поляризовалась естественным образом из-за накопления в ней анионов ПОМ.

Образование катионных комплексов мы использовали также для подтверждения возможности электротранспорта комплексов, содержащих $Mo_{72}Fe_{30}$, при электрофорезе препаратов через кожу живых особей крыс. При электротранспорте катионного комплекса ПОМ с лантаном, использованным в качестве метки, происходило увеличение содержания в коже одновременно всех металлических компонентов: Mo, La – в 10-30 раз, а Fe, содержание которого в организме выше, – в 2 раза по сравнению с контрольными животными.

Авторы благодарят за поддержку РФФИ (грант 10-03-00799)

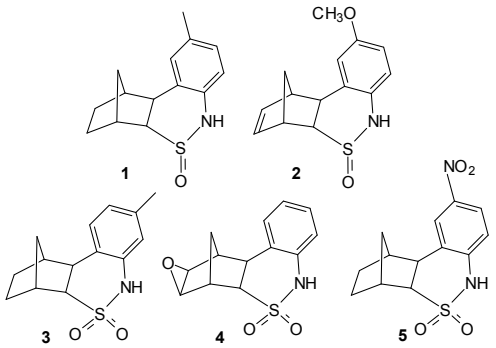
1. А.А. Остроушко и др. *Уральский медицинский журнал*, 2010, **9(74)**, 114-117.
2. А.А. Остроушко, И.Ф. Гетте и др. // *Вестн. урал. акад. мед. науки,* 2011, **2(34)**, 107-110.
3. A.A.Ostroushko, I.G. Danilova et al. *J. Biomater. and Nanobiotechnology*, 2011, **2**, 557-560.
4. А.А Остроушко, М.О. Тонкушина и др. *Ж. неорг. хим.*, 2010, **55(5)**, 868-873

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА НОВЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ СУЛЬФИНИЛ(СУЛЬФОНИЛ)АМИНОВ

Миронова Е.В., Лодочникова О.А., Веремейчик Я.В.,Племенков В.В., Литвинов И.А.
Учреждение Российской академии наук Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН, Казань, 420088, Арбузова 8, E-mail: katy@iopc.ru.

Сульфинил(сульфонил)амины продолжают привлекать внимание химиков благодаря их широкому использованию в качестве лекарственных средств (противоовирусных, фунгицидных препаратов). Кристаллизация подобных соединений и изучение мотивов кристаллических упаковок представляет особый интерес, обусловленный подбором оптимальных форм для лекарственных препаратов.

В рамках данной работы методом рентгеноструктурного анализа изучена кристаллическая и молекулярная структура пяти новых представителей указанной группы соединений. Несмотря на практически одинаковую геометрию соединений (1-5) в кристаллах для них реализуются различные упаковочные мотивы. Так, сульфоксид (1) образует гомохиральные цепочки вдоль винтовой оси 2_1, при этом цепочки противоположной хиральности разделены свободными полостями, однако спонтанного разделения энантиомеров не происходит. Для структурно-родственного сульфоксида (2) реализуется другой упаковочный мотив – гетерохиральные цепочки вдоль плоскости скользящего отражения; его кристалл более плотный и характеризуется более высоким упаковочным коэффициентом. Сульфон (3) кристаллизуется с образованием гетерохиральных циклических димеров, а сульфон (4) при кристаллизации претерпевает спонтанное разделение энантиомеров (пространственная группа $P2_12_12_1$), супрамолекулярный мотив – гомохиральные водородно-связанные цепочки. Молекулы сульфона (5) в кристалле находятся в виде гетерохиральных водородно-связанных цепочек.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-00898-а) и Минобрнауки РФ (ГК № 14.740.11.1027).

ПРОЕКТИРОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО СОСТАВА КЛИНКЕРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТОМАТОЛОГИЧЕСКОГО ЦЕМЕНТА НА ЕГО ОСНОВЕ

Сушкевич А.В., Кузьменков М.И., Шалухо Н.М.
Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь
unibel.chtvm@tut.by

Новый вид стоматологического материала типа Mineral Trioxide Aggregate (MTA) для пломбирования корневых каналов представляет собой кальцийалюмосиликатный цемент способный твердеть и набирать прочность во влажной среде. Основными оксидами, которые присутствуют в данных цементах являются CaO, Al_2O_3, SiO_2, а так же соединения, придающие им рентгеноконтрастность (Bi_2O_3, $BaSO_4$, ZrO_2 и др) [1–3].

Свойства цемента (прочность на сжатие, рабочее время, время схватывания и др.) в наибольшей степени зависят от минералогического состава клинкера. Поэтому для более надежного проектирования состава стоматологического цемента на его основе необходимо было установить генетическую взаимосвязь в ряду «шихта → клинкер → расплав» и ее влияние на фазообразование в силикатной системе.

При исследовании процессов твердофазового взаимодействия в системе $CaO–Al_2O_3–SiO_2$, была определена область составов – CaO 75−85%, SiO_2 15–25%, Al_2O_3 5–25% в которой в интервале температур 1450–1400°C получили клинкера. Для снижения температуры клинкераобразования до 1300°C в шихту дополнительно вводили Bi_2O_3 и CaF_2, а для предотвращения силикатного распада − P_2O_5. За счет введения MgO, способного изоморфно замещать в кристаллической решетке ионы кальция в структуре алита, достигается увеличение прочности цемента [4–6]. Результаты термодинамического расчета и экспериментальные данные по определению фазового состава спеков (клинкеров) при различных температурах обжига методом рентгенофазового анализа (D8 Advance фирмы Bruker) позволили спрогнозировать последовательность формирования кристаллических фаз в процессе твердофазового взаимодействия. Было установлено, что составы, проекции фигуративных точек которых расположены в поле кристаллизации одной и той же фазы (например $3CaO·SiO_2$, $2CaO·SiO_2$ и др.), но в различных ее частях (в центре или на периферии) отличаются по фазовому составу, также оказывает влияние изменение режима обжига т.е. проявляется эффект метастабильного парагенезиса.

Представленные данные послужили основанием для разработки параметров структурно управляемого синтеза стоматологического цемента, который по свойствам находится на уровне лучшего импортного аналога «ProRoot MTA» фирмы Dentsply (США): прочность при сжатии в возрасте 3 суток не менее 20МПа, рабочее время не менее 6 мин, время окончательного твердения 4–6 ч.

1. А.К. Николишин, С.И. Геранин. *Материалы в столматологии*, 2010, 1, 60-61.
2. A. Atbaei, S Sahebi. *Journal of dentistry*, 2010, 10, 280-285.
3. Г. Боген, С. Каттлер. *Эндодонтия*, 2011, 5, 5-34.
5. М. Костойя, Ш. Бишнои. *Цемент и его применение*, 2010, 5, 18-22.
6. Ц. Гуань, Я. Чень. *Цемент и его применение*, 2011, 1, 144−149.
7. Б.П. Куликов, М.Д. Николаев. *Цемент и его применение*, 2010, 2, 102-105.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА АНТИОКСИДАНТНУЮ АКТИВНОСТЬ СЫВОРОТКИ КРОВИ IN VITRO

Дышина Г.А.[1], Агафонов А.В.[1], Назаров С.Б.[2], Ситникова О.Г.[2], Клычева М.М.[2]
[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук; 153045, г. Иваново, Россия, ул. Академическая, д.1, e-mail: gak@isc-ras.ru*
[2]*Федеральное Государственное бюджетное учреждение «Ивановский научно-исследовательский институт материнства и детства имени В.Н. Городкова» Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации; 153045, г. Иваново, Россия ул. Победы, д. 20, e-mail*: *ivniimid@ivnet.ru*

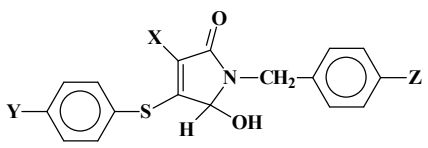
В настоящее время установлено, что тиоловые аминокислоты (цистеин), тиоловые трипептиды (глутатион), являются одними из основных компонентов антиокислительной системы организма человека. Возникновение и развитие широкого круга заболеваний сопровождается активацией свободнорадикальных реакций (СРР), денатурации белков и нуклеиновых кислот, часто приводящее к снижению активности антиоксидантной системы (АОС), направленной на сохранение и поддержание в пределах нормы реакций организма. Для нормализации СРР используются не только природные, но и синтетические антиоксиданты. Золь-гель методом со-конденсацией синтезирован нанокомпозит диоксида кремния с ковалентно связанными тиольными группами на поверхности. Прекурсором служил тетраэтоксисилан (ТЭОС), а в качестве модифицирующего агента меркаптопропилтриметоксисилан (МТМОС – $(CH_3O)_3SiCH_2\ CH_2\ CH_2SH$). Соотношение ТЭОС:МТМОС составляло 1:3. Полученный образец был охарактеризован методом DLS, низкотемпературной адсорбцией-десорбцией азота, элементным анализом, методом КР. Методом динамического светорассеяния были измерены размер частиц и значение дзета-потенциала, которые составили $R = 195$ нм, $\zeta = -26{,}2$ мВ соответственно. Методом низкотемпературной адсорбцией-десорбцией азота установлено, что образец является мезопористым со средним диаметром пор 16 нм и удельной площадью поверхности 67 $м^2/г$. Содержание элемента серы в образце составляло 20,8 %. Наличие узкой полосы в спектре КР при 2570 $см^{-1}$ является прямым доказательством присутствия тиольных групп в образце. Этот пик характеризуется валентными колебаниями связи S – H. Кроме того, полоса при 1264 $см^{-1}$ и 654 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям связи C – S, а пик при 1305 $см^{-1}$ относится к колебаниям связи C – Si. Синтезированный образец предположительно должен обладать антиоксидантными свойствами. Исследования влияния добавок суспензии наноразмерного диоксида кремния с тиольными группами на поверхности проводились на «сливной» сыворотки крови. Результаты исследования показали, что введение в систему суспензии модифицированного диоксида кремния тиольными группами в концентрации 25 мкл на 1 мл «сливной» сыворотки крови приводило к достоверному повышению суммарной антиоксидантной активности ($p < 0{,}01$). Это позволит в дальнейшем проводить работу по синтезу эффективных антиоксидантов, безопасных для человека.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-97528- р-центр-а)

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СЕРИИ СУЛЬФИДОВ НА ОСНОВЕ 3-ПИРРОЛИН-2-ОНА: КОНГЛОМЕРАТЫ, РАЦЕМАТЫ, ПОЛИМОРФЫ.

Лодочникова О.А.[1], Сайфина А.Ф.[1], Косолапова Л.С.[2], Курбангалиева А.Р.[2]
[1]*ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, 420088, Арбузова 8, e-mail*: *olga@iopc.ru.*
[2]*Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, 420008, Кремлевская 18*

Методами монокристального и порошкового РСА исследована кристаллизация серии сульфидов (I-VI) на основе 3-пирролин-2-она в условиях быстрого и медленного осаждения из бензола. Сульфид (I) в обоих случаях кристаллизуется в виде конгломерата в пространственных группах $P6_5$, ($P6_1$), в кристалле наблюдается редкая супрамолекулярная организация - спираль вокруг оси шестого порядка за счет водородных связей. Для сульфида (II) обнаружена способность к полиморфизму: в условиях очень быстрой кристаллизации вещество количественно осаждается в виде моноклинной модификации (пр. гр. $P2_1/c$, $Z'=2$), супрамолекулярный мотив - гетерохиральная цепочка водородно-связанных



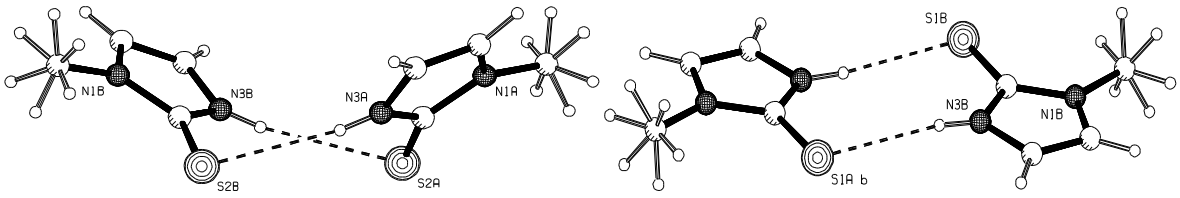
I : X=Cl, Y=CH3, Z=H;
II: X=Cl, Y=CH3, Z=CH3;
III: X=Cl, Y=Cl, Z=CH3;
IV: X=Cl, Y=Cl, Z=H;
V: X=Cl, Y=Br, Z=H;
VI: X=Br, Y=CH3, Z=H

молекул. В условиях очень медленного испарения растворителя образуется триклинная модификация (пр. гр. *P*-1, Z'=1), супрамолекулярный мотив - гетерохиральные водородно-связаные димеры.
Моноклинная модификация характеризуется меньшей плотностью и более прочными водородными связями. Сульфид (III) кристаллизуется в виде рацемической модификации (пр. гр. *P*-1), в которой молекулы образуют гетерохиральные димеры.
Для сульфидов (IV, V) обнаружена устойчивая (не зависящая от скорости осаждения) склонность к спонтанному разделению энантиомеров с образованием конгломератов (пр. гр. $P2_1$), супрамолекулярный ассоциат – водородно-связанная цепочка.
Для сульфида (VI) обнаружены две модификации. В условиях быстрого испарения растворителя образуется исключительно рацемическое соединение ($P2_1/c$), в то время как медленная кристаллизация приводит к образованию примерно равных количеств рацемического соединения и конгломерата ($P6_5$, ($P6_1$)). Две модификации характеризуются одинаковой плотностью, параметры водородной связи усилены в конгломерате.
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-00898-а) и Минобрнауки РФ (ГК № 14.740.11.1027).

НОВЫЙ ПОЛИМОРФ МЕТИМАЗОЛА

Лодочникова О.А.[1], Бодров А.В.[2], Никитина Л.Е.[2], Литвинов И.А.[1]
[1]*ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, 420088, Арбузова 8, e-mail*: *olga@iopc.ru*.
[2]*Казанский государственный медицинский университет, Казань,* 420012, *Бутлерова 49*.

Среди производных имидазола особое место занимает 1-метил-4-имидазолин-2-тион (1) (принятое сокращение МИМТ), который вследствие выраженной антитиреоидной активности является действующей основой целого ряда медицинских препаратов, таких как метимазол, тиамазол, метотирин, тапазол, тикапзол, тимидазол.
К настоящему моменту известна только одна кристаллическая модификация (1)- триклинная (*P*-1, *Z*'=2), в которой две независимые молекулы образуют димер посредством N-H…S водородных связей, взаимное расположение молекул при этом близко к перпендикулярному (рис. 1а) [1,2].
Нами обнаружена новая, моноклинная ($P2_1/c$, Z'=3) модификация МИМТ, образующаяся в следовых количествах при очень быстром охлаждении раствора (1) вместе с триклинной модификацией. Кристаллы моноклинной модификации имеют интенсивную желтую окраску в отличие от бесцветных либо бледно-янтарных триклинных кристаллов.
Молекулы тиона в кристаллах желтой модификации находятся в виде аналогичных водородносвязанных димеров (мотив димеров A-B, C-C), однако в данном случае димерные ассоциаты плоские (рис. 1б)



а) б)

Рис. 1 Водородно-связанный димер молекул тиона (1) в кристаллах а) триклинной модификации; б) моноклинной модификации.

Параметры водородной связи усилены в кристаллах моноклинной модификации, в то время как триклинные кристаллы более плотные, что подтверждает классическую разницу между продуктами быстрой и медленной кристаллизации – «хорошие» водородные связи при «плохой» упаковке в первом случае и «плохие» водородные связи при «хорошей» упаковке во втором [3].
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-00898-а)

[1] Raper E.S., Creighton J.R. Acta Cryst.(1983), B39, 355-360.
[2] Vampa G., Benvenuti S., Severi F., Malmusi L. (1995), J. Heterocyclic Chem., 32, 227.
[3] Desiraju G.R. Cryst Eng Comm 2007, 9, 91-92.

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ БИОАКТИВНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,3-ДИГИДРОКСИБЕНЗОЛА

Гресь А.Т., Ковальчук Т.В., Логинова Н.В., Полозов Г.И.
Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
ktv-chem@mail.ru

Производные фенольного ряда изучаются в качестве лигандов для синтеза металлокомплексов с антимикробной и антивирусной активностью, а также материалов с различными физико-химическими свойствами [1]. Особое внимание к вышеуказанным органическим соединениям обусловлено наличием у них антиоксидантной и антивирусной активности. Однако информация о кислотно-основных свойствах данных производных, которая необходима для разработки методики синтеза биоактивных металлокомплексов и определения их констант устойчивости, практически отсутствует. В связи с этим научный и практический интерес представляет исследование физико-химических свойств производных фенольного ряда в растворе, а также выявление у них биологической активности.

Нами синтезированы и охарактеризованы производные 1,3-дигидроксибензола: 4,6-ди(*трет*-бутил)-2-тетрагидро-1Н-1-пирролилметил-1,3-дигидроксибензолом(**I**), 4,6-ди-(*трет*-бутил)-2-пиперидинометил-1,3-дигидроксибензолом (**II**), 2-(1-азепанилметил)-4,6-ди(*трет*-бутил)-2-1,3-дигидроксибензолом (**III**), 4,6-ди(*трет*-бутил)-2-морфолинометил-1,3-дигидроксибензолом (**IV**), 4,6-ди(*трет*-бутил)-2-(4-метилпиперазинометил)-1,3-дигидроксибензолом (**V**).

Представленные органические соединения **I–V** могут участвовать в протолитических равновесиях и проявлять кислотные и основные свойства:

а) для соединений **I–V**

$$H_2L \xleftrightarrow{KA_1} HL^- + H^+; \quad HL^- \xleftrightarrow{KA_2} L^{2-} + H^+; \quad H_2L + H^+ \xleftrightarrow{KB_1} H_3L^+;$$

б) для соединения **V**

$$H_3L^+ + H^+ \xleftrightarrow{KB_2} H_4L^{2+},$$

где H_2L – нейтральная молекула лиганда, HL^- и L^{2-} – лиганд-фенолят, H_3L^+ и H_4L^{2+}– протонированный по атомам азота лиганд.

Рассчитанные на основании данных потенциометрического титрования в водно-этанольных растворах (1:1) константы диссоциации по кислотному типу (pKA_1) и константы протонирования аминогруппы (pKB_1) находятся соответственно в интервалах $7\cdot10^{-11} – 4\cdot10^{-9}$ и $2\cdot10^{-7} – 3\cdot10^{-5}$.

Проведенный первичный фармакологический скрининг свидетельствует о том, что соединения **I–V** обладают умеренной ингибирующей активностью (МИК>100 мкг/мл) в отношении грамотрицательных бактерий. Грамположительные бактерии более чувствительны к вышеуказанным соединениям, их рост подавляется при концентрациях 25–50 мкг/мл. Производные 1,3-дигидроксибензола также проявляют высокую антифунгальную активность (*RI*=100 %) в отношении плесневых грибов *Alternaria alternata*.

1. N.V. Loginova, T.V. Koval'chuk, G.I. Polozov et al. Biometals: Molecular Structures, Binding Properties / Eds. G. Blanc, D. Moreau. NY: Nova Science Publisher's, 2010. – P. 59–90.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНИЛБЕНЗОАТОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Сырбу Е.С.[1], Потемкина О.В.[2], Кувшинова С.А.[1]
[1] *Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ Макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия, пр. Ф. Энгельса, 7*
[2]*Ивановский институт государственной противопожарной службы МЧС РФ, Иваново,153040, пр. Строителей, 33*

Поливинилхлорид (ПВХ) активно применяется для производства широкого спектра медицинских изделий, таких как пакеты и трубки для крови, емкости и другие компоненты для капельниц, катетеры, оборудование для диализа, перчатки для осмотра, дыхательные маски, надувные шины и множество других изделий. Использование винила в медицинских приложениях стало символом промышленности ПВХ благодаря качествам, критичным для медицинских принадлежностей – чистота и прозрачность, гибкость, долговечность, возможность стерилизации, совместимость с

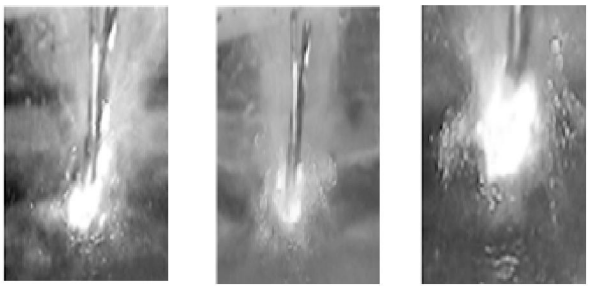
большинством фармацевтических продуктов, устойчивость к растрескиванию и перегибам трубок, простота изготовления, оптимальная стоимость.
При переработке ПВХ-композиций, в т.ч. медицинского назначения, полимер подвергается воздействию высоких температур и интенсивных механических нагрузок. Для предотвращения термомеханической деструкции в композицию вводят стабилизирующие добавки. Круг нетоксичных стабилизаторов ПВХ весьма узок и они, как правило, являются соединениями с низкой стабилизирующей эффективностью.
В данной работе в качестве стабилизаторов ПВХ-композиций медицинского назначения исследованы некоторые эпокси-, акрилоилокси- и формилзамещенные фенилбензоаты. Эти соединения представляют собой порошки белого цвета и могут применяться для получения неокрашенных прозрачных пленочных материалов из пластифицированного ПВХ.
Методом электронной спектроскопии показано, что исследуемые фенилбензоаты имеют максимум поглощения в ближней УФ-области и, следовательно, способны экранировать полимерную матрицу в диапазоне наиболее опасном для большинства полимеров, в т.ч. и для ПВХ.
Методом дифференциально-термического анализа установлено, что предлагаемые стабилизаторы на основе замещенных фенилбензоатов имеют достаточно высокие (около 300°С) температуры разложения и, следовательно, способны выдерживать температуру переработки ПВХ-композиций (170-180°С).
По физическим константам (молекулярная масса, $t_{пл}$, показатель преломления) и биологическим активностям связей оценена токсичность исследуемых замещенных фенилбензоатов. Показано, что соединения данного класса не являются токсичными.
Разработаны рецептуры пластифицированного ПВХ-материала медицинского назначения с использованием в качестве стабилизаторов производных фенилбензоата. Изучены физико-механические показатели полученного пластифицированного полимерного пленочного материала.
Экспериментально доказано, что стабилизирующая эффективность изученных соединений превосходит эффективность промышленного антиоксиданта – Вигостаба БКЦ. Максимальная эффективность фенилбензоатов наблюдается при концентрации добавки 0,2 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ.
Работа выполнена при поддержке Программой фундаментальных исследований Президиума РАН №24, грант РФФИ 12-03-00370-а.

МНОГОКАНАЛЬНЫЙ РАЗРЯД В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ И ПОЛИРОВКИ МЕДИЦИНСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

Гайсин Ал.Ф., Абдуллин И.Ш.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
almaz87@mail.ru

Одним из новых способов получения неравновесной низкотемпературной плазмы является использование многоканального и аномального тлеющего разряда с металлическим анодом, погруженным в электролитический катод при атмосферном и пониженных давлениях. В последние годы наметились перспективные направления применения вышеуказанных электрических разрядов в плазмохимии, электронике, машиностроении, медицине, и область применения их расширяется.
Целью данной работы является установление характеристик и выявление особенностей физических процессов, протекающих в многоканальном и аномальном тлеющим разрядах с металлическим анодом, погруженным в электролитический катод в процессе очистки и полировки медицинских материалов и изделий.
В данной работе приведены результаты экспериментальных исследований электрического разряда (рис. 1*а-в*) с металлическим анодом (зубной протез – сталь марки 25Х18Н9С2, стальной штырь), погруженным в электролитический катод в диапазоне давления $P = 0{,}9\cdot10^4 \div 9{,}8\cdot10^4$ Па, $U = 200 \div 600$ В, $I = 0{,}25 \div 200$ А для различного состава (растворы NaCl, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 в технической воде) и концентрации электролита (от 0,5% раствора солей в технической воде и до насыщения).

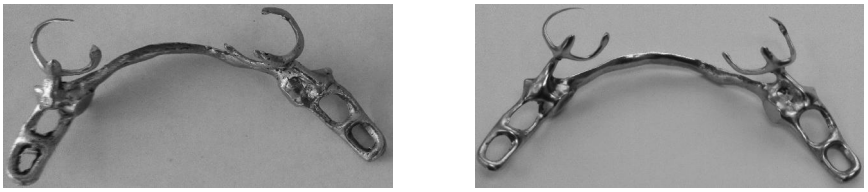
В качестве анода использованы медицинские изделия и материалы из углеродистых и инструментальных сталей, латуни, меди, титана, цинка, алюминия различных геометрических форм и размеров.



а *б* *в*

Рис. 1. Фотографии развития МР в процессе обработки медного анода в насыщенном растворе NaCl при атмосферном давлении: *а* – U = 450 В, I = 3 А; *б* – U = 405 В, I = 4,5 А; *в* – U = 375 В, I = 6,5 А

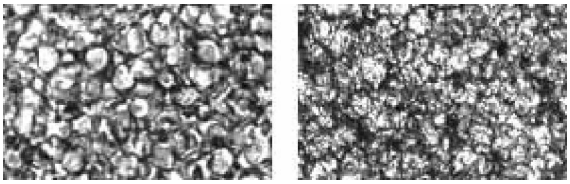
На рис. 2 представлены образцы зубных протезов до и после обработки многоканальным разрядом.



а *б*

Рис. 2. Образцы зубных протезов до (*а*) и после обработки (*б*) многоканальным разрядом

Разработана и создана методика одновременной очистки, полировки и повышения твердости поверхности стали с многоканальным разрядом. На рис. 3*а* и б фотографии сделаны с помощью микроскопа металлографического инвертированного марки «Микромед Мет» и микроскопа инвертированного марки Meiji IM 7200 (увеличение в 20 раз). Величина шероховатости R(z) до обработки равна 800 нм. Измерение проводилось с помощью микроскопа со встроенной к ней программой 3D-моделирования участка поверхности. Величина твердости HV равна 34. Величина шероховатости R(z) после обработки равна 700 нм. Произошло спекание поверхности гильзы (рис. 3б). При этом величина твердости HV повышается до 41.



а *б*

Рис. 3. Фотографии необработанной (*а*) и обработанной (*б*) поверхности стального штыря (сталь ХВГ ГОСТ 5350-2000), обработанной многоканальным разрядом

Анализ экспериментальных данных показал, что в случае использования насыщенного раствора NaCl в процессе обработки материалов и изделий внизу электролитической ванны происходит кристаллизация соли NaCl. Они имеют различные геометрические формы.

ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНДИЯНТАРНАЯ КИСЛОТА КАК НОВОЕ СРЕДСТВО ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Яковлев А. А., Никольский В. М., Толкачева Л. Н., Симонова М.В.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
p000797@tversu.ru

С каждым годом лавинно расширяется сфера применения комплексообразующих веществ, но их широкое использование требует учета и устранения экологических сдвигов, которые возникают при внесении в природную среду сильных комплексообразователей. Мировое производство распространенного комплексона этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) превышает 100000 т/год. Этот комплексон и его аналоги угрожающе накапливаются в мировом океане. Исследованиями

специалистов в области биохимии установлено, что накопление данных комплексонов в окружающей среде происходит из-за того, что на очистных сооружениях они практически не разлагаются. Мы создали принципиально новые химические материалы – экологически безопасные комплексоны, которые не загрязняют окружающую среду, т.к. быстро разлагаются на аминокислоты.

За более чем полувековую историю исследования биологической активности комплексонов не обнаружено идеального лиганда, обладающего высокой селективностью по отношению к ионам только тяжелых или радиоактивных металлов. Другой проблемой является то, что в водной среде, при физиологических значениях pH, комплексоны существуют в форме многозарядных анионов, не способных проникать через биомембраны и, следовательно, не способных выводить катионы металлов – токсикантов из тканей и органов, или наоборот – поставлять в них ионы биометаллов. Для осуществления транспорта ионов металлов в организме используемые комплексоны должны удовлетворять некоторым требованиям.

Кроме нетоксичности в свободном состоянии, ориентировочным показателем пригодности комплексона является величина устойчивости его комплекса с транспортируемым катионом ($K_{MeL} \geq 8$) при условии преобладания хелата состава 1:1. Весьма желательным условием для подбора комплексона, предназначающегося для введения в живой организм, служит максимально низкая комплексообразующая способность по отношению к кальцию – основе минеральной части костной ткани. К числу лигандов, в значительной степени удовлетворяющих этим требованиям, можно отнести комплексоны моноаминного типа, производные дикарбоновых кислот, например гексаметилендиаминдиянтарная кислота (ГМДДЯК, H_4L). Являясь потенциально гексадентатным лигандом, ГМДДЯК с ионами кальция образует комплекс невысокой устойчивости ($\lg K_{CaL}^{2-}$ = 4,00±0,08). При исследовании биологической активности комплексонов, производных янтарной кислоты, на одном из самых доступных и экологически безопасных микроорганизмов – пекарских дрожжах - нами обнаружено, что комплексоны, производные янтарной кислоты, не только интенсифицируют сбраживающую активность дрожжей, но и в отсутствие сахара в среде культивирования используется дрожжами как субстрат – источник углерода и азота. Это служит свидетельством проникновения комплексонов через клеточную мембрану внутрь клетки, что выгодно отличает этот комплексон от лигандов, производных ди- и полиаминов.

Следовательно, представленный комплексон отвечает основным требованиям, характеризующим лиганд – транспортер ионов металлов в живом организме.

Проведенные исследования открывают путь для испытания представленного комплексона в качестве нового средства доставки лекарственных веществ в живые организмы.

ТЕРМОДИНАМИКА СУБЛИМАЦИИ СОКРИСТАЛЛА 2-ГИДРОКСИБЕНЗАМИДА

Манин А.Н.[1], Воронин А.П.[2], Перлович Г.Л.[1]

[1] *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН), Иваново, Россия*

[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

anm@isc-ras.ru

Низкая растворимость лекарственных соединений является одной из основных проблем фармацевтической промышленности. Универсальной технологии повышения растворимости активного фармацевтического ингредиента до сих пор нет. В настоящее время активно развивается метод повышения растворимости путем сокристаллизации лекарственного соединения с коформером, обладающим более выгодными фармакокинетическими характеристиками. Несмотря на то, что термин «сокристалл» известен довольно давно, активное изучение этого класса соединений началось недавно, поэтому создание научных основ получения сокристаллов с необходимыми фармацевтически-значимыми свойствами является актуальной задачей.

Для изучения сокристаллов используются различные техники, среди которых методики оценки растворимости [1], кинетики растворения и стабильности [2], изучение механизмов образования [3], однако до сих пор не были исследованы термодинамические аспекты процесса сублимации сокристаллов.

Целью нашей работы была апробация косвенного метода измерения энтальпии сублимации путем переноса вещества инертным газом-носителем для оценки термодинамических параметров процесса сублимации сокристалла 2-гидроксибензамида:4-ацетамидобензойной кислоты (1:1).

В результате работы впервые проведено измерение термодинамических параметров процесса сублимации сокристалла. Описан принципиальный механизм процесса сублимации сокристалла. Доказано, что в процессе эксперимента происходит разрушение сокристалла и выпадение 4-

ацетамидобензойной кислоты, однако, основываясь на зависимости парциального давления паров сокристалла от температуры и скорости расхода газа-носителя, можно предположить, что осуществляется квазиравновесное термодинамическое равновесие в изучаемой системе. Параметры процесса сублимации рассчитаны, проведено сравнение с термодинамическими параметрами сублимации индивидуальных соединений. Обладая схожим по величине с 2-гидроксибензамидом давлением пара, сокристалл по энергетике кристаллической решетки близок к 4-ацетамидобензойной кислоте. Кроме того, энтропийный вклад в сокристалле существенно выше, чем у обоих компонентов в чистом виде.

Работа была поддержана проектом BioSol (2010-1.1-234-069) и Федеральной целевой программой поддержки науки и инновации (N 02.740.11.0857)

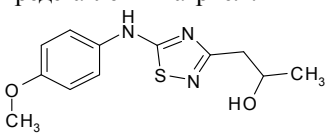
1. D. J. Good, N. R. Rodriguez-Hornedo. *Cryst. Growth Des.* 2009, 9 (5), 2252–2264
2. N. Chieng, M. Hubert, et al. *Cryst. Growth Des*. 2009, 9 (5), 2377–2386.
3. A. Jayasankar, L. S. Reddy et al. *Cryst. Growth Des.* 2009, 9 (2), 889–897

СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ 1,2,4-ТИАДИАЗОЛА В БИОЛОГИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫХ СРЕДАХ

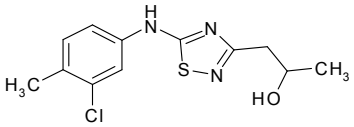
Буи К.Ч.[1,2,3], Прошин А.Н.[4], Перлович Г.Л.[2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
[3]*Институт химии природных соединений, Ханой, Вьетнам*
[4]*Институт физиологически активных веществ Российской академии наук, Черноголовка, Россия*
buict@isc-ras.ru

Одним из ключевых моментов в выборе кандидатов при поиске новых лекарственных соединений (ЛС) является определение таких физико-химических свойств, как растворимость, адсорбция и распределение. Проблемы доставки ЛС до мест их функционирования напрямую связаны с низкой растворимостью и, как следствие, с возникающими при этом побочными эффектами.

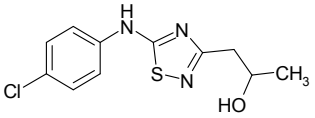
1,2,4-Тиадиазолы являются важным классом гетероциклических соединений. Благодаря биологической активности на различные типы рецепторов, контролирующих процессы работы памяти, тиадиазолы нашли широкое применение для лечения болезни Альцгеймера. Структурные формулы объектов исследования представлены на рис.1.



1-[(5-пара-метокси-фениламино)-1,2,4- тиадиазол-3-ил]-пропан-2-ол



1-[(5-пара-метил-мета-хлор-фениламино)-1,2,4- тиадиазол-3-ил]-пропан-2-ол



1-[(5-пара-хлор-фениламино)-1,2,4-тиадиазол-3-ил]-пропан-2-ол

Рис. 1. Структурные формулы тиадиазолов.

В результате исследования были выращены совершенные монокристаллы 1,2,4-тиадиазолов и полностью расшифрованы их кристаллические структуры.

Методом переноса вещества инертным газом-носителем получены температурные зависимости давлений насыщенных паров выбранных 1,2,4-тиадиазолов, рассчитаны термодинамические параметры процессов сублимации и проведен сравнительный анализ влияния положения и природы заместителей на сублимационные характеристики.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии проанализированы термофизические характеристики процессов плавления.

Проанализировано соотношение между специфическими (донорно-акцепторные, водородное связывание, кулоновское взаимодействие) и неспецифическими (ван дер Ваальсовские) взаимодействиями в кристаллической решетке.

Исследованы процессы растворения и сольватации в растворителях, моделирующих биологические среды.

Работа была поддержана проектом BioSol (2010-1.1-234-069) и Федеральной целевой программой поддержки науки и инновации (N 02.740.11.0857).

ИММОБИЛИЗАЦИЯ ПЕРОКСИДАЗЫ ХРЕНА В НАНОЧАСТИЦЫ АЛЬГИНАТА КАЛЬЦИЯ

Масалова О.А., Шутова Т.Г., Агабеков В.Е.
Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
masalovaolga@list.ru

Одной из проблем создания средств пероральной доставки лекарственных средств на основе белков является их физическая и химическая нестабильность [1]. В качестве носителей биологически-активных соединений перспективны нано- и микроконтейнеры на основе биополимеров (хитозаны, альгинаты, пектины и др.), которые являются биосовместимыми, не токсичными и не накапливаются в организме [2,3].

Альгинатные наночастицы (180 нм) получали методом ионотропного гелеобразования путем сшивки его макромолекул ионами кальция при постоянном действии ультразвука, в качестве стабилизатора использовали ТВИН 80 (1 масс.%). Включение пероксидазы хрена (ПХ) в наночастицы проводили в процессе синтеза. Соотношение ПХ:альгинат в реакционной смеси варьировали от 1:10 до 2:1.

Установлено, что концентрация ПХ в реакционной смеси существенно влияет на эффективность включения (ЭВ) белка в альгинатные наночастицы. Увеличение концентрации ПХ в 4 раза (с 0,25 до 5,0 мг/мл) приводит к росту количества белка, приходящегося на 1 мг исходного альгината с 0,08 до 0,65 мг, при этом ЭВ снижается в 2,5 раза (таблица).

Таблица. Включение ПХ в альгинатные наночастицы

Концентрация ПХ в реакционной смеси, мг/мл	Массовое соотношение ПХ: альгинат	ЭВ, %	Количество ПХ, мг/мг альгината
0,25	1:10	79,0±6,0	0,08
0,5	1:5	48,0±1,0	0,10
1,0	2:5	28,0±2,0	0,12
2,5	1:1	28,0±2,0	0,28
5,0	2:1	32,0±2,0	0,65

Синтезированы наночастицы альгината, содержащие до 0,65 мг пероксидазы хрена на 1 мг альгината. Установлено, что иммобилизованная в наночастицы ПХ сохраняет 1-2% удельной активности по сравнению с исходным раствором фермента.

1. M. George,T.E. Abraham. *International Journal of Pharmaceutics*, 2007, **335**, 123–129.
2. S. Sundar, J. Kundu, S.C. Kundu. *Sci. Technol. Adv. Mater.,* 2010, **11,** 1-13.
3. G.A.Morris, M.S.Kok, E. Stephen, S. E.Harding, G.G. Adams. *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews*. 2010, **27,** 257-284.

INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN SULFONAMIDE MOLECULAR CRYSTALS

Ryzhakov A.M.[1], Perlovich G.L.[1], Tkachev V.V.[2]
[1]*Institute of Solution Chemistry RAS, Ivanovo, Russia*
[2]*Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia*
amr@isc-ras.ru

Modern tendencies in drug design demand an integrated approach when pharmacological activity and physical-chemical properties have to be considered together. Nowadays, it is possible to synthesize new substances with suitable pharmacological activity and improved properties, which are responsible for their delivery to targets. Investigation of structural properties of compounds and their relationships with pharmacological characteristics (bioactivity, drug-like properties) had played an important role in this success. As known the energy, as well as packing architecture of molecules in a crystal lattice in many respects defines behavior of substance in such processes as dissolution, solvation, distribution between immiscible phases, passive transport. As one of fundamental questions of chemistry is relationship between composition of substance and its properties, crystal structures studying of potential compounds is of interest.

The sulfonamides are important class of drugs possessing antibacterial, antitumor, anti-carbonic anhydrase, diuretic, hypoglycemic, antithyroid, or protease inhibitory activity among others. Besides pharmacological

activity, these compounds are interesting in terms of research of influence of substitute nature and position on various characteristics of crystal structure, namely on architecture and energy of a crystal lattice, geometry and topology of hydrogen bond networks.

This work is devoted to crystal structures studying of following substances: N-phenyl-benzenesulfonamide, 4-amino-N-methyl-benzenesulfonamide, 4-amino-N,N-dimethyl-benzenesulfonamide, 4-amino-N,N-diethyl-benzenesulfonamide, N-adamantyl- benzenesulfonamide, 4-methyl-N-adamantyle-benzenesulfonamide. Single-crystal X-ray measurements were carried out using a Nonius CAD-4 diffractometer with graphite-monochromated Mo K_α radiation (λ = 0.71069 Å). CAD-4 was applied for data collection, data reduction, and cell refinement. Programs SHELXS-97 and SHELXL-97 were used to solve and to refine structures, respectively. Based on the received results, the comparative analysis of conformational conditions of molecules and packing architecture has been carried out. Presence in structures electronegative atoms assumes donor-acceptor interaction with available protons that is realized in the form of the branched networks of hydrogen bonds. Network topology in considered structures is analyzed in term of the graph set notations. The strength of the hydrogen bonding was evaluated by means of Mayo force field. Intermolecular interactions have been estimated by means of Hirshfeld surfaces and van der waals contributions of various fragments of a molecule to packing energy, calculated with the help of Gavezzotti force field. The thermodynamic aspects of the sulfonamide sublimation process have been studied by measuring the temperature dependence of vapor pressure using the transpiration method. Thermophysical aspects of fusion processes of sulfonamide have been analyzed by DSC.

Present work was supported by Federal Agency for Science and Innovations (N 02.740.11.0857)

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИОГЕННЫХ НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ СЕЛЕНА И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА ДЛЯ ОНКОЛОГИИ

Валуева С.В.[1], Боровикова Л.Н.[1], Суханова Т.Е.[1], Гельфонд М.Л.[2]
[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, г. Санкт-Петербург, Россия*
[2]*ФГБУ «Научно-исследовательский институт онкологии им. Н.Н. Петрова» Минздравсоцразвития, г.Санкт-Петербург, Россия*
svalu67@mail.ru

В последние годы селен привлекает особое внимание не только биологов, биохимиков, фармакологов, но и медиков. Известно, что токсичность соединений селена снижается при переходе от его ионных форм к органическим соединениям селена и минимальна для элементарного селена в нулевой степени окисления (Se^0). Поэтому целесообразен поиск новых веществ, включающих в свой состав Se^0, которые имеют пониженную токсичность и высокую антиоксидантную, антимутагенную, иммуностимулирующую и противоопухолевую активность. В качестве объекта исследования в настоящей работе были выбраны наночастицы Se^0, стабилизированные поливинилпирролидоном (ПВП) с $M_w=23\times10^3$, который широко используется в фармации и медицине в качестве водорастворимого нетоксичного компонента ряда лекарственных препаратов. Целью данной работы являлся синтез наночастиц Se^0 путем восстановления селенистой кислоты аскорбиновой кислотой в присутствии ПВП, установление природы взаимодействий наночастица-полимер и морфологии образующихся селенсодержащих наноструктур, а также оценка потенциальной противоопухолевой in vitro активности наносистемы в сравнении с селенитом натрия.

Синтез наночастиц Se^0 осуществлялся путем восстановления селенистой кислоты аскорбиновой кислотой в присутствии ПВП при варьировании массового соотношения (ν) Se^0:полимер в реакционной смеси (pH=3.2, $C_{ПВП}$=0.1 масс.%).

Методами светорассеяния, двойного лучепреломления в потоке, атомно-силовой микроскопии и УФ-спектрофотометрии определены кинетические параметры процесса самоорганизации, анизотропные и размерные характеристики наноструктур, а также их форма и плотность. Для биологического тестирования использовали клетки промиелоцитарной лейкемии линии HL-60. Распределение клеток по содержанию ДНК изучали методом проточной цитофлюориметрии АТС 300 (Brucker).

Установлено, что в ходе процесса самоорганизации наночастиц Se^0 в водном растворе ПВП, формируются высокоупорядоченные сферические наноструктуры, характеризующиеся высокой молекулярной массой, значительной плотностью и уникальной морфологией. На клеточной культуре

промиелоцитарной лейкемии HL-60 показано, что адсорбаты ПВП на наночастицах Se^0 способны подавлять рост опухолевых клеток.
Оценку цитотоксичности проводили на клетках «ФЛЕЧ». Установлен диапазон концентраций нанокомпозита (до 140 мкМ), в котором наносистема ПВП-Se^0 не показала токсичности, но сохранила биологическую активность. Это открывает перспективы использования биогенных селенсодержащих наносистем в качестве лекарственных препаратов широкого спектра действия, в частности – противоопухолевых препаратов.
Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 10-03-01075.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕДИ (II) С L-ФЕНИЛАЛАНИНОМ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Буров Д.М., Леденков С.Ф.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия, пр. Ф. Энгельса, 7, wildbat333@gmail.com

L-фенилаланин является кодируемой аминокислотой, одной из восьми абсолютно незаменимых для человека аминокислот, которые не могут синтезироваться организмом из других соединений. В составе молекул белков L-фенилаланин встречается во всех организмах. Ионы металлов взаимодействуют с анионными группами биоактивных макромолекул (белки, нуклеиновые кислоты), влияя на конформацию этих молекул или на их функцию. Хотя относительное содержание микробиогенных элементов таких как Cu, Zn, Mn, Co в организме человека и животных невелико, тем не менее доказана их большая роль в процессах жизнедеятельности.
В данной работе было изучено влияние состава водно-этанольных растворителей на устойчивость комплекса меди(II) с фенилаланином. Потенциометрическим методом при 298*K* были определены константы устойчивости комплекса $[CuPhe]^+$ в бинарных растворителях, содержащих от 0 до 0,7 мол. долей этанола. В отдельном эксперименте найдены константы кислотной диссоциации лиганда по группе $-NH_3^+$. С использованием литературных данных по растворимости L-фенилаланина в системе вода-этанол были рассчитаны энергии Гиббса $\Delta_t G$ для процессов пересольватации лиганда и комплексного иона. Полученные результаты представлены на рис.1 и 2.
Увеличение концентрации этанола в растворе сопровождается ростом устойчивости комплекса $[CuPhe]^+$. Интересно отметить, что рост констант устойчивости фенилаланинатных, тирозинатных и глицинатных комплексов меди происходит практически одинаковыми темпами, несмотря на существенные различия в строении аминокислотных лигандов. Увеличение концентрации этанола сопровождается десольватацией как фенилаланина, так и анионного лиганда Phe^-.

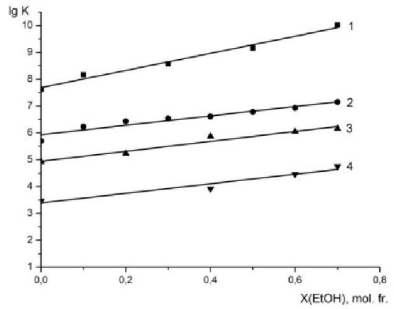


Рис. 1. Изменение устойчивости комплексов меди(II) с аминокислотами в водных растворах этанола при 298К.
(1) – $[CuPhe]^+$; (2) – $[CuTyr_2][1]$;
(3) – $[CuGly]^+$ [2]; (4) – $[CuTyr]^+$ [1]

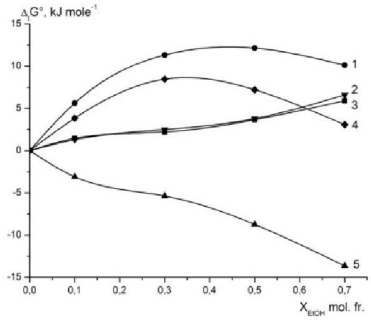


Рис. 2. Изменение $\Delta_t G°$ в процессе переноса из воды в водно-этанольный растворитель
(1) – аниона Phe^-, (2) – иона Cu^{2+}, (3) – фенилаланина, (4) – комплекса $[CuPhe]^+$, (5) – реакции.

Анализ полученных термодинамических данных указывает на то, что наиболее вероятной причиной роста устойчивости аминокислотных комплексов в спиртовых растворах является ослабление сольватации электронодонорных функциональных групп лиганда.

1. Молчанов А.С., Леденков С.Ф. // Журн. общей химии. 2010. Т. 80. N 2. С. 193.
2. Фадеев Ю.Ю., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Журн. неорг. химии. 1997. Т. 42. N. 7. С. 1220.

ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕВОГО СОСТАВА ДЛЯ ЛЕЧЕБНЫХ ВАНН С ДОБАВКАМИ ЭКСТРАКТА ЛЕПЕСТКОВ РОЗ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА

Юсуфов Н.З., Рахимова М.М., Давлатшоева Д.А., Бахтибекова Р., Собиров С., Хасанова К., Бабаева С.Х.
Научно-исследовательский институт Таджикского национального университета, г. Душанбе, Таджикистан
muboshira09@mail.ru

Из йодированной, местной поваренной соли с добавками хлорида калия, экстракта цветков роз и биологически активного гетеровалентного комплекса железа с салицилат ионами получен солевой состав для лечебных ванн.

Такая композиция является хорошим средством для лечения болезней нервной системы, тонизирует, снимает усталость и стресс, тревожность, поддерживает сердце, очищает кожу, восстанавливает ее структуру, улучшает кровообращение, укрепляет стенки сосудов, стимулирует иммунную и нервную системы организма, устраняет дисбактериоз, склеротические изменения в органах, восстанавливает и омолаживает клетки, нормализует работу пищеварительного тракта.

Свойства самого красивого цветка на Земле - розы были известны с античных времен и использовались как эффективное средство при воспалительных процессах полости рта (стоматитах и пародонтитах), успокаивающее, общеукрепляющее, обладающее высокой бактерицидной активностью. Лепестки роз - источник поливитаминов, богаты витаминами групп С, В и К, которые участвуют в кроветворении. Анализы по определению химического состава лепестков роз показали, что в них много кальция, оказывающего влияние на обмен и усвоение организмом пищевых веществ, калия, нормализующего сердечную деятельность, магния – отличного сосудорасширителя и спазмолитика, селена, который способен активно бороться с процессами старения клеток. Много в лепестках роз железа, необходимого для продуцирования гемоглобина, а также цинка, марганца, фосфора, хрома, молибдена, кремния, ванадия. Следовательно, розы могут служить источником макро-, и микроэлементов, которые необходимы для нормального функционирования живых клеток.

Специалистами лаборатории фармакологии Института химии АН Республики Таджикистан и ООО «Бахористон» Ходжентского района Согдийской области РТ проведено исследование фармакологических и лечебных свойств солевого состава. Было показано, что при добавлении в состав гетеровалентного координационного соединения железа с анионами салициловой кислоты повышается лечебно-профилактическая эффективность продукта и усиливается специфическая активность компонентов. Такой эффект достигается каталитическими свойствами комплекса железа.

На основании анализа данных по комплексообразованию железа в водных растворах салициловой кислоты методом окислительного потенциала показано образование координационных соединений различного состава. Fe (III) соответствуют частицы: $FeHL^{2+}$; $FeHL(OH)^{+}$; $Fe_2 (H\ L)_2^{4+}$; $Fe_2\ L_2(OH)_2^{0}$; $Fe_2\ L_2(OH)_4^{2-}$, а Fe (II) - $FeHL^{+}$; $FeLOH^{-}$; $FeLOH^{-}$, а также образуется гетеровалентный комплекс $Fe^{III}Fe^{II}\ L_2OH^{0}$. Все биядерные комплексы *Fe (III)* имеют высокую устойчивость ($lg\ \beta_{qpslk}$ от 12,92 до 30,68), большую степень накопления (от 75 до 95 %), но ГВКС по сравнению с ними существует в довольно большом интервале pH (4,5 ÷ 10,0), поэтому легко осуществим его синтез.

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРЕ И ПЛЕНКЕ

Валуева С.В., Кутин А.А.
[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, г. Санкт-Петербург, Россия*
kutin46@mail.ru

Полиэлектролитные комплексы (ПЭК) додецилсульфата натрия (ДСН) с катионным сополимером N-винилпирролидона и N,N,N,N-триэтилметакрилоилоксиэтиламмоний йодида (ВП-КС) в зависимости от мольного соотношения заряженных субъединиц γ (γ=ДСН/КС) в комплексе проявляют различную биоактивность [1]. Эти комплексы различаются и в структурном отношении: при γ=0.5 ПЭК представляет собой мицеллы, электростатически связанные с ВП-КС, а при γ=4.0 в симметричном полимерном клубке формируется ламелярный кластер из ~1000 молекул ДСН. Особый интерес представляет стабилизация ПЭК наночастиц нуль-валентного аморфного селена (Se^0), т.к. нами установлено [2], что Se^0, стабилизированный бычьим сывороточным альбумином имеет низкую токсичность и сохраняет профиль биологической активности, который характерен для ионных форм селена. Учитывая тот факт, что указанные выше ПЭК обладают мембранотропными свойствами, они

могут повысить уровень активности селена. Поэтому представлялось целесообразным осуществить синтез Se^0 в водном растворе ПЭК с γ=0.5 и γ=4.0 и определить структурно-морфологические характеристики формирующихся при этом наносистем. В работе использовали ПЭК с $M_w=117\times10^3$ (γ=0.5) и $M_w=385\times10^3$ (γ=4.0). Методами светорассеяния, двойного лучепреломления в потоке, атомно-силовой микроскопии и растровой электронной микроскопии определяли анизотропные и размерные характеристики (гидродинамический радиус, среднеквадратичного радиус инерции, геометрические размеры) наноструктур, а также их форму и плотность. Установлено, что в ходе процесса самоорганизации наночастиц Se^0 в водном растворе ПЭК, формируются высокоупорядоченные сферические наноструктуры (рис. 1), характеризующиеся высокой молекулярной массой, значительной плотностью и уникальной морфологией. Полученные данные составляют физико-химическую основу для целенаправленного синтеза потенциальных биологически активных веществ на основе Se^0 и мембранотропных агентов с пониженной токсичностью и выраженной физиологической активностью.

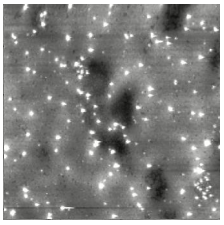


Рис.1а) АСМ изображение поверхности тонкой пленки, полученной из водного раствора ПЭК-Se^0 с γ=0.5.



Рис.1б) Распределение по размерам для наносистемы ПЭК-Se^0 (γ=0.5 $C_{ПЭК}$=0.1%).

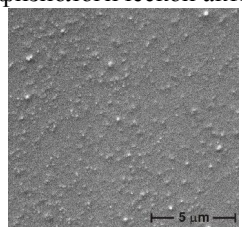


Рис.1 в) РЭМ изображение поверхности тонкой пленки, полученной из водного раствора ПЭК-Se^0 с γ=4.0.

1. Е.Ф. Панарин, В.В. Копейкин. *Высокомолек. соед*., 2002, **44С**, С. 2340-2351.
2. С.В.Валуева, Л.Н.Боровикова, В.В. Коренева и др. *Ж. физ. химии*, 2007, **81**, С.1329-1333.

НОВЫЕ СПИНМЕЧЕНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА И ТРОЛОКСА ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Кошелева Н.В., Юшкова Ю.В., Черняк Е.И., Морозов С.В.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук

Одним из современных направлений развития медицинских технологий является разработка систем адресной доставки лекарственных и диагностических средств нового поколения с возможностью визуализации их направленного транспорта на всех этапах продвижения к патологической мишени *in vivo*. Практическая реализация этой задачи заключается в создании новых гибридных материалов, содержащих структурные фрагменты различного функционального назначения.

Перспективным направлением при создании систем доставки является конструирование спинмеченых биологически активных соединений, парамагнитные свойства которых позволяют использовать различные возможности магнито-резонансной томографии (МРТ) для наблюдения за их распределением и локализацией в живых системах.

В качестве спиновых меток наибольшее применение в молекулярной биологии и медицине нашли стабильные радикалы, позволяющие получать уникальную информацию о механизмах биологического и фармакологического действия лекарственных и диагностических средств и эффективности систем их доставки. При этом спинмеченые соединения используются для решения двух задач – исследовательско-диагностической (контрастирующие агенты) и терапевтической. Ряд спинмеченых биологически активных соединений способны накапливаться в местах развития патологических процессов (опухоли, атеросклеротические бляшки и т.д.) и могут оказаться полезным инструментом для оценки эффективности различных терапевтических методик. Кроме того, показано, что введение нитроксильных радикалов в биологически и фармакологически активные соединения модифицируют их свойства, приводят к повышению селективности и усилению их действия, снижают токсичность и повышают устойчивость в живых организмах.

Взаимодействием известных природных антиоксидантов – дигидрокверцетина и водорастворимого аналога α-токоферола – тролокса с нитроксильными радикалами ряда пирролидина и пиперидина – амино-PROXIL, аминометил-PROXIL и амино-TEMPO получены соответствующие стабильные спинмеченые соединения, проявляющие повышенную антиоксидантную активность.

На примере амино-PROXIL производного дигидрокверцетина, перроральноо введенного в организм мыши, методом ЭПР-томографии проведено исследование его распределения и накопления. Установлено, что соединение устойчиво, нетоксично и локализуется преимущественно в желудке животного.
Полученные соединения могут быть использованы для создания гибридных систем адресной и селективной доставки лекарственных и диагностических средств в органы и клетки-мишени и изучения *in vivo* структур тканей и органов живых систем, диагностики и лечения патологических процессов.

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ И КОНЦЕНТРАЦИИ НАНОГИДРОКСИАПАТИТА НА ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С БАКТЕРИАЛЬНЫМИ КЛЕТКАМИ

Мазина С.Е., Северин А.В.
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
Россия Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3, ГСП-2, 119992
e-mail: conophytum@mail.ru

Для использования наногидроксиапатита (ГАП) в медицинских целях как носителя лекарственных средств или в качестве самостоятельного лекарственного средства необходима информация об особенностях взаимодействия наночастиц ГАП с клеточными структурами (в частности бактериальными клетками) в зависимости от концентрации и морфологической формы нанокристаллов ГАП. С этой целью проведена серия экспериментов по выявлению эффективных концентраций ГАП, влияющих на жизнеспособности бактерии *Staphylococcus aureus*. Кроме того в работе было исследовано влияние морфологической модификации наночастиц ГАП на их взаимодействие с клеточными объектами.
В ходе экспериментов использовали суспензию ГАП, полученную традиционным методом. Морфологическую модификацию проводили с помощью нагрева суспензии до 80-90^{0}С и выдерживания ее без кипячения на протяжении 3 ч. В результате образуются более изометричные кристаллы с огранкой, близкой к термодинамической. По сравнению с исходными, такие кристаллы имеют меньшую длину, но большую толщину и ширину.
Бактериальные клетки выращивали на среде РСА (МПА), затем переносили в физиологический раствор, в который был добавлен гидроксиапатит в соответствующей концентрации. Время контакта клеток и суспензии составляло 30 минут. Далее аликвоту суспензии переносили на чашку с плотной средой РСА и культивировали при температуре 37^{0}С в течение суток. Показатель влияния ГАП на репродуктивную способность бактерий, оценивали по количеству колониеобразующих единиц и размеру колоний по сравнению с контролем.
При использовании исходной суспензии ГАП в концентрации от 0,01 до 0,5% происходило снижение жизнеспособности бактериальных клеток от 25 до 98%. Эффективность повышалась с увеличением концентрации. Соответственно уменьшался диаметр колоний. Прогретая суспензия давала снижение жизнеспособности от 25 до 50%, концентрационной зависимости не выявлено, различий в размерах колоний не наблюдалось.
По данным электронной просвечивающей микроскопии морфология используемых нанокристаллов в процессе взаимодействия с бактериальными клетками практически не менялась. Проведена оценка изменений функции распределения частиц наноГАП, а также бактериальных клеток.

СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫЕ БИОМАТЕРИАЛЫ С РЕГУЛИРУЕМОЙ СКОРОСТЬЮ РЕЗОРБЦИИ

Свентская Н.В.[1], Сарычева Н.И.[1], Лукина Ю.С.[1,2], Сивков С.П.[1], Белецкий Б.И.[1]
[1]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
[2]*Центральный институт травматологии и ортопедии им. Н.Н. Приорова, Москва, Россия*
lukina_rctu@mail.ru

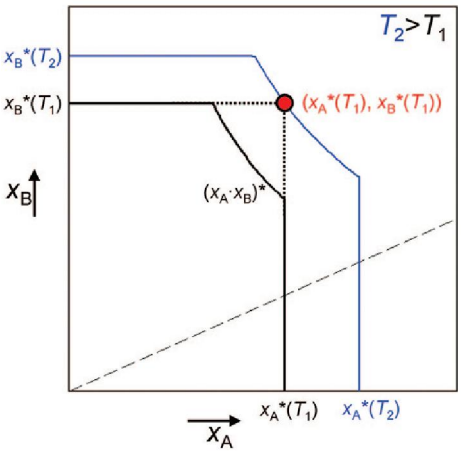
В настоящее время при восстановлении костных ран и дефектов применяют широкий спектр имплантационных материалов, различающихся по составу, структуре, физико-химическим и медико-биологическим свойствам. Идеальным заменителем костной ткани является имплантационный материал, имеющий скорость резорбции, соответствующую скорости восстановления собственной ткани реципиента. Индивидуальные особенности организма, возраст и др. диктуют необходимость иметь линейку материалов с различной скоростью резорбции.
Настоящая работа посвящена получению спеченных материалов в системах «биоактивное стекло – фосфат кальция» и исследованию их свойств.

В качестве стекломатрицы использовали биоактивное стекло состава, масс %: 50SO_2, 25 Na_2O, 20CaO, 5P_2O_5, способное к резорбции. Наполнителем являлись фосфаты кальция с различным соотношением Ca/P: дикальцийфосфат дигидрат, ДКФД (Ca/P=1), трикальцийфосфат, ТКФ (Ca/P=1,5), гидроксиапатит, ГА (Ca/P=1,67). С увеличением соотношения Ca/P скорость растворения материала уменьшается. Таким образом, за счет варьирования состава кальцийфосфатных наполнителей возможно регулирование скорости резорбции. Соотношение матрица: наполнитель изменяли в пределах от 50:50 до 95:5. Образцы прессовали при давлении 10 МПа при увлажнении. Наиболее технологичным подходом при получении стеклокристаллических материалов, является компрессионное формование образцов, содержащих в своем составе равномерно распределенный наполнитель, являющийся связующим для гранул стекла на первом, дообжиговом этапе, позволяя лучше сохранять форму прессованных образцов. Данный подход возможен при использовании цементной технологии при получении вышеперечисленных фосфатов кальция. Температура обжига прессованных образцов составляла 600 – 900 ^{0}C.
Исследование фазового состава показало, что с понижением отношения Ca/P термохимические реакции между стеклом и наполнителем происходят при более низких температурах. Основные кристаллические фазы в системе «стекло – ГА»: натриевокальциевый силикат, гидроксиапатит; в системе «стекло – ТКФ»: натриевокальциевый силикат, трикальцийфосфат, натриево-кальциевый фосфат; в системе «стекло – ДКФД»: натриевокальциевый силикат, пирофосфат кальция, пирофосфат натрия. Прочность материалов в системе «стекло – ГА» составляет от 12 до 80 МПа, в системе «стекло –ТКФ» – от 10 до 45 МПа, в системе «стекло – брушит» – от 5 до 20 МПа. С увеличением температуры обжига пористость материала уменьшается при увеличении прочности, что связано в плавлением и затеканием стекла в поры материала: в системах «стекло – ГА» и «стекло – ТКФ» пористость составляет от 5 до 50%, в системе «стекло – ДКФД» – от 10 до 70%. Увеличение содержания наполнителя дает более высокую пористость материала при повышенных температурах, предотвращая растекание стекла.

СКРИНИНГ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СОКРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НАСЫЩЕНИЯ

Воронин А.П.[1], Манин А.Н.[2], Перлович Г.Л.[2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия*
anm@isc-ras.ru

В условиях конкуренции между исследовательскими группами за открытие новых патентоспособных фармацевтических сокристаллов в настоящее время ведётся активный поиск методик скрининга, способных дать максимально точный ответ о возможности образования сокристалла с минимальными затратами реактивов и времени. В этом свете большой интерес представляет метод изменения температуры насыщения (МИТН), описанный в 2009 году Хорстом [1] как часть более общего алгоритма поиска сокристаллов, но до настоящего времени не получивший широкого распространения.



МИТН основан на том факте, что растворимость сокристалла напрямую зависит от растворимостей его компонентов, которые принимаются независимыми друг от друга. Если сокристалл более термодинамически стабилен, чем его компоненты, то растворимость сокристальной формы должна быть меньше, чем у соответствующей смеси, и для его растворения потребуется нагрев до более высокой температуры, что может быть зарегистрировано экспериментально. Таким образом, зная растворимости компонентов смеси в данном растворителе при определённой температуре ($x_A^*(T_1)$ и $x_B^*(T_1)$ на графике), можно приготовить навеску, соответствующую определённому объёму насыщенного раствора обоих компонентов, и экспериментально определить температуру, при которой произойдёт её растворение (T_2 на графике). Разность T_2-T_1 в 10 К и более свидетельствует об образовании сокристалла.
Основным недостатком методики является низкая эффективность в случаях, когда растворимости компонентов существенно различаются, так как в этом случае вероятность попадания в область образования сокристалла на тройной диаграмме крайне мала (пунктирная линия на графике).
МИТН был опробован в нашей лаборатории на примере 13 смесей с изомерами гидроксибензамида в качестве активных фармацевтических ингредиентов, в 4 из которых подтверждено образование сокристалла. На основании проведённых исследований была дана общая характеристика метода,

описаны его отличительные особенности и введены изменения в методику, позволяющие использовать данный метод для соединений с неизвестной растворимостью и смесей, в которых растворимости компонентов различаются более чем на порядок. Установлено, что для исследованных систем положительный отклик МИТН однозначно соответствует образованию устойчивого сокристалла, что наряду с простотой реализации и возможностью масштабирования делает метод перспективным для практического применения.

Работа поддержана проектом BioSol (2010-1.1-234-069) и Федеральной целевой программой поддержки науки и инновации (N 02.740.11.0857)

1. J. H. ter Horst, M. A. Deij, P. W. Cains. *Crystal Growth & Design*, 2009, **9(3)**, 1531–1537

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОСКОПИИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ДЛЯ ПОИСКА ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СОКРИСТАЛЛОВ

Воронин А.П.[1], Манин А.Н.[2], Перлович Г.Л.[2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия anm@isc-ras.ru*

Подбор комбинированных методик скрининга сокристаллов фармацевтического назначения является одной из главных задач исследовательских групп современных фармацевтических компаний. Основным критерием эффективности является способность однозначно и быстро подобрать коформеры, которые образуют стабильные сокристаллы с исследуемым лекарственным соединением. Для разработки скрининговых алгоритмов такие параметры, как время и усилия, затрачиваемые на эксперимент, должны соответствовать точности получаемого результата. Данная работа посвящена одной из наиболее наглядных и простых в исполнении методик – микроскопии фазового перехода (МФП), в зарубежной литературе известной как *hot-stage microscopy*.

Сущность методики МФП заключается в совместном плавлении компонентов исследуемой смеси и изучении морфологии и последовательности выпадения кристаллов, образующихся при нагревании/охлаждении расплава [1]. Наличие датчика температуры на нагревательном столике позволяет проводить нагрев с заданной скоростью до определённой температуры и с приемлемой точностью фиксировать температуру фазовых переходов, наблюдаемых в микроскоп. Таким образом, МФП можно использовать для интерпретации результатов дифференциальной сканирующей калориметрии – одной из основных методик скрининга [2].

Практическая применимость метода МФП изучена нами на примере ряда соединений и бинарных систем, для которых был проведён многоступенчатый скрининг на предмет возможности образования сокристалла. Эксперимент проводился на поляризационном оптическом микроскопе Altami POLAR 312, оборудованном нагревательным столиком Микростат Н-350, камерой Altami USB 3150R6 1/2CMOS и программным пакетом AltamiStudio. В качестве активных фармацевтических ингредиентов были выбраны производные бензамида. При использовании метода МФП для проверки результатов ДСК скрининга положительный результат был получен для 4 из 10 систем. Проведённые исследования показали высокую эффективность методики на поздних этапах отбора при работе с системами, для которых не удаётся сделать однозначный вывод о возможности образовании сокристалла с применением обычных методик.

Работа поддержана проектом BioSol (2010-1.1-234-069) и Федеральной целевой программой поддержки науки и инновации (N 02.740.11.0857)

1. N. Blagden et al. *New J. Chem.*, 2008, **32**, 1659–1672
2. E. Lu, N. Rodriguez-Hornedo, R. Suryanarayanan. *CrystEngComm.*, 2008, **10**, 665–668

ПРОЧНЫЕ ВЫСОКОПОРИСТЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ОБРАЗЦЫ НА ОСНОВЕ β-ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ 3-D ПЕЧАТИ.

Гольдберг М.А.[1], Фомин А.С.[1], Баринов С.М.[1], Смирнов В.В.[1], Антонов Е.Н.[2], Баграташвили В.Н.[2], Петракова Н.В.[1], Федотов А.Ю.[1]
[1] *Федеральное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия*
[2] *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем лазерных и информационных технологий Российской академии наук, Москва, Россия*
naiv.syper@gmail.com

В последние десятилетия наблюдается значительный прогресс в разработке и внедрении материалов для инженерии костной ткани. К таким материалам предъявляют ряд требований, в том числе связанных с микро- и макроструктурой материалов. Создание развитой пористой структуры, а также придание

имплантату формы костного дефекта возможно с помощью технологии 3D печати на коммерческих струйных принтерах. Принцип действия таких принтеров основан на объемной печати гипсовых образцов [1-3]. Для получения биосовместимых материалов, необходимо провести конверсию напечатанных гипсовых имплантатов в фосфаты кальция путем выдержки гипсовой заготовки в растворе, содержащем ионы фосфат-групп[4]. После завершения формирования гидроксиапатита заготовку отмывают от продуктов реакции и обжигают до получения необходимой прочности. В работе проведено исследование физико-химической конверсии пористой гипсовой заготовки в фосфаты кальция. Согласно данным рентгенофазового анализа, материалы после конверсии состояли из гидроксиапатита или композита гидроксиапатит - монетит. Термический анализ и дилатометрические исследования позволили предложить условия термообработки образца после конверсии, препятствующие его усадке и деформации. После термообработки при 1000 °С были получены мелкокристаллические пористые материалы с размером кристаллов 0,5-2 мкм и размером пор до 50 мкм на основе β- трикальцийфосфата с прочностью до 2,8 МПа. Развитая поровая структура и достаточно высокая прочность позволяет использовать разработанные материалы на основе β-трикальцийфосфата для получения биоматериалов для замещения дефектов костной ткани.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 11-03-12127-офи-м-2011.

1. Butcher A., Bohner M., Hofmann S. et al. *Acta Biomater,* 2011, **7**, 907-920.
2. R. Lowmunkong, T. Sohmura, J. Takahashi et al. *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.*, 2007, **80**, 386-393.
3. R. Lowmunkong, T. Sohmura, Y. Suzuki et al. *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.*, 2009, **90B**, 531–539.
4. R. Y. Suzuki, S. Matsuya, K. Udohl, M. Nakagawa, Y. Tsukiyama, K. Koyano and K. Ishikawa. *Dent. Mater. J.*, 2005, **24**, 515.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНООБРАБОТКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БИОПОЛИМЕРОВ – ЭКСИПИЕНТОВ В ТВЕРДЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМАХ

Микушина И.В., Базарнова Н.Г.
ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный университет», Барнаул, Россия
mikuschinai@mail.ru

Одной из основных задач фармацевтики является разработка способов получения лекарственных форм с целью улучшения известных или придания им новых свойств.

В настоящее время в технологии приготовления лекарственных форм широко применяется механохимия. Механохимические эффекты проявляются в разупорядочивании, кристаллизации или аморфизации, полиморфных переходах кристаллических веществ, что приводит к изменению реакционной способности и физиологической активности лекарственных веществ. Наряду с лекарственными веществами существенные изменения претерпевают и вспомогательные вещества. В связи с этим механохимию используют для создания новых эффективных технологий получения улучшенных лекарственных форм.

Самым распространенным классом вспомогательных веществ являются полимеры, а наиболее перспективны, на наш взгляд, биополимеры: целлюлоза, гемицеллюлозы, хитин, хитозан. Под действием механической нагрузки в полимерах происходит деструкция макромолекул, структурные и фазовые превращения. Эти превращения будут определяющими при разработке технологий получения улучшенных лекарственных форм.

Нами показано на примере биополимерной матрицы (древесины) влияние процессов реализуемых в различных диспергирующих аппаратах на структурные превращения полимеров. Так интенсивная механообработка древесины в планетарной и виброцентробежной мельницах сопровождается формированием кристаллического полимера с 2 типами структур, в то время как исходная древесина является аморфно-кристаллическим полимером. Однако в более мягких условиях происходит аморфизация природной композиции - увеличивается содержание аморфной фазы. Аналогично, в хитине и хитозане после механообработки возрастает степень кристалличности в 1,5 раза. Это способствует формированию надмолекулярных образований из молекулярных кристаллов и биополимеров. Механохимическим способом нами получены супрамолекулярные комплексы хитозана с пироксикамом, аспирином, фуросемидом и целлюлозы с фуросемидом и изучены их свойства. Показано изменение растворимости лекарственных веществ и повышение их физиологической активности.

Полученные результаты позволяют заключить, что в результате интенсивной механохимической обработки возможно управляемое формирование структуры биополимеров, используемых в качестве полимерных эксипиентов при приготовлении твердых лекарственных форм.

КИНЕТИКА ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ ТВЕРДЕНИЯ КОСТНОГО ЦЕМЕНТА НА ОСНОВЕ А-ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА

Баринов С.М.[1], Комлев В.С.[1], Фадеева И.В.[1], Медвецкий Л.[2], Петракова Н.В.[1]
[1]*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук*
[2]*Словацкая республика, Институт исследования материалов Словацкой академии наук*

Традиционно при реконструктивно-пластических операциях для восполнения объема утраченной костной ткани применяют алло- и аутографты (фрагменты кости донора или собственной кости пациента, соответственно). Недостатки этих материалов хорошо известны: получение аутоматериала связано с дополнительными хирургическими вмешательствами для пациента и применимо лишь при небольших объемах дефекта; имплантация аллогенной костной ткани не исключает переноса инфекционных агентов от донора к рецепиенту, проявления аллергических реакций, а также имеет ряд проблем этического характера. Это ограничивает прогресс в хирургических подходах и, соответственно, расширение показаний к хирургическим вмешательствам.

Одним из рациональных путей решения проблемы могло бы стать использование синтетических биосовместимых материалов с оптимизированными в плане остеозамещения свойствами. Наиболее перспективны материалы на основе фосфатов кальция, близкие по составу к минеральной составляющей костной ткани. Кальцийфосфатные цементы (КФЦ) представляют собой вяжущие системы, состоящие из порошка и жидкости, при смешении которых происходит химическое взаимодействие, сопровождающееся схватыванием и последующим твердением. К несомненным достоинствам этих материалов можно отнести, во-первых, их способность заполнять дефекты самой сложной конфигурации и объема, во-вторых, малую инвазивность вмешательств, т.е. возможность введения данных материалов в инъекционной форме непосредственно в зону дефекта под контролем УЗИ или рентгена без обширных оперативных вмешательств, и возможность фиксации костной ткани пациента.

В данной работе разработаны КФЦ и изучена кинетика твердения костного цемента на основе α-трикальцийфосфата и раствора фосфорной кислоты.

Исследованы способы формирования КФЦ, основным типом взаимодействия которых является кислотно-основная реакция с формированием нейтрального соединения. Установлено, что в случае КФЦ состав конечного продукта включает следующие компоненты: дикальцийфосфат дигидрат – не менее 60% и октакальциевый фосфат (ОКФ) – до 15%. Прочность цемента составляет 5-7 МПа. Значение pH находится на уровне 7,2-7,4. Разработанные цементы могут найти применение в остеопластической хирургии для замещения костных дефектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-03-12127-офи-м-2011), а также поддержана Программой отделения химии наук о материалах Президиума РАН ОХ 7.

ДЕГИДРАТАЦИОННАЯ СТРУКТУРИЗАЦИЯ СЫВОРОТКИ КРОВИ ПАЦИЕНТОВ С АЛКОГОЛЬНЫМ АБСТИНЕНТНЫМ СИНДРОМОМ В ДИНАМИКЕ ЕГО КУПИРОВАНИЯ

Мартусевич А.К.[2], Жукова Н.Э.[3], Спицин А.П.[1]
[1]*Кировская государственная медицинская академия*
[2]*Нижегородский научно-исследовательский институт травматологии и ортопедии*
[3]*Клиника «Госпитальер», г. Саратов*
cryst-mart@yandex.ru

Цель работы – изучение динамики кристаллогенной активности сыворотки крови пациентов с алкогольной абстиненцией в процессе коррекции ее с применением различных лечебных схем.

Материал и методы исследования. Нами проведена оценка собственной кристаллогенной и инициирующей (тезиграфический тест) активности сыворотки крови 18 практически здоровых людей (однократно) и 22 пациентов сопоставимого возраста с алкогольным абстинентным синдромом при обращении в наркологическую клинику (на 1-3 сутки с момента прекращения приема спиртных напитков) и по завершении лечения (на 12-16 сутки абстиненции). Пациенты были разделены на 2 группы: 10 больных получали лечение по традиционной схеме, предусмотренной стандартами купирования алкогольного абстинентного синдрома [1, 4]; алгоритм ведения остальных пациентов (n=12) был дополнен курсом системной озонотерапии (внутривенное капельное введение физиологического раствора, насыщенного озоно-кислородной смесью с концентрацией озона на выходе из аппарата 4000 мкг/л; 10 процедур ежедневно). Все пациенты оформляли информированное согласие на участие в данном исследовании.

Собственное и инициированное кристаллообразование сыворотки крови обследованных лиц изучали по методике тезиокристаллоскопии [2, 3]. В качестве базисного вещества при проведении тезиграфического теста использовали 0,9% раствор хлорида натрия. Описание результатов дегидратационной структуризации биологической жидкости осуществляли с применением собственной системы полуколичественных параметров [2, 3]. Статистическую обработку цифровых данных производили методами описательной статистики с использованием SPSS 11.0.

Результаты. Обнаружено, что кристаллогенная и инициирующая активность сыворотки крови при алкогольном абстинентном синдроме на 1-3 сутки с момента прекращения алкоголизации резко снижены, что проявляется в значимом снижении кристаллизуемости и индекса структурности биосреды (в кристаллограммах), а также тезиграфического индекса и кристалличности (в тезиграфических образцах). По завершении курса лечения наблюдали тенденцию к нормализации дегидратационной структуризации биожидкости у представителей обеих сформированных групп, однако эта динамика была более выражена при включении системной озонотерапии в тактику ведения больных.

1. Н.Н. Иванец Современная концепция терапии наркологических заболеваний. *В кн.: Руководство по наркологии* / Под ред. Н.Н. Иванца. М.:, 2002: **2**, 6-24.
2. А.К. Мартусевич, Н.Ф. Камакин. *Бюллетень экспериментальной биологии и медицины*, 2007, **143 (3)**, 358-360.
3. А.К. Мартусевич, Н.Ф. Камакин. *Клиническая лабораторная диагностика*, 2007, **6**, 21-24.
4. И.В. Аркавый, М.В. Ибрагимова, Л.Г. Карамышева. *Наркология*, 2003, 10, 53-67.

ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛООБРАЗОВАНИЯ В ПАТОГЕНЕЗЕ И ДИАГНОСТИКЕ ПАРАЗИТАРНЫХ БОЛЕЗНЕЙ

Мартусевич А.К.[2], Жданова О.Б.[1]
[1]*Кировская государственная медицинская академия*
[2]*Нижегородский научно-исследовательский институт травматологии и ортопедии*
cryst-mart@yandex.ru

Цель работы – уточнение роли кристаллообразования в патогенезе паразитозов и возможностей их кристаллоскопической диагностики.

Малярия, вызываемая паразитированием в эритроцитах малярийного плазмодия, может быть с уверенностью отнесена к классу кристаллопатологии, т. к. одним из лимитирующих этапов внутриклеточного развития плазмодия является кристаллизация с формированием гематоиновых структур [3]. С учетом того, что Plasmodium использует гемоглобин в качестве основного источника аминокислот, процесс деградации которого и приводит к образованию гематина. На следующих стадиях метаболизма единственным четко подтвержденным продуктом пигмент гематоин, химически и структурно идентичный синтетическому бета-гематину [3]. В целом, образование малярийного пигмента относят к процессу, сходному с биоминерализацией [3, 4]. С другой стороны, биоминерализация связана с образованием нерастворимых неорганических солей, тогда как, по мнению T.J. Egan (2008) данный этап метаболизма гемоглобина, протекающий с участием малярийного плазмодия, более точно может быть охарактеризован как «биокристаллизация» [3]. Следовательно, согласно методологии биокристалломики в ее отношении должна быть эффективна кристаллотропная терапия. Наиболее удачным ее примером следует признать именно противомалярийные препараты, механизм действия которых связан с ингибированием синтеза гемозоина малярийным плазмодием, [4]. Дальнейшие физико-химические и клинические испытания позволили создать препараты, подавляющие патологическую кристаллизацию не только при малярии, но и при шистосомозах [3].

В наших предшествующих исследованиях было показано, что исследование кристаллогенных свойств биосубстратов организма человека и животных позволяет получить новые данные о патогенезе многих паразитозов. В частности, было обнаружено, что развитие альвеококкоза приводит к однонаправленным сдвигам кристаллогенной активности разнородных по компонентному составу и физико-химическим характеристикам биосред пациента (слюна и моча) [1]. Аналогичные тенденции были выявлены и для некоторых других гельминтозов человека и животных (трихинеллез, аляриоз, фасциолез) [2]. Это также позволяет производиться мониторинг метаболического статуса животного при моделировании паразитозов [1].

Обнаружение специфических трансформаций кристаллогенеза биожидкостей при паразитозах предопределяет возможность диагностики данных заболеваний с помощью кристаллоскопического исследования биоматериала.
Реализация этих диагностических алгоритмов была осуществлена нами на примере фасциолеза и альвеококкоза, для которых сформированы «паттерны» собственного и инициированного кристаллообразования [1]. Биокристалломные технологии можно использовать и для оценки эффективности дегельминтизации и оперативного лечения паразитозов [1].

1. А.К. Мартусевич, О.Б. Жданова. *Известия ВУЗ. Поволж. регион*, 2006, **1**, 30-38.
2. А.К. Мартусевич с соавт. *Анналы хирург. гепатологии*, 2006, 11, (3), 50-51.
3. T.J. Egan. *J. Inorg. Biochem.,* 2008, **102 (5-6),** 1288-1299.
4. M. Martins Alho et al. *Chem. Med. Chem.*, 2009, **4 (1),** 78-87.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОСТАЗА БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ ОРГАНИЗМА ПРИ СОЧЕТАННОЙ ПАТОЛОГИИ

Симонова Ж.Г.[1], Мартусевич А.К.[2], Шубина О.И.[1], Коноплева Н.А.[1]
[1]*Кировская государственная медицинская академия*
[2]*Нижегородский научно-исследовательский институт травматологии и ортопедии*
cryst-mart@yandex.ru

Цель нашего исследования – оценка результата свободного и инициированного кристаллообразования слюны и мочи пациентов с ЯБ и ИБС.
Методы исследования. Нами производился забор слюны и мочи у 24 пациентов с сочетанием ИБС и ЯБ желудка. Особенности собственного и инициированного кристаллообразования данных биологических субстратов оценивали при помощи специализированной системы полуколичественных параметров [1]. В тезиграфическом тесте базисным веществом служил 0,9% раствор хлорида натрия.
Результаты исследования. Установлено, что для кристаллогенной активности слюны и мочи при данной сочетанной патологии характерны общие черты. Так, при изучении свободного кристаллообразования мочи было установлено, что для всех микропрепаратов характерно присутствие в фации как вещества аморфного строения, так и наличие дендритного компонента, причем визуализируются кристаллы одиночно-кристаллического и дендритного ряда. Оценка степени деструкции фации, отражающая последовательность протекания кристаллогенеза, показала наличие многочисленных разрушенных кристаллических структур. Краевая белковая зона на данных образцах присутствует нечетко или не на всем протяжении фации.
Изучение свободного кристаллообразования слюны позволило установить следующие закономерности. Дискретная часть всех образцов представлена аморфными телами и единичными кристаллами, имеется значительное количество центров кристаллизации. Отмечаются многочисленные разрушенные и измененные структуры. Краевая зона выражена по всему периметру микропрепарата.
Также был проведен сравнительный анализ инициированного кристаллообразования. В качестве инициирующего раствора был использован 0,9% водный раствор хлорида натрия. Данные тезиграфии мочи: основной тезиграфический коэффициент, указывающий на степень организации – дезорганизация базисного вещества под воздействием биоматериала указывает на значительное количество центров кристаллизации. На данных образцах преобладают кристаллические элементы, и краевая зона выражена по всему периметру фации.
Оценка тезиграфическим методом слюны пациентов позволила выявить следующие закономерности: количество центров кристаллизации в опытном образце (система «биожидкость – базисное вещество») значительно превосходит количество таковых в контрольном (фация, образованная базисным веществом). Среди дискретных составляющих фации преобладают кристаллические элементы, но присутствует и аморфный компонент. Краевая зона четко выражена на всем протяжении фации, что указывает на значительное содержание в проставленных образцах белкового компонента.
Заключение. Таким образом, рассматриваемая сочетанная патология вносит специфику в формирование кристаллогенных свойств фаций биологических жидкостей пациентов с сочетанием ИБС и ЯБ.

1. А.К. Мартусевич, Н.Ф. Камакин. *Бюллетень экспериментальной биологии и медицины*, 2007, **143 (3),** 358-360.

H-BOND NETWORK IN AMINO ACID CO-CRYSTALS WITH H_2O OR H_2O_2. THE DFT STUDY OF SERINE-H_2O AND SERINE-H_2O_2

Vener M.V.
Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia mikhail.vener@gmail.com

The structure, IR spectrum and H-bond network in the serine-H_2O and serine-H_2O_2 (Fig. 1) crystals were studied using DFT computations with periodic boundary conditions [1]. Two different basis sets were used: the all-electron Gaussian-type orbital basis set (BLYP/6-311G**) and the plane wave basis set (BLYP/80Ry). Computed frequencies of the IR-active vibrations of the titled crystals are quite different in the range of 10 to 100 cm^{-1}. Harmonic approximation fails to reproduce IR active bands in the 2500 – 2800 frequency region of serine-H_2O and serine-H_2O_2. The bands around 2500 and 2700 cm^{-1} do exist in the anharmonic IR spectra and are caused by the first overtone of the OH bending vibrations of H_2O and a combination vibration of the symmetric and asymmetric bendings of H_2O_2. The quantum-topological analysis of the crystalline electron density enables us to describe quantitatively the H-bond network. It is much more complex in the title crystals than in a serine crystal. Appearance of water leads to an increase of the energy of the amino acid-amino acid interactions, up to ~ 50 kJ/mol. The energy of the amino acid-water H-bonds is ~ 30 kJ/mol. The H_2O/H_2O_2 substitution does not change the H-bond network, however, the energy of the amino acid-H_2O_2 contacts increase up to 60 kJ/mol. This is caused by the fact that H_2O_2 is a much better proton donor than H_2O in the title crystals.

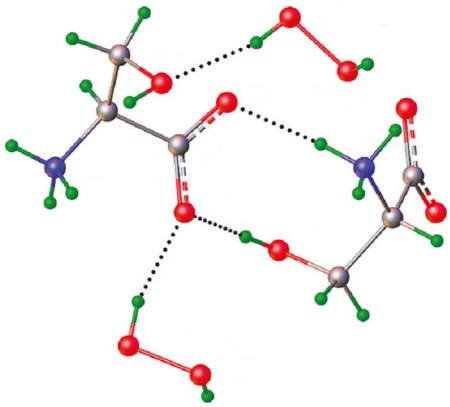


Fig. 1. The fragment of the serine-H_2O_2 crystal. The H-bonds are given by the broken lines.

1. M.V.Vener, A.G.Medvedev, A.V.Churakov, P.V.Prikhodchenko, T.A.Tripol'skaya, O.Lev. *J.Phys. Chem. A,* 2011, **115**, 13657-13666.

КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТЫ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНА: СВЯЗЬ СТАБИЛЬНОСТИ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Габидуллин Б.М., Губайдуллин А.Т.
Институт органической и физической химии им.А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН, Казань, Россия aidar@iopc.ru

Производные каликс[4]аренов и их тиа-аналогов представляют интерес в супрамолекулярной химии в качестве молекул-хозяев благодаря уникальной способности к включению и связыванию различных катионов металлов и органических молекул, а также возможности их использования в качестве "строительных блоков" при построении более сложных супрамолекулярных структур. Однако одной из особенностей кристаллизации (тиа)каликс[4]аренов является частое образование ими кристаллосольватов, значительная доля которых являются нестабильными при обычных условиях. Поэтому для практического использования их в качестве материалов важным представляется выяснение связи между кристаллической структурой кристаллосольватов и их стабильностью. Для выполнения данной задачи был привлечен комплекс методов рентгеноструктурного анализа и рентгеновской порошковой дифракции и с их помощью изучены серии новых тиакаликс[4]аренов, замещенных по нижнему ободу различными фрагментами с донорно-акцепторными группами: обсуждаются геометрия тиакаликсареновой платформы и заместителей, характер и параметры межмолекулярных взаимодействий, супрамолекулярная структура. Приведены результаты исследования влияния сольватных молекул, характера их распределения в ячейке и типа связывания с молекулами тиакаликс[4]аренов на стабильность образующихся кристаллов. Рентгенодифракционный порошковый эксперимент с разрешением во времени нестабильных кристаллосольватов указывает на изменение кристаллической структуры в процессе естественного удаления растворителя из решетки, сопровождающегося разрушением кристаллов. При этом происходит переход в поликристаллическое состояние с малым размером кристаллов, непригодных для традиционного монокристального анализа. Однако знание молекулярной и кристаллической структуры исходного соединения и сравнение рассчитанной по монокристальным данным дифрактограммы с результирующей экспериментальной позволяют сделать выводы о механизме перестройки кристаллов. В частности, для одного из соединений, смешанно-лигандного комплекса *p*-сульфонатотиакаликс[4]арена и бипиридила цинка, предложена модель перестройки кристаллической структуры. Данный комплекс кристаллизуется с трисдипиридилом цинка и водой в соотношении 1:2:34. Молекулы воды образуют в кристалле слои значительного объема (32% всего объема кристалла).
Смещение дифракционного пика (101) в сторону больших дифракционных углов при разрушении кристалла свидетельствует о том, что удаление молекул воды из решетки сопровождается встречным сдвигом оставшихся слоев кристалла, содержащих молекулы тиакаликс[4]арена, и их сближением.

TIN(IV)-PORPHYRINS AS A TOOL FOR THE CREATION OF HYBRID PORPHYRIN SUPRAMOLECULAR ASSEMBLES

Mamardashvili N.Zh.
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia
ngm@isc-ras.ru

The large multi-charged Sn^{4+} cation can enter the porphyrin cavity, without distributing the planarity of the macrocyclic ligand. Sn(IV)-porphyrins preferable bind oxygen-containing ligands (as a rule, carboxylates and phenolates) and are hexacoordinated complexes with *trans*-diaxial coordination of ionic or neutral ligands. The latter, as in case of imines coordinated to zinc porphyrinates, can be selectively replaced by other substrates.
Carboxylate complexes of Sn(IV)-porphyrins can be synthesized by mixing a carboxylic acid excess with Sn(IV)-dihydroxyporphyrin. The rate and degree of substitution (mono- or di-) depend on the acidic properties of organic acids. Dicarboxylate complexes are formed by strong acids and when the acid concentration is twice as large as the porphyrinate concentration. For example, the complex with dichloroacetic acid is formed in a few seconds, whereas it takes 30 min for the complex with propionic acid to be formed. Benzoic acid mainly forms dicarboxylate complexes with monomeric Sn(IV)-porphyrins. The stability of the Sn(IV)-porphyrins carboxylate depends not only on the acidity of the carboxylate but also on the existence of additional (π-π or donor-acceptor) interactions that can arise in the complex and on the conformation rigidity of an oxygen-containing ligand (a ligand with a more rigid carbon skeleton forms a more stable complex).
The ability of Sn(IV)-porphyrins coordinate two molecules of phenol allows them to serve as the basis for the formation of hybrid porphyrin supramolecular assemblies. This work deals with the obtaining of hybrid porphyrin trimmers through the coordination of OH-groups of the Zn(II)-hydroxyphenylporphyrin on the central cation of the Sn(IV)-diphenylporphyrin (1) and simultaneous coordination of OH-group of the Zn(II)-hydroxyphenylporphyrin on the central cation of the Sn(IV)-diaminophenylporphyrin and NH_2-group of the Sn(IV)-diaminophenylporphyrin on the central cation of the Zn(II)-hydroxyphenylporphyrin (2). The differences in the UV-Vis spectra of the complexes 1,2 are the evidence of a different orientation of the porphyrin fragments in these complexes. The relatively large blue shift, low intensity and considerable broadening of the Soret band in the complex 2, as compared with the initial monomeric porhyrins, suggest that in the complex, the three porphyrin fragments are fixed in «*face-to-face*» orientation with a strong interaction between their π-electron systems.
The UV-Vis spectrum of the complex 1 is very similar to the spectra of the corresponding porphyrin monomers. According to the literature the feature indicates a week mutual interactions between the porphyrin macrocycles in the complex 1. Probably, one-point binding of the porphyrin macrocycles not provides their fixation in the parallel planes and a conjugation between their π-electron systems not occurs. In the ^{1}H NMR spectra of the complexes the strongest shifts are observed for the signals of bridging phenyl protons, which are directly participating in the formation of the bonds between the porphyrin macrocycle. The resulting hybrid porphyrin supramolecular assemblies (1,2) are of interest for the study of electron transfer along the chain of interacting porphyrin fragments of different nature.
The work has been done with the support of RFBR (№ 11-03-00003_a) and Seventh Framework Program of the European Community for Research, Technological Development and Demonstration Activities, IRSES-GA-2009-247260.

FLUORESCENCE LINE NARROWING AND RAMAN SPECTROSCOPY AS TOOLS FOR STUDY OF Zn-*MESO*-INDOLO [3,2-*b*]CARBAZOLYL-SUBSTITUTED PORPHYRINOIDS

A. Starukhin[1], M. Kruk[1], W. Maes[2,3], W. Dehaen[2] A. Gorski[4], S. Gawinkowski [4], J.Waluk[4], I. Scheblykin[5]
[1]*B. I. Stepanov Institute of Physics of Natl. Acad. of Sci., Minsk, Belarus*
[2] *Katholieke Universiteit Leuven, Department of Chemistry, Leuven, Belgium*
[3] *Hasselt University, Institute for Materials Research, Diepenbeek, Belgium*
[4] *Institute of Physical Chemistry, Polish Acad. of Sci., Warsaw, Poland*
[5] *Lund University, Department of Chemical Physics, Lund, Sweden*
astar@imaph.bas-net.by

Porphyrin core dendrimers are quite interesting from many viewpoints: they can serve as synthetic analogous of biological systems, to explore and clarify the mechanisms of ligand and charge transfer as well as being light-harvesting antenna units for designing photochemical solar energy conversion devices operating at the molecular level. Carbazole molecules are also quite interesting due to their own photophysical and redox properties: they exhibit relatively intense luminescence and undergo reversible oxidation processes. More recently, we have jointly reported on the synthesis and photophysical properties for a series of *meso*-

substituted indolo[3,2-*b*]carbazolylporphyrins, which can be considered as precursors ("G_0 dendrimers") for more higher generations of dendrimers/

In this contribution we will discuss new resonance Raman data and fluorescence line narrowing (FLN) spectra obtained for the Zn-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (ZnTPP), Zn-5,10,15,20-tetramesitylporphyrin (ZnTMP) as well as Zn-5,10,15-trimesityl-20-(4-indolo[3,2-*b*]carbazolyl-phenyl)-porphyrin ($ZnAB_3$), Zn-5,15-dimesityl-10,20-di(4-indolo[3,2-*b*]carbazolyl-phenyl)-porphyrin (ZnABAB) and Zn-5-mesityl-10,15,20-tri(4-indolo[3,2-*b*]carbazolyl-phenyl)–porphyrins (ZnA_3B).

Highly resolved fluorescence spectra were detected by the FLN method upon selective laser excitation of above-mentioned compounds in solid solutions at liquid helium temperature. The influence of the substitution pattern on the frequencies and intensities of the zero-phonon lines in the FLN spectra have been studied. Resonance Raman spectra for all above mentioned compounds have been detected in solid powder under excitation laser line 514,5 nm.

Evolution of the *meso*-substitution pattern of a porphyrin macrocycle from hydrogen atoms to aryl and indolo[3,2-*b*]carbazolyl groups leads to noticeable changes in the frequencies of the most modes of the porphyrin macrocycle, being especially pronounced for the C_aC_m vibrations in comparison with similar frequencies for the porphin metallocomplexes.

Based on the detected FLN and Raman spectra and results of the quantum-chemical calculations the presence of sterical hindrance for the in-plane deformation motion of the hydrogen atoms of the pyrrolic rings in the structure of the compounds of interest has been estimated under introducing of *meso*-phenyl groups. The nature of increasing values of the frequencies of $\delta(C_bH)$ lies in a change of the corresponding force constants, because the geometrical parameters of the carbon part of the pyrrolic rings are not changing upon incorporation of aryl groups. The value of $\delta(C_bH)$ mode frequency can be used a marker for qualitative estimation of the position of phenyl spacers relative to the plane of porphyrin macrocycle in dendrimers with porphyrin core.

This work is supported by the project FP7-PEOPLE-2009-IRSES-247260-DphotoD.

FELODIPINE POLYMORPHS: STRUCTURAL AND THERMODYNAMIC INVESTIGATIONS

Artem O. Surov[1,2], Katarzyna A. Solanko[1], Andrew D. Bond[1], German L. Perlovich[2], Annette Bauer-Brandl[1]
[1]*Department of Physics and Chemistry, University of Southern Denmark, 5230 Odense, Denmark.*
[2]*Institution of Russian Academy of Sciences Institute of solution chemistry RAS, 153045, Ivanovo, Russia*
aos@isc-ras.ru

Different polymorphs of a given crystalline drug substance may have different physicochemical properties such as melting temperature, solubility, stability, dissolution rate, and bioavailability[1] which may affect their usefulness in drug formulations. Systematic screening for polymorphs has therefore become an essential step in drug development in order to select the optimal properties of the drug particles and to avoid surprises by polymorphic transition during processing. This work focuses on the well-known drug felodipine (Figure 1). The compound is a calcium-channel blocking agent, widely used for treatment of hypertension and prevention of angina.

Two new polymorphs (form III and form IV) as well as one known polymorph (form II) of felodipine were obtained as a result of co-crystallization with structurally varied additives. The form III shows repeatability when the same solvent systems and the same proportions of the cocrystal formers were used, whereas the form IV of felodipine was obtained only once. Structures of form III, and form IV were solved by single crystal X-ray diffraction. Given the structural diversity of the additives that appear to provide similar crystallization outcomes, it is plausible that the polymorphism is not directly related to any structural feature, but rather to another property of the medium. As all additives used are weak carboxylic acids or amides, pH is a likely source. To test this hypothesis, sets of experiments were carried out in water-organic solvents with adjusted pH values. In spite of the system highly sensitivity to seeding, the results clearly indicate correlation between adjusted pH values of solvent and polymorphic outcome.

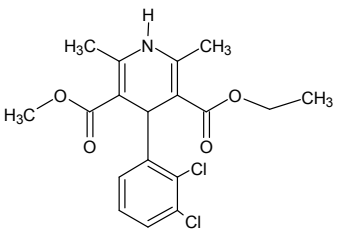


Figure 1. Chemical structure of felodipine

In order to compare the differences between the crystal lattice energies and establish thermodynamic relationships of felodipine polymorphs the range of the experiments were carried out: solution calorimetry, solubility, intrinsic dissolution rate, differential scanning calorimetry (DSC). Based on solution calorimetry results the crystal lattice energy of the form III is found to be only 1.0 ± 0.4 kJ·mol^{-1} lower compared to that of Form I. Whereas the crystal lattice energy of the form II is 2.8 ± 0.3 and 1.8 ± 0.3 kJ·mol^{-1} lower than those of form I and form III, respectively. The intrinsic dissolution rate and solubility investigations suggest the equal or even greater thermodynamic stability of form III at the current conditions (temperature, pressure, etc.) as against form I. The form II can

be considered as thermodynamically unstable polymorph according to both experiments. Using DSC data the energy-temperature diagram were constructed. The thermodynamic transition temperatures derived from DSC clearly define all forms as monotropically related.
This work is supported by BioSol project (2010-1.1-234-069).

FLUORESCENCE MICROSCOPY TO STUDY SINGLE MOLECULES AND NANOAGGREGATES

Ivan G. Scheblykin, Rafael Camacho, Aboma Merdaza, Daniel Thomsson
Chemical Physics, Lund University, Lund, Box 124, 22100, Sweden

Since the end of the 90´s single molecule spectroscopy (SMS) based on fluorescence microscopy has been used for studying organization and excitation energy transfer (EET) in individual multi-chromophoric systems like conjugated polymers (CPs) and molecular aggregates. CP macromolecules[1] and even individual J-aggregates[2] consisting of hundreds of chromophores often show fluorescence blinking. Such "collective blinking" occurs due to efficient energy funneling to a few emitting sites which can easily be quenched by photogenerated quenchers. How can internal EET or so-called homo-FRET be characterized without implementing quenchers? *Two-dimensional polarization imaging* (2D-POLIM*)* introduced by us[3] can do that even quantitatively[4] by correlating the polarization properties of the object in excitation and emission. Any quantitative conclusions about EET must be supported by an independent measurement of the actual size of the luminescent system, e.g. by estimating its brightness.[5]
The importance of this will be illustrated by discussion of so-called "dark matter" in CP single chains embedded in solid matrices.[5] Super-resolution localization microscopy allowed observation of a time-dependent fluorescence intensity re-distribution inside CP chains originating from complex interplay between energy trapping and bleaching.[6] We report recent experiments on super-resolution imaging of J-aggregates showing clear indications of EET over at least 100 nm in these organized 1D systems.

[1] J. Yu, D.H. Hu, and P.F. Barbara, Science, 289 (2000) 1327-1330.
[2] H.Z. Lin, R. Camacho, Y.X. Tian, T.E. Kaiser, F. Wurthner, and I.G. Scheblykin, Nano Letters, 10 (2010) 620-626.
[3] O. Mirzov, R. Bloem, P.R. Hania, D. Thomsson, H.Z. Lin, and I.G. Scheblykin, Small, 5 (2009) 1877-1888.
[4] R. Camacho et al, Chem. Phys. (2012), http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2012.03.001
[5] H.Z. Lin, Y.X. Tian, K. Zapadka, G. Persson, D. Thomsson, O. Mirzov, P.O. Larsson, J. Widengren, and I.G. Scheblykin, Nano Letters, 9 (2009) 4456-4461.
[6] S. Habuchi, S. Onda, and M. Vacha, Chemical Communications, (2009) 4868-4870.

CONFORMER DISTRIBUTION OF PARACETAMOL IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

A.I. Frolov, M.G. Kiselev
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia

The goal of the current work is to determine the conformer populations of a paracetamol molecule dissolved in the supercritical carbon dioxide (SC CO_2) under different state parameters. The information on the conformer population in solution is necessary (but not sufficient) for prediction of the polymorphic form of a drug substance, which realizes in the process of its crystallization from solution under given conditions. In this study, we model infinitely diluted solution of paracetamol in SC CO_2 by means of the molecular dynamics and metadynamics simulations. We model the solvent explicitly. Molecular interactions are modeled in the framework of the force field approximation. We compare three widely used force fields: OPLS-AA (optimized molecular potential for liquid simulations – all atom) [1], CGenFF (charmm general force field) [2], GAFF (general amber force field) [3]. We chose the OPLS-AA for our simulations, because it qualitatively and quantitatively reveals energetic barriers of transition from conformer to conformer for a paracetamol molecule in vacuum estimated by the high-level quantum mechanics calculations. We calculated the conformer populations of a paracetamol molecule in SC CO_2 on the isochor of $1.35 \cdot \rho_{cr}$. Then, we analyze how the populations of the conformers change with respect to the changes in the SC CO_2 state parameters.
We believe that the findings and methodologies, which we discuss in this presentation, will be interesting to scientist working in the development of new drug formulations.
This work is supported by the following grants: grant REA - Research Executive Agency № 247500 "BioSol" (Programm: FP7-PEOPLE-2009-IRSES); grant RFBR "11-30-12027-офи-м-2011"; grant RFBR 11-03-00122

and the state contract № 02.740.11.0857. The authors thank Dr. Krestyaninov M.A., Dr. Oparin R.D., Dyshin A.A. and Agapov A.N.

1. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118 (45), 11225–11236
2. Vanommeslaeghe K. Et al., *J. Comput. Chem.* **2010**, 31(4), 671-90.
3. Wang J., Wolf R.M., Caldwell J.W., Kollman P.A., Case D.A. *J. Comput. Chem.* **2004**, 25(9), 1157-74.

SURFACE CHEMICAL MODIFICATIONS INDUCED BY MOLECULES ELECTRONICALLY-EXCITED IN THE GAS PHASE

Lu Zifeng[a], Bjarke Jørgensen[b], K. E. Pankin[c], L. Jozefowski[d], and V. V. Petrunin
Physics, Chemistry and Pharmacy Department, University of Southern Denmark, 5230 Odense, Denmark, vvp@sdu.dk
[a] *School of Physics, Northeast Normal University, 130024 Changchun, China*
[b] *Newtec, Forskerparken 10 B, 5230 Odense, Denmark*
[c] *Chemistry Department, N.G. Chernyshevskii State University, 410012 Saratov, Russia*
[d] *Marian Smoluchowski Institute of Physics, Jagiellonian University, 30-059 Cracow, Poland*

In a new experimental approach, based on application of total internal reflection phenomenon on an insulator surface, we localize laser photoexcitation in a narrow (<100nm) boundary gas layer just above the interface. Majority of the excited molecules can reach the surface before the relaxation. Approaching the surface, the electronically excited molecules will naturally experience strong acceleration and alignment. The energy of the excitation is likely to be converted to kinetic motion along the reaction coordinate for chemical adsorption. While recombination chemical reactions in a gas phase require participation of a third body, this strong limitation on the reaction rates is removed upon interaction with a surface.
The experiments are performed at high gas pressures, so that dense fluxes of the excited reagents can be readily produced using resonant laser excitation in small molecules, like NO and SO_2. Products of chemical adsorption and/or chemical reactions induced within adsorbates are aggregated on fused silica surface and observed by direct light scattering or light scattering on water vapour condensates on the surface. Alternatively AFM studies of the modified surfaces are applied. Results of evanescent wave illumination are compared with those for laser beam propagating through the interface. We will demonstrate how pressure and spectral dependencies of the chemical outcomes, polarization of the light and interference of two laser beams inducing the reaction can be used to distinguish between the different elementary processes. Chemical stability of the obtained modifications and the experimental techniques developed to study them may have important perspectives for technological applications.

THE HYDRATION OF PARA-AMINOBENZOIC ACID: ANALYSIS OF RADIAL AND SPATIAL DISTRIBUTION FUNCTION

Kruchinin S.E., Fedotova M.V.
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia
mvf@isuct.ru

We present results of study of the hydration features of para-aminobenzoic acid (PABA) in water environment. This acid consists of specific functional groups typical for biological systems, such as a benzene ring substituted with an amino group and a carboxylate group. PABA is a moiety of PGA, a form of folic acid, and it is considered as a B-complex factor. PABA has properties that include improving the metabolism of amino acids, improving the formation and health of blood cells, it relates to red blood cell formation as well as assisting the manufacture of folic acid in the intestines [1, 2]. In spite of biological importance of PABA, there is no data on structural information for this system.
The presented hydration structure has been obtained by the integral equation method in the framework of the 1D-RISM and 3D-RISM approaches. The solute-solvent intermolecular interactions were described by a combination of Lennard-Jones (LJ) and Coulomb terms. LJ parameters were taken from General Amber Force Field (GAFF) [3]. Atom coordinates for the solutes were adopted from the PubChem Structure Database [4].
According to the results of these calculations of radial distribution functions, the average number of water molecules in the nearest surroundings of the amino group is ~6.5. The average number of H-bonds formed by the amino group is ~1.14 with a bond length of ~0.18 nm. The hydration shell of the carboxylic group consists of 6.1 water molecules around O_1 atom and of 6.3 water molecules around O_2 atom. The average number of H-bonds formed by the carboxylic group is ~2.5 with a bond length of ~0.17-0.18 nm.

Analysis of the spatial distribution functions shows a preferable arrangement of water molecules above and under a plane of the aromatic ring at the distances of 0.3 nm and 0.15 nm from the ring center correspondingly.
This work was supported by funding from the European Union' Seventh Framework Program (FP7-PEOPLE-2009-IRSES, Marie Curie Project) under grant agreement No. 247500.

1. M.A. Zoroddu, R. Dallocchio, S. Mosca. *Polyhedron*, 1996, **15**, 277-283.
2. W. Hou, E. Wang. *Talanta*, 1990, **37**, 841-844.
3. J. Wang, R.M. Wolf, J.W. Caldwell, P.A. Kollman, D.A. Case. *J. Comput. Chem.,* 2004, **25**, 1157-1174.
4. E. Bolton, Y. Wang, P.A. Thiessen, S.H. Bryant. *Pubchem: Integrated Platform of Small Molecules and Biological Activities*, *Am. Chem. Soc., Washington DC*, 2008, **4**, 217-241.

RESONANCE RAMAN AND FLUORESCENCE LINE NARROWING SPECTRA OF METALLOCOMPLECES OF TETRAAZOPORPHINE AND OCTAPHENYLTETRAAZAPORPHINE

A. Starukhin[1], M. Kruk[1], L. Gladkov[2], N. Chizhova[3], N. Mamardashvili[3], A. Gorski[4], S. Gawinkowski[4], J.Waluk[4], I. Scheblykin[5]
[1]*B. I. Stepanov Institute of Physics of Natl. Acad. of Sci., Minsk, Belarus*
[2]*Higher State College of Communication, Minsk, Belarus*
[3] *G.A. Krestov Institute of solution chemistry of Russian Acad. of Sci., Ivanovo, Russia*
[4] *Institute of Physical Chemistry, Polish Acad. of Sci., Warsaw, Poland*
[5] *Lund University, Department of Chemical Physics, Lund, Sweden*
astar@imaph.bas-net.by

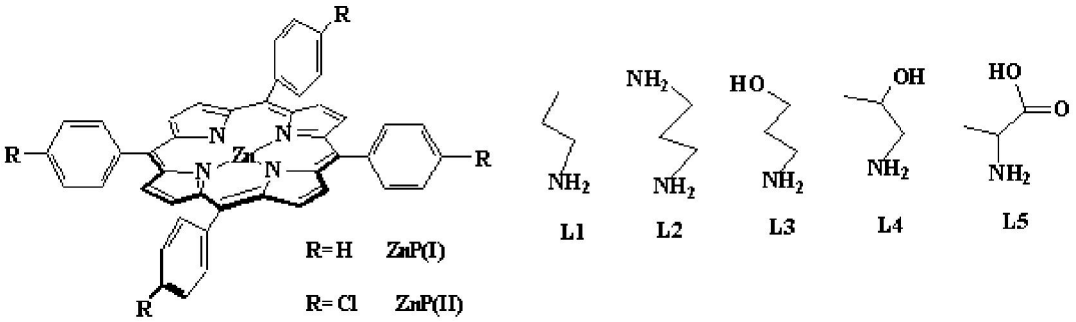
The photo stability and reproducibility of optical response of dendrimers with porphyrin core are quite important from many practical applications. These parameters will be critical for using of new types of dendrimers for future design of light-harvesting antenna units in photochemical solar energy conversion devices operating at the molecular level. The effect of transformation in structure and its influence on the optical properties of porphyrins core have essential interest for producing new types of dendrimers. Dendrimers are based on teraazaporphyrins and similar compounds are one of the interesting porphyrins core for organization of dendritic shell with conjugation via the β-positions of macrocycle. It was shown that the introduction of substituents in β-positions leads to progressive bathochromic shifts of the porphyrin absorbance and fluorescence bands due to the rising energy of the a_{2u} orbital as compared to the parent tetraazaporphine., which can be considered as precursors ("G_0 dendrimers") for more higher generations of dendrimers.
In this contribution we report new fine-line spectra obtained for Mg-tetraazaporphine (Mg-TAP) and Mg-2,3,7,8,12,13,17,18-octaphenyltetraazaporphine (Mg-OPTAP) in solid solution under laser selective excitation and 4,2 K. Highly resolved fluorescence spectra were detected by the FLN method upon selective laser excitation of above-mentioned compounds in solid solutions at liquid helium temperature. The influence of the substitution pattern on the frequencies and intensities of the zero-phonon lines in the FLN spectra have been studied. Resonance Raman spectra for Mg-TAP, Cu-TAP and Mg-OPTAP have been detected in solid powder and KBr pellets upon laser excitation line 514,5 nm.
Quantum-chemical calculations of the frequencies and symmetry of the normal modes as well as the maximum amplitude change for natural coordinates have been done for by a DFT method using the exchange-correlative functional BPE and software package "Priroda". The quantum-chemical calculations for the equilibrium configuration of isolated molecules of the Mg-TAP and Mg-OPTAP were carried out.
Combined discussion of the experimental data and the results of quantum-chemical calculations of the normal modes for our compounds lead to elucidation the effect of phenyl substitution on fine-line spectra and Raman spectra.
The introduction of phenyls groups in β-positions leads to essential influence these substituents on spectral features. The modes with participation of phenyl groups are very active in Raman and FLN spectra of Mg-OPTAP. More essential differences for spectral features take place in spectral range 1300 – 1600 cm^{-1}.
This work is supported by the project FP7-PEOPLE-2009-IRSES-247260-DphotoD.

COMPLEXATION OF ZINC-TETRAPHENYLPORPHYRINS WITH THE ALIPHATIC AMINES OF DIFFERENT NATURE

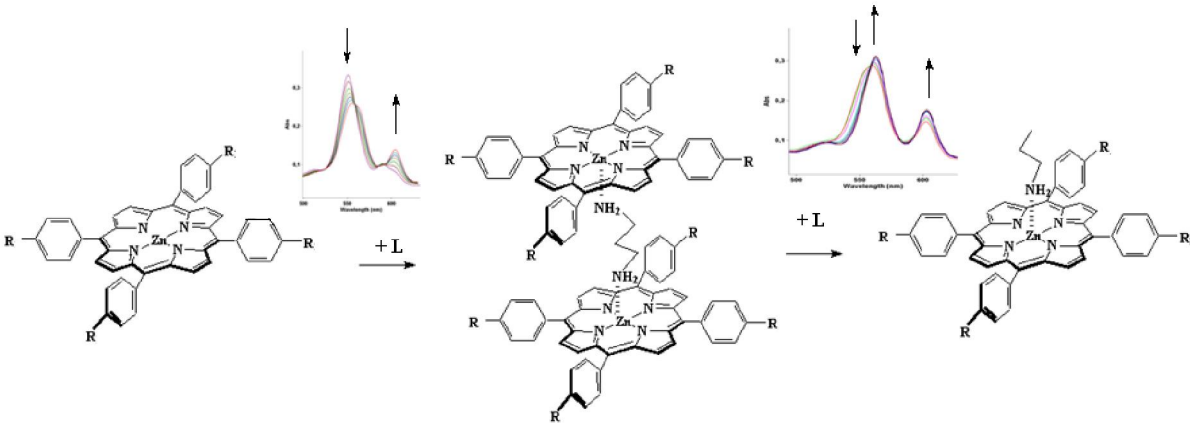
Mamardashvili G.M., Shishkina O.S.
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry Russian Academy of Sciences, Russia, Ivanovo, Akademicheskaya st., 1, e-mail: *gmm@isc-ras.ru*

By the method of spectrophotometric titration and ^{1}H NMR have been studied binding ability of Zn-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (ZnP(I)) and Zn-tetra(4-chloro-phenyl)porphyrin (ZnP(II)) towards aliphatic amines of different natures - propylamine (L1), propylenediamine (L2), izopropanolamin (L3), methylethanolamin (L4)

and methyl ether of the aminopropionic acid (L5) in toluene. Based on the experimental and literature data the structure of the obtained complexes has been determined.



It was found out that among the investigated ligands (L1-L5) the porphyrinates (I,II) form a single type complexes in ration of 1:1 with the ligands L1 and L5. At the same time the complexation of tetraphenylporphyrinates with the diamine (L2) and amino alcohols (L3-L4), depending on the concentration ratio of the reagents, occurs with the formation of different types of the complexes in ration of 1:1 and 1:2.



It was shown that the presence of four chlorine atoms in ZnP(II) increases the strength of binding of the ligands in toluene. The stability constants of the host-guest complexes and concentration rations of their formation were determined.

Acknowledgments. *The work has been done with the support of the Seventh Framework Program of the European Community for Research, Technological Development and Demonstration Activities, IRSES-GA-2009-24726.*

CORROLE NH TAUTOMERS: SPECTRAL FEATURES AND INDIVIDUAL PROTONATION

Yulia B. Ivanova,[1] Vadim A. Savva,[2] Nugzar Zh. Mamardashvili,[1] Aleksander S. Starukhin,[2] Thien H. Ngo,[3] Wim Dehaen,[3] Wouter Maes,[3,4] and Mikalai M. Kruk[2]

[1] *G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 153045, Ivanovo, Academicheskaya str., 1, Russian Federation; Fax: (+7) 4932 336 237, E-mail: ybi@isc-ras.ru*

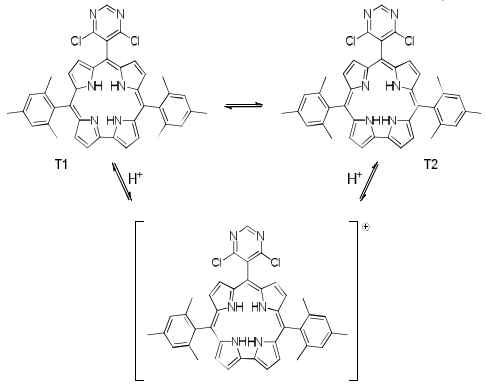
[2] *B. I. Stepanov Institute of Physics of National Academy of Sciences, Pr. Nezavisimosti, 68, Minsk 220072, Belarus; E-mail: kruk@imaph.bas-net.by*

[3] *Molecular Design and Synthesis, Department of Chemistry, Katholieke Universiteit Leuven, Celestijnenlaan 200F, B-3001 Leuven, Belgium; E-mail: wim.dehaen@chem.kuleuven.be*

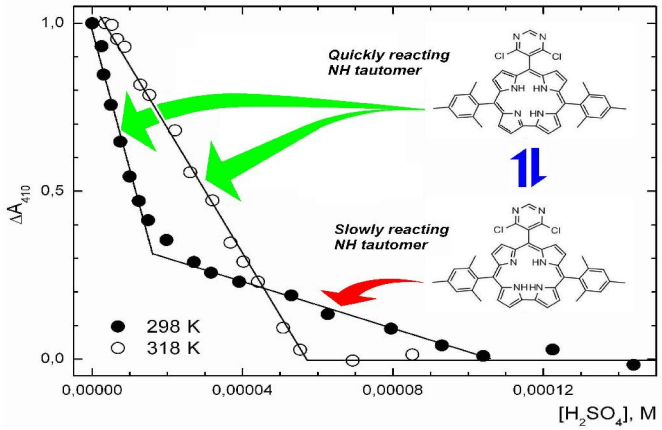
[4] *Hasselt University, Institute for Materials Research (IMO-IMOMEC), Design & Synthesis of Organic Semiconductors (DSOS), Agoralaan 1 - Building D, B-3590 Diepenbeek, Belgium;E-mail: wouter.maes@uhasselt.be*

Protonation of a free-base *meso*-pyrimidinyl-substituted AB_2-corrole (H_3AB_2) in ethanol solution by stepwise addition of sulfuric acid has been studied in the temperature range from 293 to 333 K. The formation rate of protonated species was found to depend profoundly on the temperature at which the titration was undertaken. Two steps in the titration curve were identified at temperatures around 293–298 K, whereas one-step formation of protonated species was found to occur at temperatures above 308 K. The protonation product was the same in both cases, i.e. $H_4AB_2^+$ corrole, protonated at the macrocycle core nitrogen atoms. The two

steps in the protonation kinetics at lower temperatures were attributed to protonation of individual NH tautomers of the free-base H_3AB_2 corrole (T1 and T2 at Scheme 1).



Scheme 1. Scheme of the equilibria between the corrole species in solution upon protonation



Scheme 2. One-step and two-step formation of protonated corrole

To the best of our knowledge, this is the first well-illustrated observation of individual properties of corrole NH tautomers in fluid solution. Concomitant increase in the NH tautomerization rate with increasing temperature is proposed to account for the one-step protonation (Scheme 2). Evidences for the role of individual corrole NH tautomers in the protonation process as well as their optical features are discussed based on spectroscopic results and theoretical simulation data. The obtained results are believed to be of significant importance to improve the understanding of structure-property relationships in *meso*-substituted corroles.

Acknowledgments.

This work has been carried out with the financial support from FP-7 project DphotoD-PEOPLE-IRSES-GA-2009-247260.

THE FEATURES OF THE METAL EXCHANGE REACTION BETWEEN Cd-OCTA-(4-METHOXYPHENYL)PORPHYRIN AND Sn(II) IN DIMETHYLFORMAMIDE

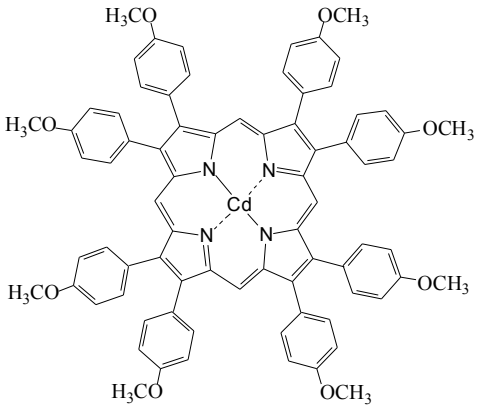
Zvezdina S.V., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Zh.

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia

e-mail:svvr@isc-ras.ru

The reaction of metal ions exchange in the investigated tetrapyrrole macrocyclic ligands are of interest for coordination chemistry of porphyrins and may be used to develop selective macrocyclic receptors for a particular type of substrate, isotope exchange, to construct metal clusters and functional organometallic compounds.

This work deals with the obtaining of the Sn(IV)-octa-(4-methoxyphenyl)porphyrin. The interest to the Sn(IV)-porhyrins is provided by their ability to serve as the basis for the formation of hybrid porphyrin supramolecular assemblies. To this end the synthesis of the Cd-octa-(4-methoxyphenyl)porphyrin has been carried out. The study of the metal exchange reaction between Cd-octa-(4-methoxyphenyl)porphyrin and $SnCl_2$ has been performed by spectrophotometry in DMFA.



Cd-octa-(4-methoxyphenyl)porphyrin

The possible mechanism of the reaction has been proposed. A comparative analysis of the data on the reaction rate constants obtained at the metal exchange the Cd-octa-(4-methoxyphenyl)porphyrin with $SnCl_2$ with data on

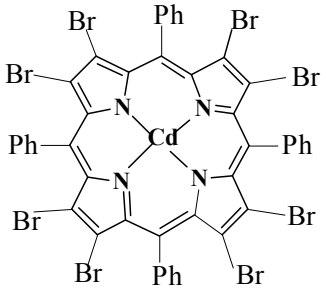
the reaction rate constants of the metal exchange reaction of the Cd-octaphenylporphyrin with the same salts in DMF has been conducted. The effect of the methoxy - groups in the para - position of the phenyl rings of the molecule Cd-octaphenylporphyrin on the reaction rate of metal exchange was determined.

The work has been done with the support of RFBR (№ 11-03-00003_a), Program of the Presidium of RAN №24 «Nanomedicines and their targeted delivery» and Seventh Framework Program of the European Community for Research, Technological Development and Demonstration Activities, IRSES-GA-2009-247260.

THE METAL EXCHANGE REACTION BETWEEN Cd-2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 - OCTABROMO - 5, 10, 15, 20 – TETRAPHENYLPORPHYRIN AND TRANSITION METALS SALTS IN DIMETHYLFORMAMIDE

Zvezdina S.V., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Zh.
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia
e-mail:svvr@isc-ras.ru

The metal exchange reaction is one of the important reactions, which can come into complexes of porphyrins. The metal exchange reaction with natural porphyrins occurs in biological systems of animals and plants and plays an important role in biological processes regulation . In addition, the reaction of metal exchange has founded wide application for the synthesis of hard-available complexes of natural and synthetic porphyrins.



Cd-2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 - octabromo - 5, 10, 15, 20 – tetraphenylporphyrin

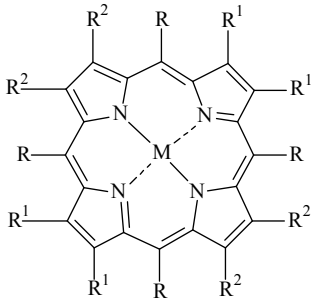
Cd-2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 - octabromo - 5, 10, 15, 20 - tetraphenylporphyrin was synthesized by the published method. The metal exchange reaction between Cd-2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 - octabromo - 5, 10, 15, 20 - tetraphenylporphyrin with copper and zinc acetates in dimethylformamide (DMFA) was studied by the spectrophotometric method. Based on the experimental data it was revealed that the reaction proceeds by associative mechanism in both cases. It was established that the reaction rate of metal exchange has the first order for the salt and porphyrin in both cases. The influence of the nature of the metal cation (Zn^{2+}, Cu^{2+}) on the reaction rate of metal exchange with Cd-2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 - octabromo - 5, 10, 15, 20 – tetraphenylporphyrin in DMFA has been studied. A comparative analysis of data on the reaction rate constants obtained at metal exchange Cd-2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 - octabromo - 5, 10, 15, 20 - tetraphenylporphyrin with copper and zinc acetate in DMFA showed that the reaction with copper occurs in 21 times faster than with zinc.

The work has been done with the support of RFBR (№ 12-03-00775_a), Program №6 of the Department of Chemistry and Material Sciences of RAS "Chemistry and Physical Chemistry of Supramolecular Systems and Atoms Clusters» and Federal Target Program "Scientific and Scientific-Pedagogical Personnel of Innovative Russia" (№02.740.11.0857).

SYNTHESIS OF Pt(II) AND Pt(IV)-PORPHYRINS

Chizhova N.V., Maltseva O.V., Mamardashvili N.Zh.
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Ivanovo
E-mail: nvc@isc-ras.ru

Ptlatinum porphyrins are widely used as photosensitizers, potential antitumor agents, molecular conductors and controlled functional materials. To this end the synthesis of Pt(II) and Pt(IV)-porhyrins is one of the most important task of porphyrin chemistry. Our work deals with the investigation of the interactions of 5,10,15,20-tetraphenylporphyn (I), 5,10,15,20-tetra-(4-chlorophenyl)porphyrin (II) and 5,10,15,20-tetraphenyl-2,3,12,13-tetrabromo-porphyrin (III) with $PtCl_2$ in boiling phenol by spectrophotometric method.



M = H_2, R = C_6H_5, R^1= R^2=H (I),
M = H_2, 4-Cl-C_6H_4, R^1=R^2=H (II),
M = H_2, R =C_6H_5, R^1= Br, R^2= H (III),
M = Pt^{II}, R=C_6H_5, R^1=R^2=H (IV),
M =Pt^{II}, R=4-Cl-C_6H_4, R^1=R^2=H (V),
M=Pt^{II}, R=C_6H_5, R^1=Br, R^2=H (VI),
M = $Pt^{IV}Br_2$, R=C_6H_5, R^1=R^2=H (VII),
M=$Pt^{IV}Br_2$, R=4-Cl-C_6H_4, R^1=R^2=H (VIII),
M= $Pt^{IV}Br_2$, R=C_6H_5, R^1=Br, R^2=H (IX).

It was established that the porphyrins **II** and **III** reactivity in the processes of complex formation with $PtCl_2$ is increased approximately ten times in comparison with not substituted porphyrin **I** due to the strong electronic influence of the substitutes. 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinat Pt^{II} (**IV**), 5,10,15,20-tetra-(4-chlorophenyl)porphyrinat Pt^{II} (**V**) and 5,10,15,29-tetraphenyl-2,3,12,13-tetrabromoporphyrinat Pt^{II} (**VI**) were obtained by the reaction of coordination **I-III** with $PtCl_2$ in boiling phenol (yields ~ 80%). The tetraphenylporphyrinates $Pt^{IV}(Br)_2$ (**VII-IX**) were synthesized through direct addition of Br_2 to the compounds **IV-VI** in chloroform solution. The optimal conditions for the synthesis of *meso*-and *β*-substituted tetraphenylporphyrinates Pt^{II} (**IV** – **VI**) and $Pt^{IV}(Br)_2$ (VII-IX) were determined. The identification of the obtained compounds was carried out by the methods of the elemental analysis, UV-VIS, IR-, mass- and ^{1}H NMR-spectroscopy.

The work has been done with the support of RFBR (№ 11-03-00003_a), Program №1 of the Department of Chemistry and Material Sciences of RAS "Theoretical and experimental study of the nature of chemical bond and important chemical reactions and processes mechanisms » and Seventh Framework Program of the European Community for Research, Technological Development and Demonstration Activities, IRSES-GA-2009-247260.

INVESRIGATION OF HYDRATION THERMODYNAMICS OF CONFORMATIONALLY FLEXIBLE DRUG-LIKE MOLECULES

Ratkova E.L., Kiselev M.G.
Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Science, Akademicheskaya St. 1, 153045 Ivanovo, Russia
e.ratkova@mail.ru

The hydration free energy (HFE) is the key parameter characterizing the aqueous solution of a molecular solute. Many physicochemical properties of molecules are defined by their solvation and acid-base behavior, which can be estimated from their HFEs. For example, HFEs have been used in the calculation of acid-base dissociation constants (pK_a), aqueous solubilities (S_{aq}), octanol-water partition coefficients ($logP_{oct/w}$), and protein-ligand binding affinities (pK_c). These physicochemical properties are required in predicting the pharmacokinetic behavior of novel drug molecules. Thus, improving the accuracy of computational methods for HFEs predictions would have wide-spread benefits.

In this work we are improving the Reference Interaction Site Model (RISM) of the Integral Equation Theory (IET) of Molecular Liquids to make this suitable for accurate HFE calculations. Unfortunately, the conventional RISM scheme allows only a *qualitative* description of the hydration process due to a number of approximations involved. The development of a RISM theory to allow *quantitatively* accurate calculations of HFE has been a challenge for over 40 years. Recently developed by some of us Universal Correction (UC) model [1] and Structural Descriptor Corrections (SDC) model [2] provide a simple and computationally inexpensive (seconds on a PC) means to obtain HFEs by RISM that are in good agreement with experiment [3].

In this work, we performed a conformational analysis for several dozens of flexible drug-like molecules with different software programs. For the most stable conformers we applied the UC or SDC models for HFE predictions. Obtained results have an accuracy which is within the experimental error limits.

Acknowledgements: *This work was funded by REA Grant No 247500 "BioSol" (Programme: FP7-PEOPLE-2009-IRSES), RFBR grants 11-30-12027-офи-м-2011 and 11-03-00122, and State Contract № 02.740.11.0857.*

1. Palmer D.S., Frolov A.I., Ratkova E.L.,Fedorov M.V., *Mol. Pharmaceutics* **2011**, *8*, 1423
2. Ratkova E.L., Chuev G.N., Sergiievskyi V.P., Fedorov M.V., *J. Phys. Chem. B*, **2010**, *114*, 12068.
3. Frolov A.I., Ratkova E.L., Palmer D.S., Fedorov M.V., *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 6011.

TOWARDS SCREENING OF POLYMORPHISM AT SUPERCRITICAL PARAMETERS OF STATE

M. Kiselev[1], I. Khodov[2], M. Nikiforov[2] , G. Alper[2], R. Oparin[2] , A. Frolov[2] , A. Agapov[2,3] and A. Idrissi [3]
[1]*Institute of solution chemistry of the RAS, Akademicheskaya st.1, 153045, Ivanovo, Russia, mgk@isc-ras.ru*
[2] *Institute of solution chemistry of the RAS, Akademicheskaya st.1, 153045, Ivanovo, Russia*
[3] *Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (UMR CNRS A8516), Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.*

All drug-like molecules are conformationally flexible and theirs physico-chemical properties critically depend on population of conformations. These conformations may determine the polymorphic forms, which appear as result of nucleation of crystal from liquid solutions. Therefore the study of conformational manifolds of drug-like molecules is important for pharmaceutical chemistry. However, there are only few publications in the literature where this problem has been considered. The main reason is the residence time of conformations which is around of $10^{-12} – 10^{-7}$ sec and, therefore, experimental techniques (NMR, infra red spectroscopy) give a smeared picture that is difficult to resolve from the point of view the contribution of different conformations. The computational methods, in turns, either don't take into consideration solvent at molecular level (quantum chemical calculations) or use an effective potential, so the electronic structure is assumed to be constant for whole simulation. In order to overcome these problems, we apply several techniques for the study of conformational manifolds in this work. The results of the simulation of paracetamol - dimethylformamide mixture by molecular dynamics, quantum chemical calculations and metadynamics will be discussed in this presentation. The intermolecular interactions are described in the frame of a "force field" approximation. We compared three well known force fields in this work: OPLS-AA (optimized molecular potential for liquid simulations) [1], GGenFF(charmm general force field) [2], GAFF (general amber force field) [3].
The method of metadynamics has been used for effective sampling of conformational manifold. As for the experimental methods, 2-D NMR and infrared spectroscopy approaches were used for the study of the conformations.
The NOESY(NMR) method estimating of internuclear distances for various pairs of protons in a molecule is based on the existence of a strong dependence of the cross-relaxation rate constant σ_{ij} on the distance r_{ij} between the interacting nuclear spins. The reason for combination of several computational and experimental techniques for the study of the conformations will be discussed in the presentation.
This work was supported by: Grant REA - Research Executive Agency № 247500 "BioSol" (Program: FP7-PEOPLE-2009-IRSES); RFBR grant 11-30-12027-ofi-m-2011, RFBR grant 11-03 - 00,122 and the state contract № 02.740.11.0857.

1. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118 (45), 11225–11236
2. Vanommeslaeghe K. Et al., *J. Comput. Chem.* **2010**, 31(4), 671-90.
3. Wang J., Wolf R.M., Caldwell J.W., Kollman P.A., Case D.A. *J. Comput. Chem.* **2004**, 25(9), 1157-74.

COMPUTATIONAL APPROACHES TO SOLID FORM SELECTION IN PHARMACEUTICAL INDUSTRY

Yuriy Abramov
Pfizer Global Research & Development, Groton, USA

In the pharmaceutical industry, drug polymorphism can be a critical problem, and is the subject of various regulatory considerations. One of the principal concerns is based on an effect that polymorphism may have on a drug's bioavailability due to change of its solubility and dissolution rate. Therefore, in Pharmaceutical industry, it is quite crucial to get comprehensive information on the available drug polymorphs and their relative stability and solubility.
State-of-the art computational approaches were proposed and developed to support the commercial solid state nomination. Computational methods enable an estimation of the likelihood of existence of an unknown, more stable form of the drug, as well as its potential impact on drug's solubility (and bioavailability). These computational methods involve prediction of drug solubility and conformer distribution in organic solvents and solvent mixtures, *in silico* hydrogen bonding propensity estimation. In addition, rational coformer selection for cocrystallization and solvent selection for solvates desolvation will be discussed.

СИНТЕЗ СЛОЖНОГО ОКСИСУЛЬФИДА $LaNdO_2S$ В СИСТЕМЕ $La_2(SO_4)_3 – Nd_2(SO_4)_2 – H_2$

Сальникова Е.И. Денисенко Ю.Г., Андреев О.В.
ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный университет» Тюмень, Россия
ФГБОУ ВПО «Югорский государственный университет» Ханты-Мансийск, Россия
elenasalnikova213@gmail.com

Оксисульфиды лантанидов Ln_2O_2S имеют практическое значение как кристаллические матрицы люминофоров. Вместе с тем растет интерес к люминофорам на основе оксисульфидов лантанидов с размерами частиц менее 1 мкм. Сведений по соосаждению сульфатов лантанидов и их температурной обработке в атмосфере водорода в литературе не найдено. Не обнаружены сведения по форме и размеру частиц осадка, а так же их трансформации в процессе синтеза.

В основу разработки синтеза сложного оксисульфида $LaNdO_2S$ положен метод температурной обработки соосажденных сульфатов лантанидов в атмосфере водорода. Метод отличается технологичностью и позволяет нарабатывать сотграммовые партии оксисульфидов высокой степени чистоты.

Путь образования сложного оксисульфида отражает следующая схема:

Раствор нитратов $\xrightarrow{+ H_2SO_4}$ $La_2(SO_4)_3 + Nd_2(SO_4)_3$ $\xrightarrow{750°C;\ атм.H_2;\ 2\ часа}$ $La_2O_2S + Nd_2O_2S$

$\xrightarrow{750°C;\ атм.H_2;\ 5\ часов}$ $LaNdO_2S$.

В процессе соосаждения сульфатов лантана и неодима образуется смесь их сульфатов (рис. 1(1)). Осадок формируется преимущественно из наноразмерных частиц, что обеспечивает наилучший контакт обрабатываемого вещества с водородом.

После 2 часов обработки соосажденных сульфатов в атмосфере водорода при 750°С получена смесь их оксисульфидов (рис. 1(2)). Увеличение времени обработки, при той же температуре, приводит к получению беспримесного порошка сложного оксисульфида, изоструктурного соединениям Ln_2O_2S. Параметры элементарной ячейки для $LaNdO_2S$ равны: *a=4.000Å; c=6.890Å.*

Осадок соосажденных сульфатов преимущественно сформирован наночастицами 50-150 нм (91%), более крупные частицы имеют размер порядка 150-300 нм (9%). В процессе синтеза частицы укрупняются, что говорит об их агломерации.

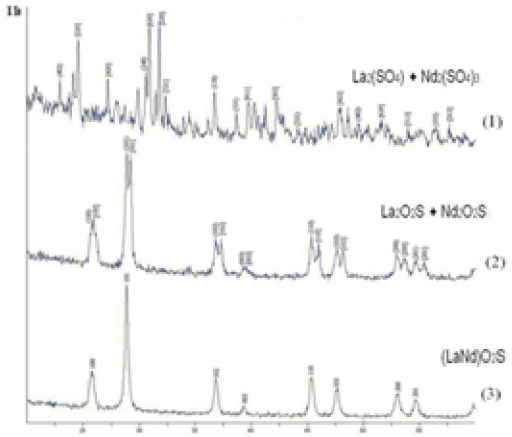


Рис 1. Дифрактограммы проб образцов:
1 – соосаждённые сульфаты лантана и неодима (1:1 из осадка)
2 - соосаждённые сульфаты лантана и неодима (1:1 из осадка), восстановленные в потоке водорода при 750 °С 2 ч.
3- соосаждённые сульфаты лантана и неодима (1:1 из осадка), восстановленные в потоке водорода при 750 °С 5 ч.

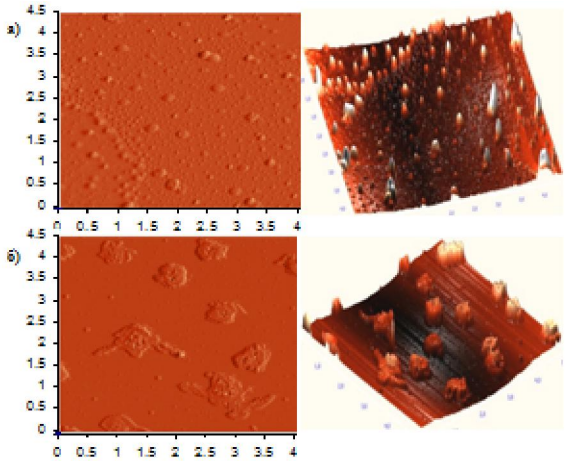


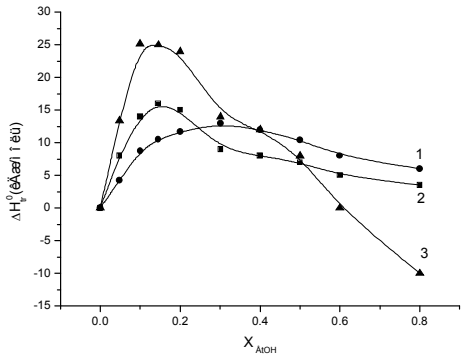
Рис. 2. Топография поверхности и 3-d изображение частиц: а) соосажденных сульфатов лантана и неодима (1:1 из осадка); б) частицы оксисульфида $(LaNdO)_2S$, полученного при восстановлении соосажденных сульфатов лантана и неодима (1:1) при 750 °С в потоке водорода. Определение размеров частиц проводилось на атомно-силовом зондовом микроскопе Nteera Aura

ЭНТАЛЬПИЙНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРЕНИЯ И СОЛЬВАТАЦИИ ПРОЛИНАТА И ФЕНИЛАЛАНИНАТА НАТРИЯ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ПРИ 298 К

Вандышев В.Н.[1], Литова Н.А.[2], Серебрякова А.Л.[1]
[1]*Институт химии растворов РАН им. Г. А. Крестова, г. Иваново*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет*

Влияние сольватации на межчастичные взаимодействия в растворах достаточно велико, однако в реальных биохимических системах эффекты, связанные с изменением сольватного окружения биомолекул малоизученны и рассматриваются обычно на качественном уровне. Особенно это относится к растворам аминокислот таких, как пролин и фенилаланин, проведение калориметрических измерений с которыми сопряжено с большими экспериментальными сложностями. В условиях, вызванных понижением температуры и отсутствием воды, пролин накапливается в клетках растений. Его накопление обеспечивает сохранность воды в клетке, тем самым играет решающую роль в защите клетки от обезвоживания. В ходе биохимических процессов в живых организмах фенилаланин может превращаться в тирозин, который является прекурсором таких нейромедиатров как дофамин, норадреналин и эпинефрин, сольватацию которых мы изучали ранее [1,2.].

Учитывая вышесказанное, а также учитывая низкую растворимость в воде и водно-спиртовых растворах, для изучения и сравнения сольватации L-пролина и L-фенилаланина [2] нами был использованы водные растворы натриевой соли данных аминокислот. Растворы соли NaPro концентрацией C_{NaPro}=1.0931 моль/кг раствора были приготовлены растворением точной сухой навески L-пролина квалификации (Fluka) в предварительно стандартизированном бескарбонатном водном растворе щелочи NaOH и хранились в герметичном сосуде, в темном и прохладном месте. Для нахождения энтальпий растворения (переноса) ($\Delta_{tr}H^o$) соли NaPro калориметрическим методом были измерены энтальпии смешения водных растворов этих солей с водно-этанольными растворителями в области составов по спирту (X_{EtOH}≤0.725 мол. доли). Тепловые эффекты смешения водных растворов измеряли на изопериболическом калориметре растворения, с обьемом ячейки 50 мл.



На рисунке представленные изотермы переноса электролитов (1- NaAla [1], 2-NaPro, 3-NaPhe) имеют максимум эндотермичности в области малых добавок спирта ($0.00 \le X_{EtOH} \le 0.35$), обусловленный с одной стороны, упрочнением структуры смесей вода-спирт, а с другой - конкуренцией вкладов от катиона и аниона в энтальпию переноса. Величина и положение этого максимума зависит не только отособенностей структуры водно-органического растворителя, но и от природы аниона в электролите. В случае с Phe^- его сольватация обусловлена не только наличием электронодонорных центров, но и влиянием бензольного радикала на них.

1. Вандышев В.Н., Литова Н.А. // Тез. докл. XI Межд. конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». Иваново. 2011. С. 47
2. Вандышев В.Н., Леденков С.Ф., Буров Д.М. // ЖНХ. 2012 (в печати).

КИНЕТИЧЕСКИЕ ДИАГРАММЫ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМАХ $Ln_2(SO_4)_3$ – ПОТОК H_2 (Ln = Gd, Y)

Сальникова Е.И., Пантрина М.С., Придчина С.В., Андреев О.В.
ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный университет», Тюмень, Россия
elenasalnikova213@gmail.com

Твердые растворы Ln'_2O_2S - Ln''_2O_2S (Ln', Ln'' = La – Lu, Y) являются конкурентно способными кристаллофосфорами, перспективными лазерными материалами [1]. Оксисульфид гадолиния используется для покрытия флюороскопических экранов, преобразующих рентгеновское излучение в видимое [2]. Соединение $Gd_2O_2S:Nd^{3+}$ используется для оптической керамики [3].

Целью данного исследования является построение диаграмм фазовых превращений при обработке сульфатов гадолиния и иттрия при нагреве в потоке водорода при 720 K - 1170 K.

Установлено существование следующих полей состояний фаз при температурной обработке сульфата гадолиния в потоке водорода: $Gd_2(SO_4)_3$; протекание реакции (I): $Ln_2(SO_4)_3 + 2H_2 = Ln_2O_2SO_4 + 2SO_2 + 2H_2O$ - поле $Gd_2(SO_4)_3 + Gd_2O_2SO_4$; протекание реакции (II): $Ln_2O_2SO_4 + 4H_2 = Ln_2O_2S + 4H_2O$ – поля

$Gd_2(SO_4)_3$ + $Gd_2O_2SO_4$ + Gd_2O_2S; $Gd_2O_2SO_4$ + Gd_2O_2S; протекание реакции (III): $Ln_2O_2SO_4 + H_2 = Ln_2O_3 + SO_2 + H_2O$ - поле $Gd_2O_2SO_4$ + Gd_2O_2S + Gd_2O_3; окончание протекания реакций (II), (III) - поле Gd_2O_2S + Gd_2O_3. Кинетическая диаграмма системы $Y_2(SO_4)_3$ – поток H_2 характеризуются еще более близкими значениями температур начала протекания реакций (I), (II), (III). При обработке $Y_2(SO_4)_3$ в атмосфере водорода при температурах выше 900 K за время 60-90 минут достигается состояние фаз $Ln_2O_2S + Ln_2O_3$, которое при увеличении продолжительности обработки не изменяется. С повышением температуры обработки прогрессивно увеличивается выход фазы Ln_2O_3.

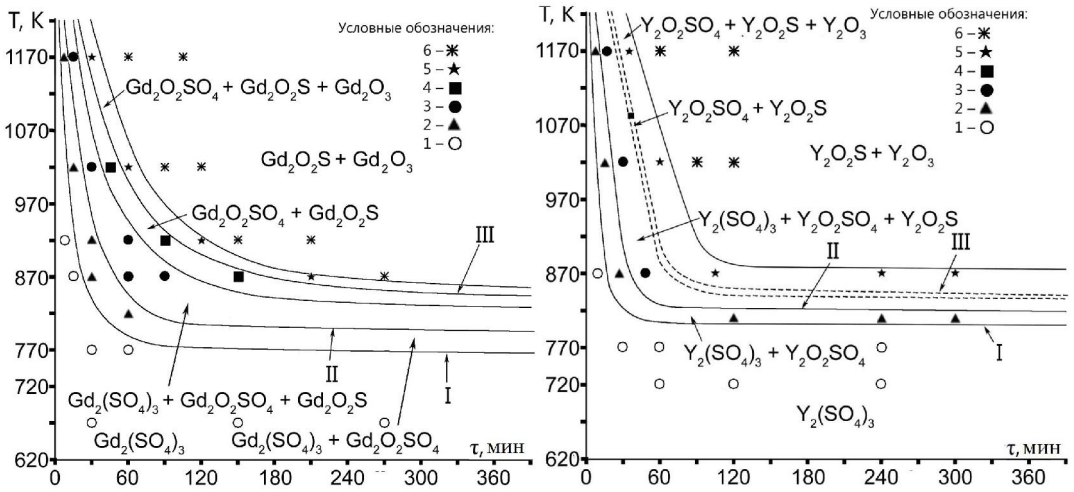


Рисунок 1. Кинетические диаграммы фазовых превращений в системах $Ln_2(SO_4)_3$ – поток H_2 (Ln = Gd, Y) в координатах «температура-время». Фазовые состояния в системе: **1**- $Ln_2(SO_4)_3$; **2**- $Ln_2(SO_4)_3 + Ln_2O_2SO_4$; **3** - $Ln_2(SO_4)_3 + Ln_2O_2SO_4 + Ln_2O_2S$; **4** - $Ln_2O_2SO_4 + Ln_2O_2S$; **5** - Ln_2O_2S; **6** - $La_2O_2SO_4 + Ln_2O_2S + Ln_2O_3$; **7**- $Ln_2O_2S + Ln_2O_3$.

1. Б.В. Михитарьян. Люминесцентно-спектральные свойства твердых растворов Gd_2O_2S - Tb_2O_2S и Y_2O_2S - Tb_2O_2S: Дисс. … канд. физ.- мат. наук: Ставрополь, 2007, 171 с.
2. В.Н. Цицура. Моделирование разрядных процессов в условиях дискретно-ячеечной организации газового объема газоразрядного преобразователя рентгеновского излучения в видимое: Дисс. ... канд. техн. наук: 05.11.13. Томск, 2007, 127 с.
3. Yu.V. Orlovskii , T.T. Basiev, K.K. Pukhov, M.V. Polyachenkova, P.P. Fedorov, O.K. Alimov, E.I. Gorokhova, V.A. Demidenko, O.A. Khristich, R.M. Zakalyukin // Journal of Luminescence. V. 125. I. 1. 2007. 201 – 215.

ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ И СОЛЬВАТАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО L-ПРОЛИНА В СМЕСЯХ ВОДЫ С ЭТАНОЛОМ ПРИ 298 К

Вандышев В. Н.[1],. Литова Н.А [2]
[1]*Институт химии растворов РАН им. Г. А. Крестова, г. Иваново*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет*

Аминокислоты используются как модельные соединения для термодинамических исследований поведения протеинов в водных и смешанных растворах. Аминокислота пролин (Pro) играет решающую роль в защите клетки от повреждений, вызванных замораживанием. В условиях, вызванных понижением температуры и отсутствием воды, пролин накапливается в клетках растений. Его накопление обеспечивает сохранность воды в клетке, тем самым играет решающую роль в защите клетки от обезвоживания. Поэтому изучение особенностей взаимодействия пролина с водно-органическими растворами имеет особое значение для понимания и объяснения механизма его функционирования в биологических системах.

Калориметрическим методом были измерены энтальпии растворения L-пролина в смешанных растворителях вода этиловый спирт при концентрации последнего 0- 6.4 моль/кг растворителя. Энтальпии растворения Pro были измерены с помощью изопериболического калориметра ампульного типа переменной температуры с изотермической оболочкой, объемом реакционного сосуда 60 $см^3$ с автоматическим сбором и компютерной обработкой данных. Для измерения тепловых эффектов растворения использован сравнительный метод, при котором до каждого опыта проводили калибровку

системы электрическим током. Стандартные энтальпии растворения рассчитывались, как среднее из 3-4 измерений, поскольку выявлено, что интегральные энтальпии растворения не зависят от концентрации кислоты в растворе. В воде энтальпия растворения *L*-пролина экзотермична и равна -3.22±0.02 кДж/мол. При увеличении концентрации спирта *m* до 6.4 моль/кг растворителя в смесях воды с этанол энтальпии растворения растут по величине и становятся эндотермичными. Полученные данные сравниваются с термохимическими исследованиями пролина в смесях воды с метанолом, пропанолом и этиленгликолеми глицерином [1]. Эндотермичность энтальпий растворения $\Delta_{sol}H^0$ растет с уменьшением числа ОН-групп в ряду: глицерин–этиленгликоль-пропанол-этанол–метанол .

Для детального изучения энергетики межчастичных взаимодействий были рассчитанны параметры парного взаимодействия пролина с этанолом в воде в рамках формализма МакМиллана-Майер. Для этого, энтальпийные характеристики были выражены как функции моляльности m неэлектролита :

$$\Delta_{sol}H^0(\mathrm{W+E}) = \Delta_{sol}H^0(\mathrm{W}) + 2\,h_{\mathrm{PE}}\,m_{\mathrm{E}} + 3\,h_{\mathrm{PEE}}\,m_{\mathrm{E}}^2,$$

где h_{PE} и h_{PEE} – энтальпийные параметры парного и тройного взаимодействия. Расчеты показали, что энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий h_{PY} положительны и уменьшаются в ряду добавок: 2-пропанол, этанол, метанол, этиленгликоль, глицерин. Получено, что данные характеристики по этанолу с точностью 1% укладываются на зависимость h_{PY} от числа метиленовых групп в молекулах н-спиртов ($CH_3 = 1.5CH_2$), которая имеет линейный характер и описывается уравнением[1]: $h_{\mathrm{PY}} = (-25\pm7)+(306\pm2)\,n_{\mathrm{CH2}}$, $R = 0.99995$, $S_f = 5$ Дж кг/моль$^{/}$

1. Королев В.П., Антонова О.А., Смирнова Н.Л. // ЖФХ. 2010. Т.84. №12. С.2250.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ПОЛИМОРФНЫЕ МОДИФИКАЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОДИАЗЕПИНОВ

Самигуллина А.И., Губайдуллин А.Т.
Институт органической и физической химии им.А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН
Казань, Россия, aidar@iopc.ru

Полиморфизм является распространенным явлением среди органических соединений, полученных в кристаллической форме, и во многом определяется конформационной подвижностью молекулярных фрагментов, конкуренцией межмолекулярных взаимодействий и возможностью различной упаковки молекул в кристалле. Однако возможно получение и псевдополиморфных форм за счет включения сольватных молекул в кристаллическую структуру. На сегодняшний день одним из важных направлений в области инженерии кристаллов стало получение новых полиморфных модификации и сокристаллов уже известных биологически активных соединений (active pharmaceutical ingredients) с целью изменения их физико-химических характеристик. Объектами таких исследований являются соединения, используемые в фармацевтической промышленности.

В докладе представлены результаты исследования полиморфных и псевдополиморфных модификаций производных 1,4- и 1,5-бензодиазепинов. Данные соединения представляют интерес тем, что проявляют биологическую активность и значительная часть среди них используется в фармацевтической промышленности как лекарственные препараты. На основе данных монокристальных рентгеноструктурных экспериментов выполнен анализ строения серии 1,5-бензодиазепинов с различными заместителями, обсуждаются факторы, способствующие получению полиморфных и псевдополиморфных форм.

Установлено, что две полиморфные модификации 1,5-бензодиазепина существенно различаются геометрией молекул, супрамолекулярными мотивами, образованными за счет классических водородных связей, а также упаковкой молекул в кристалле. Для данной пары полиморфов в результате экспериментов установлены два типа растворителей (хлороформ-этанол), обладающих селективностью к появлению только одной полиморфной модификации, проанализировано и изучено явление обратимого полиморфного превращения. Предложен механизм полиморфного превращения, заключающийся в разрушении Н-димеров молекул полярным растворителем.

В результате экспериментов по перекристаллизации производного 1,4-бензодиазепина - 7-бром-5-(о-хлорфенил)-1,3-дигидро-2Н-1,4-бензодиазепин-2-она - являющегося лекарственным препаратом, были получены две псевдополиморфные модификации (с хлороформом и толуолом). Анализ молекулярных и кристаллических структур показал, что не наблюдается различий в конформациях бензодиазепинового фрагмента и супрамолекулярных мотивах (гофрированные слои) в кристаллах. Установлено, что при получении псевдополиморфов по методу быстрой кристаллизации, в течении нескольких суток происходит разрушение образцов с образованием новой стабильной полиморфной формы соединения, причем насыщение этой формы парами соответствующего растворителя приводит к образованию исходной псевдополиморфной модификации. Обсуждается механизм образования новой полиморфной модификации.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Аббасов Х.Ф. 72
Абдуллин И.Ш. 170,172,174, 231,232,251
Абдулов Р.А. 232
Аванзян Н.О. 140
Авдеев М.В. 25
Авраменко Н.В. 231
Агабеков В.Е. 224,226,255
Агапов Б.Л. 152
Агафонов А.В. 10,95,113, 115,117,132, 141,151,163, 164,205,206, 209,210,212, 219,248
Агеев Е.П. 14
Адамян Р.Х. 81
Аджиев С.З. 54
Акимов Д.В. 102
Акопова О.Б. 98, 125
Аксенов В.Л. 25
Акчурин Р.Х. 197
Аладьев Н.А. 184
Алейникова К.Б. 75
Александрийский В.В. 182,183
Александров В.Д. 37,47,77,83
Алексеева О.В. 117,202,210, 213
Алексеева О.М. 219
Алёшин В.А. 47,178
Алёшина Н. А. 217
Алиев А.Р. 64,65
Алымов М.И. 138
Альмяшева О.В. 8
Амбарцумян А.А. 220
Амелина А.Е. 60
Андреев О.В. 22,278
Андрюшин К.П. 178
Андрюшина И.Н. 178
Анисимов И.А. 116
Анкудинов А.Б. 138
Антина Е.В. 71, 72
Антина Л.А. 71,72
Антонов А.С. 20
Антонов Е.Н. 262
Антонова О.А. 236
Анцышкина А.С. 201
Арсеньев В.В. 13
Артабаева Р. 232
Архипова Н.Ю. 198
Атаев М.Б. 64,65
Афанасьев В.Н. 78
Ахмедов И.Р. 64,65

Б

Бабаева С.Х. 258
Баграташвили В.Н. 262
Багровская Н.А. 117,202,213
Баделин В.Г. 61,74,245
Базанов А.В. 181,182,204
Базарнова Н.Г. 263
Байдаков В.Г. 17
Байкина Л.К. 119,155
Байрамов Г.М. 146
Бакланова И.В. 133
Баранчиков А.Е. 187,237
Баринов С.М. 7,201,262, 264
Батищева Я.Г. 87
Батов Д.В. 206,207
Бахтибекова Р. 258
Башкирцев А.А. 174
Безкровная О.Н. 155
Бекбудова Ш. 227
Бектурганов Н.С. 26
Беленко С.В. 92,152
Белецкий Б.И. 260
Белоногов Е.К. 201
Бельтюков А.Л. 46
Беляева Л.А. 231
Бердоносов С.С. 36
Березин М.Б. 71
Берестов Д.С. 227
Бильдюкевич А.В. 136
Бинюков В.И. 219
Бирюкова М.И. 178
Биткина О.А. 229
Бичан Н.Г. 160
Благин А.В. 198,199
Благина Л.В. 198
Блиничев В.Н. 114
Блохина С.В. 217,233
Бобоназаров М. 227
Бобрицкая Е.В. 182

Бодров А.В. 249
Божевольнов В.Е. 30
Бонарцева Г.А. 123
Бондаренко Г.В. 59
Борковский М.Ф. 165
Боровикова Л.Н. 256
Боровков Н.Ю. 131
Бородин Р.О. 246
Боярченко О.Д. 115
Бреслав Ю.А. 36,67
Бреховских М.Н. 134
Бродова И.Г. 46
Брюханова К.И. 88
Будников Г.К. 238
Буи К.Ч. 254
Булавченко А.И. 51
Бульенков Н.А. 190
Бурдина Е.И. 50
Буркхардт У. 34,100
Бурлакова Е.Б. 219
Бурлов П.С. 111
Бурмистров В.А. 100,166,182, 183,191
Буров А.В. 116
Буров Д.М. 257
Бусурин С.М. 115,205
Бусурина М.Л. 115,205
Бусько Е.Н. 177
Бухараев А.А. 180
Бычкова А.С. 185
Бычук М.А. 123
В
Вавилова С.Ю. 96,178,179
Ваганов В.Е. 179
Ваганова Ю.В. 180
Вакарин С.В. 94
Валуева М.И. 238,239
Валуева С.В. 256,258
Вандышев В.Н. 206
Варакин И.С. 171
Васильев И.И. 174
Васильев Ю.Г. 227
Васильева М.С. 108
Васильева О.В. 140
Вассерман Д.В. 79
Вашурин А. С. 240
Веденяпин В.В. 54,87
Венедиктов Е.А. 78
Веремейчик Я.В. 246
Вершинина И.А. 156,202
Виноградов А.В. 10
Виноградов А.В. 10,95,113, 132, 141,219
Витязь П.А. 161
Власов В.А. 60
Волков В.Т. 154
Волкова Т.Г. 208
Володин В.Д. 113,199
Волоскова Е.В. 119,155
Воробьева Т.Н. 57
Воронин А.П. 253,261,262
Воронина Т.В. 90
Воронова М.И. 164
Воронцов Д.А. 42, 155
Вьюгин А.И. 71,72
Вялова А.Н. 149,150,192, 193
Вяткин А.Ф. 154
Г
Гаврилов А.В. 89
Гаврилова А.О. 104
Гавричев К.С. 88
Гайсин А.Ф. 172
Гайсин Ал.Ф. 251
Галимзянова Р.Ю. 232
Галкин О.М. 220
Галкина М.А. 220
Галкина О.Л. 132
Гарасько Е. В. 240
Гасанов Г.Ш. 145
Гафуров М.М. 64,65
Гашева С.С. 70
Гегель Н.О. 103
Гельфонд М.Л. 256
Генералова В.В. 232
Георгиева А.И. 116
Герасимова Л.Г. 30
Герасимова Т.В. 141
Герк С.А. 244
Гетте И.Ф. 246
Гилевская К.С. 226
Гильмутдинов И.И. 45,222
Гильмутдинов И.М. 45,222
Гиричев Г.В. 245
Гнатюк-Данильчук Л.П. 152
Гоголев Ю.Г. 114
Голованов Р.Ю. 150,192,193
Голованова О.А. 216,221,244
Голосов Е.В. 32
Голощапов А.Н. 219
Гольдберг М.А. 262
Гончарова Л.М. 199,200
Гопин А.В. 73,111,222

Горбань С.В. 80
Горбачев Е.В. 49
Горбачевский А.Я. 73
Горбачук В.В. 180
Горбунов Ф.К. 119,155
Гордеев К.С. 92
Гордина Н.Е. 57,124
Горнухина О.В. 156
Городецкий Е.Е. 19
Гороховский А.В. 209
Горшков Н.В. 209
Гоффман В.Г. 209
Гоц А.Е. 89
Гресь А.Т. 250
Григорьева Т.Ф. 161
Григорян Г.С. 81
Григорян С.К. 81
Гринберг Е.Е. 60
Гринь Ю. 34,100
Грищенко Д.Н. 242
Груздев М.С. 98
Грязнова Е.Н. 128
Гумеров Ф.М. 222
Гурин В.Н. 34,100
Гусаров В.В. 8
Гусев А.В. 74
Гусев И.В. 240
Гусева Г.Б. 71,72
Д
Давлатшоева Д.А. 258
Давыдов А.В. 142
Давыдова О.И. 205,206,209
Данилова И.Г. 246
Даринцева А.Б. 143
Даутова А.Н. 231
Дегавцова В.П. 194
Демеев Б.Б. 51,194
Денисенко Ю. Г. 278
Денисова О.А. 137
Деркаченко Л.И. 100
Дешабо В.А. 19
Дмитрук Л.Н. 134
Долгополова Э.А. 92
Донченко А.Ю. 114
Драпала Я. 21
Дресвянников А.Ф. 18,126,196
Дрикер Б.Н. 24
Дудина Н.А. 72
Дудников С.А. 85
Дышин А.А. 59
Дышина Г.А. 151,163,164, 248
Е
Евтеев А.В. 49
Егоров Г.И. 87
Егоров Н.Б. 102
Егорышева А.В. 113,199
Елисеева О.В. 59,63
Еремеева Т.В. 42
Еремин Р.А. 25
Ершов А.Е. 111,112
Ефимов П.В. 54
Ефимова И.Г. 180
Ефимова Н.В. 54
Ефремова Е.П. 68
Ефремова Н.П. 199
Ж
Жанжора А.П. 232
Жаргалан Н. 25
Жариков Е.В. 184
Жарова М.А. 162
Жданова О.Б. 265
Желиговская Е.А. 190
Желтякова И.С. 32
Жерин И.И. 102
Жидкова А.Б. 57
Жолновач А.М. 54
Жуков А.В. 99,142
Жукова Н.Э. 264
З
Завадский А.Е. 97
Зайков Ю.П. 94
Зайцев В.В. 92
Зайцева С.В. 160,162
Залетова И.А. 138
Заремба В.И. 79
Заремба В.И. 12
Заремба Д.В. 168
Захаров А.Г. 115,151,163, 164,209,212
Захарова И.М. 166
Захряпа А.В. 208
Зданович С.А. 160
Зеленая А.Э. 139
Зеленский В.А. 138
Зенитова Л.А. 231
Зиганшин М.А. 180
Зиганшина С.А. 180
Зиганьшин И.Р. 95
Зинченко Е.Н. 75
Зиятдинова Г.К. 238
Змейкин А.А. 75
Зуев М.Г. 133
Зуева Г.А. 107

Зыков Т.Ю. 20
И
Ибрагимов Р.Г. 170
Иванникова Е.В. 230
Иванов В.К. 187,215,237
Иванов И.А. 40
Иванов К.В. 115,209,212
Иванова И.К. 157,158
Иванова Н.И. 231
Ивичева С.Н. 62
Иевлев В.М. 7,75,201
Изгородин А.К. 214
Ильинова Т.Н. 75
Ильичева А.А. 184
Илюхин А.Б. 201
Имамалиев А.Р. 213
Исаев В.Н. 38
Ишутина В.С. 216
К
Кабдылова Д.Д. 26
Кадыров Ф.Ф. 223
Казымова М.А. 14
Какагасанов М.Г. 64,65
Калабин А.Л. 211
Калинина М.В. 185
Калтаев Н. 51,194
Камалиева А.Р. 18
Камалян О.А. 140
Каманина Н.В. 15,165
Канунникова О.М. 227
Карасев В.А. 107
Карачаров А.А. 51
Каргин Ю.Ф. 62
Карпов А.М. 133
Карпов М.И. 32
Касумов Ю.А. 154
Катровцева А.В. 241
Катышев С.Ф. 180
Качала В.В. 15
Качер Е.Б. 90
Кидалов С.В. 55
Кидяров Б.И. 86,188
Кизима О.А. 25
Кийко В.М. 32,186,187
Кильдеева Н.Р. 123
Кирсанов Е.А. 144
Киселев М.Г. 49,59
Киселев М.Р. 100,201
Киселева Т.Ю. 161
Классен Н.В. 112
Клечковская В.В. 190
Клименко О.М. 99,142
Клычева М.М. 248
Ковалева С.А. 117,161
Ковальчук Т.В. 250
Ковнев А.В. 209
Козлов С.А. 74
Койфман О.И. 104,160,162
Кокурина Г.Н. 107
Колесников А.А. 12,168
Колкер А.М. 98,131
Колобов Ю.Р. 32
Колосов А.Ю. 20
Колпаков М.Е. 196
Колчин А.А. 186,187
Колчина А.С. 154
Комаров П.В. 19,20
Комлев В.С. 7,264
Комолкин А.В. 208
Коновалов М.В. 34,100
Коноплева Н.А. 266
Копылов Ю.Л. 134
Коржов В.П. 32,85
Коробов М.В. 231
Королев В.П. 236
Корыткова Э.Н. 48
Косвинцев О.К. 56,76
Косинова А.В. 155
Косинцев В.И. 81
Косов В.И. 19
Косолапова Л.С. 248
Костомаров Д.В. 122
Костюченко А.В. 201
Костюченко А.В. 7
Котельникова О.А. 153
Кочетков К.А. 220
Кочетов А.Н. 242
Кочкина Н.Е. 204
Кошелева Н.В. 259
Кравченко В.Б. 134
Кравченко Т.П. 195
Краев А.С. 151,163,164, 206,209,210
Краснов А.В. 245
Красноперова А.П. 54,62,63
Кременцова А.В. 219
Кремнев Д.В. 89
Кривоногова П.Л. 229,230
Кривцов Д.И. 166
Кротов В.Е. 106
Крохалева Е.Г. 235
Кувшинова С.А. 100,104,166, 191
Кувшинова С.А. 250

Кувшинова Т.Б. 113
Кудяков В.Я. 106
Кужаров А.А. 50
Кузнецов В.Б. 104
Кузнецов Д.К. 147
Кузнецова И. В. 45,222
Кузьменков М.И. 247
Кузьмичёва Г.М. 168
Кулакова И.И. 228
Кулик С.Ю. 47
Куликовская В.И. 224
Кульметьева В.Б. 95,235
Кумеева Т.Ю. 125
Курбангалиева А.Р. 248
Куркин Т.С. 162
Курлов В.Н. 108,111,112
Курлов В.Н. 9
Курчавова В.В. 89
Курьяков В.Н. 19
Курявый В.Г. 127
Кутин А.А. 258
Л
Лаврищев С.В. 58
Ладугин М.А. 197
Ладьянов В.И. 46,227
Лановецкий С.В. 56,76
Лапицкая Т.С. 175
Лебедева Л.Т. 63
Лебедева Т.Н. 150,193
Левочкина Г.Н. 61
Леденков С.Ф. 257
Леонидов Н.Б. 215,228
Линников О.Д. 22
Липатова И.М. 203,204
Лирова Б.И. 153
Лисичкин Г.В. 228
Литвинов И.А. 246,249
Литов К.М. 166
Лихацкий М.Н. 51
Логинова Н.В. 250
Лодочникова О.А. 246,248
Ломова Т.Н. 158,159,160
Лосев Н.В. 204
Лосева М.А. 69
Лузанов В.А. 134
Лукина Ю.С. 260
Лукиянчук И.В. 108
Лунин В.В. 109
Лунин Л.С. 85
Лунина М.Л. 85,200
Луцык В.И. 31,139
Лыгина Т.З. 79
Лысенко С.Н. 93,119
Лютикова Е.А. 153
Лященко А.К. 68
М
Магомедбеков Э.П. 142
Магомедов М.Н. 43,44
Мазина С.Е 260
Макаров Д.М. 87
Макарова Л.И. 204
Макарова О.В. 176
Макеев К.М. 100
Маковецкая Ю.П. 89
Маланова Н.В. 81
Малафеева Е.К. 75
Маленко П.И. 70
Малышев В.П. 27
Манин А.Н. 224,253,261,262
Мануковская Д.В. 176
Маркин А.В. 105
Мармалюк А.А. 197
Мартусевич А.К. 229,230,264,265,266
Мартынов К.В. 175
Масайло Д.В. 140
Масалова О.А. 255
Масимов Э.А. 72,145,213
Масленникова Т.П. 48
Матушкина Н.Н. 14
Мацумура К. 42
Медведева С.Ю. 246
Медвецкий Л. 264
Медков М.А. 101
Медков М.А. 242
Межевой И.Н. 74,241
Мезина Е.А. 203
Мелихов И.В. 5,25,54,73,87,213
Меляева А.А. 94
Меньшикова С.Г. 46
Мизеровский Л.Н. 103,149,150,150,192,193
Микушина И.В. 263
Милейко С.Т. 186,187
Миль Е.М. 219
Миролюбов В.Р. 180
Миронов М.М. 174
Миронова Е.В. 246
Митрошкин С.С. 209
Михайлов О.В. 14,79
Михайлова С.С. 227
Михлин Ю.Л. 51

Мищенко А.В. 90
Мищенко Г.А. 89
Мозгунова Т.В. 80,84
Моисеева Л.В. 134
Морозов Л.Н. 129
Морозов Р.В. 65
Морозов С. В. 259
Морозова Л.В. 185
Моторина Е.В. 158,159
Мурашова И.Б. 143,211
Мусаева С.И. 145
Мухамадиев А.А. 45
Мухамедзянова Л.В. 140
Мухгалин В.В. 227
Мухлынина Е.А. 246
Н
Назаров С.Б. 248
Насибулин А.А. 208
Наурызбаев М.К. 51,194
Нгуен Ван Тхык 167
Недопекин Ф.В. 110,118
Неёлова О.В. 194
Нефедов Д.В. 105
Никитина Л.Е. 249
Никифорова Г.Е. 88
Николаев А.Л. 73,111
Николаев А.Л. 5
Никольский В.М. 252
Нисина О.Е. 76
Новиков И.В. 166,182,183,191
Новожилов Н.В. 20
Новохатская Н.И. 186,187
Носков А.В. 210
Носкова Ю.В. 76
Носов А.И. 238
Носов Г.А. 97
Нурманова Р.А. 51,194
Нурматов Т.М. 227
О
Обожин А.Н. 24
Оболенская Л.Н. 168
Обрядина Е.Ю. 130
Овечкина Н.М. 35
Окулов К.В. 127
Олтаржевская Н.Д 238,239,240
Ольхович М.В. 217,233
Орехова С.Е. 169
Орлов И.С. 13
Осипова М.Л. 143,211
Останин Н.И. 148
Останина Т.Н. 148
Остроушко А.А. 147,246
Охрименко Т.М. 68
П
Падохин В.А. 107,181,182,204
Пак В.Н. 191
Пакшвер Э.А. 211
Палатников М.Н. 130,176
Палкина К.К. 242
Панкратов А.А. 94
Панов Ю.Т. 127
Панова Т.А. 194
Панова Т.И. 185
Паренаго О.О. 9,109
Парошин В.В. 170
Парфенова А.М. 231
Парфенюк Е. В. 217
Пашаев Б.Г. 145
Пащенко А.С. 85
Пенькова О.И. 184
Переляева Л.А. 133
Перлович Г.Л. 217,224,233,253,254,261,262
Песков Т.В. 140
Петракова Н.В. 262,264
Петренко А.А. 110,118
Петрова Е.В. 18,126
Петрова М.А. 22
Петропавлов Н.Н. 23
Печина Е.А. 227
Пивоварова Л.Н. 48
Пикунов М.В. 21
Пименов В.Г. 142
Пирожков А.М. 148
Плаксин С.В. 94
Племенков В.В. 246
Плешаков Е.А. 47
Плотников А.С. 148
Подзорова Л.И. 184
Подлипская Т.Ю. 51
Подмарева О.Н. 38
Подщипков Д.Г. 200
Пойлов В.З. 56
Покровский О.И. 9
Полозов Г.И. 250
Полубояров В.А. 119,155
Полушин С.Г. 208
Помялов Д.И. 70
Попов А.А. 171
Попов А.И. 200
Попов В.П. 199

Попов Д.А. 97
Попов М.С. 129
Попова С.С. 89
Попок В.Н. 145
Порозова С.Е. 95,235
Постников В.А. 80,84
Потемкина О.В. 250
Потолоков Н.А. 74
Почивалов К.В. 103,149,150,
150,192,193
Прижимов А.С. 49
Притула И.М. 155
Прокофьев В.Ю. 124
Прокофьева А.В. 246
Пророкова Н.П. 96,125,179
Прохоров Д.В. 32
Проценко С.П. 17
Прошин А.Н. 254
Пугачев А.Т. 201
Пугачев А.Т. 7
Пузенко В.Г. 79
Пуховская С.Г. 202,240
Р
Рабаданов К.Ш. 64,65
Радин М.А. 90
Рахимова М.М. 227,258
Рашкович Л.Н. 6
Редозубов А.А. 113
Резниченко Л.А. 178
Ретивов В.М. 60
Рогожин В.Б. 208
Рогожников А.Г. 235
Родионова А.Н. 117
Родникова М.Н. 52,100
Рожков А.Ф. 86,188
Рожкова Е.П. 78
Рожкова О.В. 150,192,193
Россоленко С.Н. 108
Россошанский А.В. 89
Рудин В.Н. 111,213
Руднев В.С. 108
Русейкина А.В. 189
Русских О.В. 147
Рухов А.В. 120
Рюмин М.А. 88
С
Сабирзянов А.Н. 45
Сабирзянов А.Н. 222
Савилов С.В. 109
Савинкина Е.В. 168
Савосин И.С. 178,179
Саврук Е.В. 41
Садиков Г.Г. 201
Садовников А.А. 187
Сазаки Г. 42
Сайфина А.Ф. 248
Салычиц О.И. 169
Сальникова Е.И. 22,278
Самойлов А.М. 92,152
Самофалова Т.В. 35
Санга Д. 25
Санкова Ю.В. 184
Сарычева Н.И. 260
Сафонова Л.П. 49,167
Сахаров А.М. 142
Сахаров В.В. 99
Сачкова Н.В. 205
Свентская Н.В. 260
Сдобняков Н.Ю. 19,20
Северин А.В. 111,232,260
Семенов В.Н. 35
Семенов М.Е. 157
Семерикова О.Л. 94
Семяшкина М.П. 48
Сенють В.Т. 117
Сенявин В.М. 231
Сердобинцев А.А. 105
Середин Б.М. 199,200
Сечин А.И. 81
Сивков С.П. 260
Сидоров Е.В. 21
Сидоров Н.В. 130,176
Симонов Е.Ф. 25
Симонова Ж.Г. 230,266
Симонова М.В. 252
Симонова О.Р. 162
Сирадзе Б.А. 92,152
Ситникова О.Г. 248
Скибина Л.М. 50
Скогарева Л.С. 237
Скориков В.М. 113,199
Сливченко Е.С. 38
Слободов А.А. 89,90
Смагин В.П. 148
Сметкин А.А. 95
Смирнов В.В. 262
Смирнова И.Б. 241
Смирнова А.И. 121
Смыков И.Т. 53
Собиров С. 258
Соболев А.Ю. 77
Соболева Ю.В. 208
Соболь О.В. 37
Соколенко А.И. 50

Соколов Д.Н. 19,20
Соколовская Е.Е. 211
Соловей А.Б. 52
Соловьев Л.А. 189
Соломатин А.С. 228
Солоненко А.П. 216
Солонина И.А. 52,201
Сорокина В.И. 97
Сорокина И.Д. 18
Спицин А.П. 264
Стариков В.В. 201
Стариков В.В. 7
Старикова З.А. 38
Стеблевская Н.И. 101
Степанян А.В. 140
Стеценко О.В. 63
Стрельников К.Б. 89
Строганова Т.С. 32
Строгина А.С. 221
Струсовская Н.Л. 14
Стрюков Д.О. 108
Сулейменов Т. 26
Сурков В.А. 171
Сурнина М.А. 197
Суханова Т.Е. 256
Сушкевич А.В. 247
Суяров К.Дж. 227
Сыноров Ю.В. 152
Сырбу А.А. 100
Сырбу Е.С. 250
Сырбу С.А. 100
Сысоева М.А. 238
Сычев А.Е. 115,205
Т
Тананаев И.Г. 175
Таныгин А.В. 124
Таран А.В. 65
Таран Ю.А. 65
Тарантаев А.Г. 24
Тарануха А.В. 201
Тарасов А.В. 127
Тарасова Г.Н. 61,241
Тарасова С.А. 24
Тарунтаева М.С. 184
Телгина О.С. 209
Теплякова Н.А. 130
Терехова Ю.О. 97
Тертышная Ю.В. 171
Типеев А.О. 17
Титов В.В. 178
Титов С.В. 178
Тихонов В.А. 56
Толкачева Л.Н. 252
Толстун А.Н. 186
Тонкушина М.О. 246
Трегубова И.В. 138
Третьяков Ю.Д. 215
Трещалина Е.М. 5
Тропин Т.В. 25
Трунин А.С. 69
Трусова Т.А. 206
Тупицына Е.А. 166
Турдукожаева А.М. 27
Тюляева Е.Ю. 160
Тюнина В.В. 245
Тюнина Е.Ю. 61,78,241
У
Уманская С.С. 93,119
Уменушкина С.И. 129
Уразбаева Л.Т. 26
Усольцева Н.В. 101,162
Устинович К.Б. 109
Ф
Фадеева И.В. 264
Фадеева Ю.А. 167
Фадин И.М. 148
Федоров В.А. 74,134
Федоров П.П. 11,58
Федорова И.В. 49
Федосеев В.Б. 45
Федотов А. Ю. 262
Федотова М.В. 236
Фенько Л.А. 135,136
Фетисова Т.С. 38
Филина Т.Э. 153
Филонов К.Н. 111
Фильченко М.В. 216,244
Фомин А.С. 262
Формус Д.В. 191
Фролова С.А. 47
Фурукава Е. 42
Х
Хакимуллин Ю.Н. 232
Хамидуллин А.Р. 137
Харин А.Н. 35
Хасанова К. 258
Хаятов Б.Г. 67
Хейли И. 13
Хлыстова Т.С 240
Холодков И.В. 162
Хранилов Ю.П. 42
Хубатхузин А.А. 174
Хьон С.Х. 42

Ц
Цирульникова Н.В. 38
Цыганков П.А. 115
Ч
Чеботарев С.Н. 85
Чезганов Д.С. 147
Чекмарев А.М. 99,142
Чекунова М. Д. 78
Червонова У.В. 98
Черетаева А.О. 148
Черкасова Е.В. 39
Чернов А.А. 7
Чернова Е.В. 58
Черный А.В. 62
Черняк Е. И. 259
Чехоев Ф.Х. 194
Чижевская С.В. 99,142
Чуваев В.Ф. 100
Чувыров А.Н. 137
Чукланов А.П. 180
Чуловская А.Л. 195
Ш
Шабанов В.М. 178
Шабловский О.Н. 56
Шаехов М.Ф. 174
Шаехов М.Ф. 223
Шалухо Н.М. 247
Шамров Е.В. 40
Шарапова А.В. 217,233
Шаров М.К. 190
Шахов Ф.М. 55
Шворнева Л.И. 184
Шевелева Е.Е. 142
Шемет В.В. 134
Шибряева Л.С. 171,219
Шикунов С.Л. 111
Шикунова И.А. 9
Шилкина Л.А. 178
Шилова О.А. 185
Шиповская А.Б. 103
Широков Ю.Г. 33
Ширшова А.В. 70
Шитов Д.Ю. 195
Шиц Е.Ю. 157,158
Шиян Л.Н. 128
Шмуклер Л.Э. 167
Шорова Е.С. 205
Шубина О.И. 229,266
Шурпо Н.А. 165
Шутова Т.Г. 224,255
Щ
Щебетовская Н.В. 80,83,84
Щукин А.С. 115
Щукина Е.С. 30
Ю
Юдин Д.И. 19
Юдин И.К. 19
Юдин С.Г. 162
Юранова Т.Ю. 140
Юрицын Н.С. 177
Юсова А.А. 203
Юсуфов Н.З. 227,258
Ютанова С.Л. 71
Юшкова Ю.В. 259
Я
Яковлев А.А. 252
Яковлев Д.С. 97
Яковлев Р.Ю. 228
Якушев Р.М. 93,119
Ямановская И.А. 113
Янгиева Н.С. 64,65
Янов В.В. 231

Aboma Merdaza 270
Abramov Yuriy 277
Agapov A. 277
Alexeiko L.N. 129
Alexeiko L.N. 129
Alper G. 277
Annette Bauer-Brandl 243,269
Badelin V.G. 82,83
Badelin V.G. 82,83
Bjarke Jørgensen 271
Blokhina S.V. 218,234
Bond Andrew D. 243,269
Camacho Rafael 270
Chizhova N.V. 272,274,275
Daniel Thomsson 270
Dehaen W. 268
Fedotova M.V. 271
Frolov A. 277
Frolov A.I. 270
Gawinkowski S. 268,272
Gladkov L. 272
Goncharuk V.K. 129
Goncharuk V.K. 129
Gorski A. 268,272
Gurzhiy V.V. 66
Gurzhiy V.V. 66
Hansen L. Kr. 225
Idrissi A. 277
Ivanova Yulia B. 273

Jozefowski L. 271
Kharchenko V.I. 129
Kharchenko V.I. 129
Khodov I. 277
Kidyarov B.I. 28
Kidyarov B.I. 28
Kiselev M.G. 270,276,277
Krivovichev S.V. 66
Krivovichev S.V. 66
Kruchinin S.E. 271
Kruk M. 268,272
Kruk Mikalai M. 273
Kuznetsov M.V. 132
Kuznetsov M.V. 132
Kuznetsov M.V. 229
Lattermann G. 121
Lattermann G. 121
Lu Zifeng 271
Maes W. 268
Maes Wouter 273
Maltseva O.V. 275
Mamardashvili G.M. 272
Mamardashvili N.Z. 123,268,272, 273,274,275
Manin N.G. 218,243
Merkulov E.B. 129
Merkulov E.B. 129
Morozov Yu.G. 132
Morozov Yu.G. 132,229
Nikiforov M. 277
Ol'khovich M.V. 234
Oparin R. 277
Pankin K. E. 271
Perlovich G.L. 12,218,225, 234,235,243, 255,269
Petrunin V.V. 271
Plevina E.V. 123
Plevina E.V. 123
Proshin Alexey N. 235
Ratkova E.L. 276
Ryzhakov A.M. 225,255
Savruk E.V. 40
Savruk E.V. 40
Savva Vadim A. 273
Scheblykin I. 268,270,272
Sergiievskyi V.P. 33
Sergiievskyi V.P. 33
Sharapova A.V. 234
Shishkina O.S. 272
Shishkovsky I.V. 132
Shishkovsky I.V. 132,229
Sitaram Velaga 8
Smirnov V.I. 82, 83
Smirnov V.I. 82, 83
Solanko Katarzyna A. 269
Starukhin Aleksander S. 273
Starukhin A. 268,272
Surov Artem O. 243,269
Surov O.V. 123
Surov O.V. 123
Sycheva G.A. 67
Sycheva G.A. 67
Tananaev I.G. 66
Tananaev I.G. 66
Telin I.A. 129
Telin I.A. 129
Thien H. Ngo 273
Tkachev V.V. 225,255
Tyumentseva O.S. 66
Tyumentseva O.S. 66
Vener M.V. 267
Volkova T.V. 218,235
Waluk J. 268,272
Wim Dehaen 273
Yakunin A.N. 176
Yakunin A.N. 176
Yaroshenko R.M. 129
Yaroshenko R.M. 129
Zvezdina S.V. 274,275

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Аббасов Х.Ф. 72
Абдуллин И.Ш. 170,172,174, 231,232,251
Абдулов Р.А. 232
Аванзян Н.О. 140
Авдеев М.В. 25
Авраменко Н.В. 231
Агабеков В.Е. 224,226,255
Агапов Б.Л. 152
Агафонов А.В. 10,95,113, 115,117,132, 141,151,163, 164,205,206, 209,210,212, 219,248
Агеев Е.П. 14
Адамян Р.Х. 81
Аджиев С.З. 54
Акимов Д.В. 102
Акопова О.Б. 98, 125
Аксенов В.Л. 25
Акчурин Р.Х. 197
Аладьев Н.А. 184
Алейникова К.Б. 75
Александрийский В.В. 182,183
Александров В.Д. 37,47,77,83
Алексеева О.В. 117,202,210, 213
Алексеева О.М. 219
Алёшин В.А. 47,178
Алёшина Н. А. 217
Алиев А.Р. 64,65
Алымов М.И. 138
Альмяшева О.В. 8
Амбарцумян А.А. 220
Амелина А.Е. 60
Андреев О.В. 22,278
Андрюшин К.П. 178
Андрюшина И.Н. 178
Анисимов И.А. 116
Анкудинов А.Б. 138
Антина Е.В. 71, 72
Антина Л.А. 71,72
Антонов А.С. 20
Антонов Е.Н. 262
Антонова О.А. 236
Анцышкина А.С. 201
Арсеньев В.В. 13
Артабаева Р. 232
Архипова Н.Ю. 198
Атаев М.Б. 64,65
Афанасьев В.Н. 78
Ахмедов И.Р. 64,65

Б

Бабаева С.Х. 258
Баграташвили В.Н. 262
Багровская Н.А. 117,202,213
Баделин В.Г. 61,74,245
Базанов А.В. 181,182,204
Базарнова Н.Г. 263
Байдаков В.Г. 17
Байкина Л.К. 119,155
Байрамов Г.М. 146
Бакланова И.В. 133
Баранчиков А.Е. 187,237
Баринов С.М. 7,201,262, 264
Батищева Я.Г. 87
Батов Д.В. 206,207
Бахтибекова Р. 258
Башкирцев А.А. 174
Безкровная О.Н. 155
Бекбудова Ш. 227
Бектурганов Н.С. 26
Беленко С.В. 92,152
Белецкий Б.И. 260
Белоногов Е.К. 201
Бельтюков А.Л. 46
Беляева Л.А. 231
Бердоносов С.С. 36
Березин М.Б. 71
Берестов Д.С. 227
Бильдюкевич А.В. 136
Бинюков В.И. 219
Бирюкова М.И. 178
Биткина О.А. 229
Бичан Н.Г. 160
Благин А.В. 198,199
Благина Л.В. 198
Блиничев В.Н. 114
Блохина С.В. 217,233
Бобоназаров М. 227
Бобрицкая Е.В. 182

Бодров А.В. 249
Божевольнов В.Е. 30
Бонарцева Г.А. 123
Бондаренко Г.В. 59
Борковский М.Ф. 165
Боровикова Л.Н. 256
Боровков Н.Ю. 131
Бородин Р.О. 246
Боярченко О.Д. 115
Бреслав Ю.А. 36,67
Бреховских М.Н. 134
Бродова И.Г. 46
Брюханова К.И. 88
Будников Г.К. 238
Буи К.Ч. 254
Булавченко А.И. 51
Бульенков Н.А. 190
Бурдина Е.И. 50
Буркхардт У. 34,100
Бурлакова Е.Б. 219
Бурлов П.С. 111
Бурмистров В.А. 100,166,182, 183,191
Буров А.В. 116
Буров Д.М. 257
Бусурин С.М. 115,205
Бусурина М.Л. 115,205
Бусько Е.Н. 177
Бухараев А.А. 180
Бычкова А.С. 185
Бычук М.А. 123
В
Вавилова С.Ю. 96,178,179
Ваганов В.Е. 179
Ваганова Ю.В. 180
Вакарин С.В. 94
Валуева М.И. 238,239
Валуева С.В. 256,258
Вандышев В.Н. 206
Варакин И.С. 171
Васильев И.И. 174
Васильев Ю.Г. 227
Васильева М.С. 108
Васильева О.В. 140
Вассерман Д.В. 79
Вашурин А. С. 240
Веденяпин В.В. 54,87
Венедиктов Е.А. 78
Веремейчик Я.В. 246
Вершинина И.А. 156,202
Виноградов А.В. 10
Виноградов А.В. 10,95,113, 132, 141,219
Витязь П.А. 161
Власов В.А. 60
Волков В.Т. 154
Волкова Т.Г. 208
Володин В.Д. 113,199
Волоскова Е.В. 119,155
Воробьева Т.Н. 57
Воронин А.П. 253,261,262
Воронина Т.В. 90
Воронова М.И. 164
Воронцов Д.А. 42, 155
Вьюгин А.И. 71,72
Вялова А.Н. 149,150,192, 193
Вяткин А.Ф. 154
Г
Гаврилов А.В. 89
Гаврилова А.О. 104
Гавричев К.С. 88
Гайсин А.Ф. 172
Гайсин Ал.Ф. 251
Галимзянова Р.Ю. 232
Галкин О.М. 220
Галкина М.А. 220
Галкина О.Л. 132
Гарасько Е. В. 240
Гасанов Г.Ш. 145
Гафуров М.М. 64,65
Гашева С.С. 70
Гегель Н.О. 103
Гельфонд М.Л. 256
Генералова В.В. 232
Георгиева А.И. 116
Герасимова Л.Г. 30
Герасимова Т.В. 141
Герк С.А. 244
Гетте И.Ф. 246
Гилевская К.С. 226
Гильмутдинов И.И. 45,222
Гильмутдинов И.М. 45,222
Гиричев Г.В. 245
Гнатюк-Данильчук Л.П. 152
Гоголев Ю.Г. 114
Голованов Р.Ю. 150,192,193
Голованова О.А. 216,221,244
Голосов Е.В. 32
Голощапов А.Н. 219
Гольдберг М.А. 262
Гончарова Л.М. 199,200
Гопин А.В. 73,111,222

Горбань С.В. 80
Горбачев Е.В. 49
Горбачевский А.Я. 73
Горбачук В.В. 180
Горбунов Ф.К. 119,155
Гордеев К.С. 92
Гордина Н.Е. 57,124
Горнухина О.В. 156
Городецкий Е.Е. 19
Гороховский А.В. 209
Горшков Н.В. 209
Гоффман В.Г. 209
Гоц А.Е. 89
Гресь А.Т. 250
Григорьева Т.Ф. 161
Григорян Г.С. 81
Григорян С.К. 81
Гринберг Е.Е. 60
Гринь Ю. 34,100
Грищенко Д.Н. 242
Груздев М.С. 98
Грязнова Е.Н. 128
Гумеров Ф.М. 222
Гурин В.Н. 34,100
Гусаров В.В. 8
Гусев А.В. 74
Гусев И.В. 240
Гусева Г.Б. 71,72
Д
Давлатшоева Д.А. 258
Давыдов А.В. 142
Давыдова О.И. 205,206,209
Данилова И.Г. 246
Даринцева А.Б. 143
Даутова А.Н. 231
Дегавцова В.П. 194
Демеев Б.Б. 51,194
Денисенко Ю. Г. 278
Денисова О.А. 137
Деркаченко Л.И. 100
Дешабо В.А. 19
Дмитрук Л.Н. 134
Долгополова Э.А. 92
Донченко А.Ю. 114
Драпала Я. 21
Дресвянников А.Ф. 18,126,196
Дрикер Б.Н. 24
Дудина Н.А. 72
Дудников С.А. 85
Дышин А.А. 59
Дышина Г.А. 151,163,164, 248
Е
Евтеев А.В. 49
Егоров Г.И. 87
Егоров Н.Б. 102
Егорышева А.В. 113,199
Елисеева О.В. 59,63
Еремеева Т.В. 42
Еремин Р.А. 25
Ершов А.Е. 111,112
Ефимов П.В. 54
Ефимова И.Г. 180
Ефимова Н.В. 54
Ефремова Е.П. 68
Ефремова Н.П. 199
Ж
Жанжора А.П. 232
Жаргалан Н. 25
Жариков Е.В. 184
Жарова М.А. 162
Жданова О.Б. 265
Желиговская Е.А. 190
Желтякова И.С. 32
Жерин И.И. 102
Жидкова А.Б. 57
Жолновач А.М. 54
Жуков А.В. 99,142
Жукова Н.Э. 264
З
Завадский А.Е. 97
Зайков Ю.П. 94
Зайцев В.В. 92
Зайцева С.В. 160,162
Залетова И.А. 138
Заремба В.И. 79
Заремба В.И. 12
Заремба Д.В. 168
Захаров А.Г. 115,151,163, 164,209,212
Захарова И.М. 166
Захряпа А.В. 208
Зданович С.А. 160
Зеленая А.Э. 139
Зеленский В.А. 138
Зенитова Л.А. 231
Зиганшин М.А. 180
Зиганшина С.А. 180
Зиганьшин И.Р. 95
Зинченко Е.Н. 75
Зиятдинова Г.К. 238
Змейкин А.А. 75
Зуев М.Г. 133
Зуева Г.А. 107

Зыков Т.Ю. 20
И
Ибрагимов Р.Г. 170
Иванникова Е.В. 230
Иванов В.К. 187,215,237
Иванов И.А. 40
Иванов К.В. 115,209,212
Иванова И.К. 157,158
Иванова Н.И. 231
Ивичева С.Н. 62
Иевлев В.М. 7,75,201
Изгородин А.К. 214
Ильинова Т.Н. 75
Ильичева А.А. 184
Илюхин А.Б. 201
Имамалиев А.Р. 213
Исаев В.Н. 38
Ишутина В.С. 216
К
Кабдылова Д.Д. 26
Кадыров Ф.Ф. 223
Казымова М.А. 14
Какагасанов М.Г. 64,65
Калабин А.Л. 211
Калинина М.В. 185
Калтаев Н. 51,194
Камалиева А.Р. 18
Камалян О.А. 140
Каманина Н.В. 15,165
Канунникова О.М. 227
Карасев В.А. 107
Карачаров А.А. 51
Каргин Ю.Ф. 62
Карпов А.М. 133
Карпов М.И. 32
Касумов Ю.А. 154
Катровцева А.В. 241
Катышев С.Ф. 180
Качала В.В. 15
Качер Е.Б. 90
Кидалов С.В. 55
Кидяров Б.И. 86,188
Кизима О.А. 25
Кийко В.М. 32,186,187
Кильдеева Н.Р. 123
Кирсанов Е.А. 144
Киселев М.Г. 49,59
Киселев М.Р. 100,201
Киселева Т.Ю. 161
Классен Н.В. 112
Клечковская В.В. 190
Клименко О.М. 99,142
Клычева М.М. 248
Ковалева С.А. 117,161
Ковальчук Т.В. 250
Ковнев А.В. 209
Козлов С.А. 74
Койфман О.И. 104,160,162
Кокурина Г.Н. 107
Колесников А.А. 12,168
Колкер А.М. 98,131
Колобов Ю.Р. 32
Колосов А.Ю. 20
Колпаков М.Е. 196
Колчин А.А. 186,187
Колчина А.С. 154
Комаров П.В. 19,20
Комлев В.С. 7,264
Комолкин А.В. 208
Коновалов М.В. 34,100
Коноплева Н.А. 266
Копылов Ю.Л. 134
Коржов В.П. 32,85
Коробов М.В. 231
Королев В.П. 236
Корыткова Э.Н. 48
Косвинцев О.К. 56,76
Косинова А.В. 155
Косинцев В.И. 81
Косов В.И. 19
Косолапова Л.С. 248
Костомаров Д.В. 122
Костюченко А.В. 201
Костюченко А.В. 7
Котельникова О.А. 153
Кочетков К.А. 220
Кочетов А.Н. 242
Кочкина Н.Е. 204
Кошелева Н.В. 259
Кравченко В.Б. 134
Кравченко Т.П. 195
Краев А.С. 151,163,164, 206,209,210
Краснов А.В. 245
Красноперова А.П. 54,62,63
Кременцова А.В. 219
Кремнев Д.В. 89
Кривоногова П.Л. 229,230
Кривцов Д.И. 166
Кротов В.Е. 106
Крохалева Е.Г. 235
Кувшинова С.А. 100,104,166, 191
Кувшинова С.А. 250

Кувшинова Т.Б. 113
Кудяков В.Я. 106
Кужаров А.А. 50
Кузнецов В.Б. 104
Кузнецов Д.К. 147
Кузнецова И. В. 45,222
Кузьменков М.И. 247
Кузьмичёва Г.М. 168
Кулакова И.И. 228
Кулик С.Ю. 47
Куликовская В.И. 224
Кульметьева В.Б. 95,235
Кумеева Т.Ю. 125
Курбангалиева А.Р. 248
Куркин Т.С. 162
Курлов В.Н. 108,111,112
Курлов В.Н. 9
Курчавова В.В. 89
Курьяков В.Н. 19
Курявый В.Г. 127
Кутин А.А. 258
Л
Лаврищев С.В. 58
Ладугин М.А. 197
Ладьянов В.И. 46,227
Лановецкий С.В. 56,76
Лапицкая Т.С. 175
Лебедева Л.Т. 63
Лебедева Т.Н. 150,193
Левочкина Г.Н. 61
Леденков С.Ф. 257
Леонидов Н.Б. 215,228
Линников О.Д. 22
Липатова И.М. 203,204
Лирова Б.И. 153
Лисичкин Г.В. 228
Литвинов И.А. 246,249
Литов К.М. 166
Лихацкий М.Н. 51
Логинова Н.В. 250
Лодочникова О.А. 246,248
Ломова Т.Н. 158,159,160
Лосев Н.В. 204
Лосева М.А. 69
Лузанов В.А. 134
Лукина Ю.С. 260
Лукиянчук И.В. 108
Лунин В.В. 109
Лунин Л.С. 85
Лунина М.Л. 85,200
Луцык В.И. 31,139
Лыгина Т.З. 79
Лысенко С.Н. 93,119
Лютикова Е.А. 153
Лященко А.К. 68
М
Магомедбеков Э.П. 142
Магомедов М.Н. 43,44
Мазина С.Е 260
Макаров Д.М. 87
Макарова Л.И. 204
Макарова О.В. 176
Макеев К.М. 100
Маковецкая Ю.П. 89
Маланова Н.В. 81
Малафеева Е.К. 75
Маленко П.И. 70
Малышев В.П. 27
Манин А.Н. 224,253,261,262
Мануковская Д.В. 176
Маркин А.В. 105
Мармалюк А.А. 197
Мартусевич А.К. 229,230,264,265,266
Мартынов К.В. 175
Масайло Д.В. 140
Масалова О.А. 255
Масимов Э.А. 72,145,213
Масленникова Т.П. 48
Матушкина Н.Н. 14
Мацумура К. 42
Медведева С.Ю. 246
Медвецкий Л. 264
Медков М.А. 101
Медков М.А. 242
Межевой И.Н. 74,241
Мезина Е.А. 203
Мелихов И.В. 5,25,54,73,87,213
Меляева А.А. 94
Меньшикова С.Г. 46
Мизеровский Л.Н. 103,149,150,150,192,193
Микушина И.В. 263
Милейко С.Т. 186,187
Миль Е.М. 219
Миролюбов В.Р. 180
Миронов М.М. 174
Миронова Е.В. 246
Митрошкин С.С. 209
Михайлов О.В. 14,79
Михайлова С.С. 227
Михлин Ю.Л. 51

Мищенко А.В. 90
Мищенко Г.А. 89
Мозгунова Т.В. 80,84
Моисеева Л.В. 134
Морозов Л.Н. 129
Морозов Р.В. 65
Морозов С. В. 259
Морозова Л.В. 185
Моторина Е.В. 158,159
Мурашова И.Б. 143,211
Мусаева С.И. 145
Мухамадиев А.А. 45
Мухамедзянова Л.В. 140
Мухгалин В.В. 227
Мухлынина Е.А. 246
Н
Назаров С.Б. 248
Насибулин А.А. 208
Наурызбаев М.К. 51,194
Нгуен Ван Тхык 167
Недопекин Ф.В. 110,118
Неёлова О.В. 194
Нефедов Д.В. 105
Никитина Л.Е. 249
Никифорова Г.Е. 88
Николаев А.Л. 73,111
Николаев А.Л. 5
Никольский В.М. 252
Нисина О.Е. 76
Новиков И.В. 166,182,183,191
Новожилов Н.В. 20
Новохатская Н.И. 186,187
Носков А.В. 210
Носкова Ю.В. 76
Носов А.И. 238
Носов Г.А. 97
Нурманова Р.А. 51,194
Нурматов Т.М. 227
О
Обожин А.Н. 24
Оболенская Л.Н. 168
Обрядина Е.Ю. 130
Овечкина Н.М. 35
Окулов К.В. 127
Олтаржевская Н.Д 238,239,240
Ольхович М.В. 217,233
Орехова С.Е. 169
Орлов И.С. 13
Осипова М.Л. 143,211
Останин Н.И. 148
Останина Т.Н. 148
Остроушко А.А. 147,246
Охрименко Т.М. 68
П
Падохин В.А. 107,181,182,204
Пак В.Н. 191
Пакшвер Э.А. 211
Палатников М.Н. 130,176
Палкина К.К. 242
Панкратов А.А. 94
Панов Ю.Т. 127
Панова Т.А. 194
Панова Т.И. 185
Паренаго О.О. 9,109
Парошин В.В. 170
Парфенова А.М. 231
Парфенюк Е. В. 217
Пашаев Б.Г. 145
Пащенко А.С. 85
Пенькова О.И. 184
Переляева Л.А. 133
Перлович Г.Л. 217,224,233,253,254,261,262
Песков Т.В. 140
Петракова Н.В. 262,264
Петренко А.А. 110,118
Петрова Е.В. 18,126
Петрова М.А. 22
Петропавлов Н.Н. 23
Печина Е.А. 227
Пивоварова Л.Н. 48
Пикунов М.В. 21
Пименов В.Г. 142
Пирожков А.М. 148
Плаксин С.В. 94
Племенков В.В. 246
Плешаков Е.А. 47
Плотников А.С. 148
Подзорова Л.И. 184
Подлипская Т.Ю. 51
Подмарева О.Н. 38
Подщипков Д.Г. 200
Пойлов В.З. 56
Покровский О.И. 9
Полозов Г.И. 250
Полубояров В.А. 119,155
Полушин С.Г. 208
Помялов Д.И. 70
Попов А.А. 171
Попов А.И. 200
Попов В.П. 199

Попов Д.А. 97
Попов М.С. 129
Попова С.С. 89
Попок В.Н. 145
Порозова С.Е. 95,235
Постников В.А. 80,84
Потемкина О.В. 250
Потолоков Н.А. 74
Почивалов К.В. 103,149,150,
150,192,193
Прижимов А.С. 49
Притула И.М. 155
Прокофьев В.Ю. 124
Прокофьева А.В. 246
Пророкова Н.П. 96,125,179
Прохоров Д.В. 32
Проценко С.П. 17
Прошин А.Н. 254
Пугачев А.Т. 201
Пугачев А.Т. 7
Пузенко В.Г. 79
Пуховская С.Г. 202,240
Р
Рабаданов К.Ш. 64,65
Радин М.А. 90
Рахимова М.М. 227,258
Рашкович Л.Н. 6
Редозубов А.А. 113
Резниченко Л.А. 178
Ретивов В.М. 60
Рогожин В.Б. 208
Рогожников А.Г. 235
Родионова А.Н. 117
Родникова М.Н. 52,100
Рожков А.Ф. 86,188
Рожкова Е.П. 78
Рожкова О.В. 150,192,193
Россоленко С.Н. 108
Россошанский А.В. 89
Рудин В.Н. 111,213
Руднев В.С. 108
Русейкина А.В. 189
Русских О.В. 147
Рухов А.В. 120
Рюмин М.А. 88
С
Сабирзянов А.Н. 45
Сабирзянов А.Н. 222
Савилов С.В. 109
Савинкина Е.В. 168
Савосин И.С. 178,179
Саврук Е.В. 41
Садиков Г.Г. 201
Садовников А.А. 187
Сазаки Г. 42
Сайфина А.Ф. 248
Салычиц О.И. 169
Сальникова Е.И. 22,278
Самойлов А.М. 92,152
Самофалова Т.В. 35
Санга Д. 25
Санкова Ю.В. 184
Сарычева Н.И. 260
Сафонова Л.П. 49,167
Сахаров А.М. 142
Сахаров В.В. 99
Сачкова Н.В. 205
Свентская Н.В. 260
Сдобняков Н.Ю. 19,20
Северин А.В. 111,232,260
Семенов В.Н. 35
Семенов М.Е. 157
Семерикова О.Л. 94
Семяшкина М.П. 48
Сенють В.Т. 117
Сенявин В.М. 231
Сердобинцев А.А. 105
Середин Б.М. 199,200
Сечин А.И. 81
Сивков С.П. 260
Сидоров Е.В. 21
Сидоров Н.В. 130,176
Симонов Е.Ф. 25
Симонова Ж.Г. 230,266
Симонова М.В. 252
Симонова О.Р. 162
Сирадзе Б.А. 92,152
Ситникова О.Г. 248
Скибина Л.М. 50
Скогарева Л.С. 237
Скориков В.М. 113,199
Сливченко Е.С. 38
Слободов А.А. 89,90
Смагин В.П. 148
Сметкин А.А. 95
Смирнов В.В. 262
Смирнова И.Б. 241
Смирнова А.И. 121
Смыков И.Т. 53
Собиров С. 258
Соболев А.Ю. 77
Соболева Ю.В. 208
Соболь О.В. 37
Соколенко А.И. 50

Соколов Д.Н. 19,20
Соколовская Е.Е. 211
Соловей А.Б. 52
Соловьев Л.А. 189
Соломатин А.С. 228
Солоненко А.П. 216
Солонина И.А. 52,201
Сорокина В.И. 97
Сорокина И.Д. 18
Спицин А.П. 264
Стариков В.В. 201
Стариков В.В. 7
Старикова З.А. 38
Стеблевская Н.И. 101
Степанян А.В. 140
Стеценко О.В. 63
Стрельников К.Б. 89
Строганова Т.С. 32
Строгина А.С. 221
Струсовская Н.Л. 14
Стрюков Д.О. 108
Сулейменов Т. 26
Сурков В.А. 171
Сурнина М.А. 197
Суханова Т.Е. 256
Сушкевич А.В. 247
Суяров К.Дж. 227
Сыноров Ю.В. 152
Сырбу А.А. 100
Сырбу Е.С. 250
Сырбу С.А. 100
Сысоева М.А. 238
Сычев А.Е. 115,205
Т
Тананаев И.Г. 175
Таныгин А.В. 124
Таран А.В. 65
Таран Ю.А. 65
Тарантаев А.Г. 24
Тарануха А.В. 201
Тарасов А.В. 127
Тарасова Г.Н. 61,241
Тарасова С.А. 24
Тарунтаева М.С. 184
Телгина О.С. 209
Теплякова Н.А. 130
Терехова Ю.О. 97
Тертышная Ю.В. 171
Типеев А.О. 17
Титов В.В. 178
Титов С.В. 178
Тихонов В.А. 56
Толкачева Л.Н. 252
Толстун А.Н. 186
Тонкушина М.О. 246
Трегубова И.В. 138
Третьяков Ю.Д. 215
Трещалина Е.М. 5
Тропин Т.В. 25
Трунин А.С. 69
Трусова Т.А. 206
Тупицына Е.А. 166
Турдукожаева А.М. 27
Тюляева Е.Ю. 160
Тюнина В.В. 245
Тюнина Е.Ю. 61,78,241
У
Уманская С.С. 93,119
Уменушкина С.И. 129
Уразбаева Л.Т. 26
Усольцева Н.В. 101,162
Устинович К.Б. 109
Ф
Фадеева И.В. 264
Фадеева Ю.А. 167
Фадин И.М. 148
Федоров В.А. 74,134
Федоров П.П. 11,58
Федорова И.В. 49
Федосеев В.Б. 45
Федотов А. Ю. 262
Федотова М.В. 236
Фенько Л.А. 135,136
Фетисова Т.С. 38
Филина Т.Э. 153
Филонов К.Н. 111
Фильченко М.В. 216,244
Фомин А.С. 262
Формус Д.В. 191
Фролова С.А. 47
Фурукава Е. 42
Х
Хакимуллин Ю.Н. 232
Хамидуллин А.Р. 137
Харин А.Н. 35
Хасанова К. 258
Хаятов Б.Г. 67
Хейли И. 13
Хлыстова Т.С 240
Холодков И.В. 162
Хранилов Ю.П. 42
Хубатхузин А.А. 174
Хьон С.Х. 42

Ц
Цирульникова Н.В. 38
Цыганков П.А. 115
Ч
Чеботарев С.Н. 85
Чезганов Д.С. 147
Чекмарев А.М. 99,142
Чекунова М. Д. 78
Червонова У.В. 98
Черетаева А.О. 148
Черкасова Е.В. 39
Чернов А.А. 7
Чернова Е.В. 58
Черный А.В. 62
Черняк Е. И. 259
Чехоев Ф.Х. 194
Чижевская С.В. 99,142
Чуваев В.Ф. 100
Чувыров А.Н. 137
Чукланов А.П. 180
Чуловская А.Л. 195
Ш
Шабанов В.М. 178
Шабловский О.Н. 56
Шаехов М.Ф. 174
Шаехов М.Ф. 223
Шалухо Н.М. 247
Шамров Е.В. 40
Шарапова А.В. 217,233
Шаров М.К. 190
Шахов Ф.М. 55
Шворнева Л.И. 184
Шевелева Е.Е. 142
Шемет В.В. 134
Шибряева Л.С. 171,219
Шикунов С.Л. 111
Шикунова И.А. 9
Шилкина Л.А. 178
Шилова О.А. 185
Шиповская А.Б. 103
Широков Ю.Г. 33
Ширшова А.В. 70
Шитов Д.Ю. 195
Шиц Е.Ю. 157,158
Шиян Л.Н. 128
Шмуклер Л.Э. 167
Шорова Е.С. 205
Шубина О.И. 229,266
Шурпо Н.А. 165
Шутова Т.Г. 224,255
Щ
Щебетовская Н.В. 80,83,84
Щукин А.С. 115
Щукина Е.С. 30
Ю
Юдин Д.И. 19
Юдин И.К. 19
Юдин С.Г. 162
Юранова Т.Ю. 140
Юрицын Н.С. 177
Юсова А.А. 203
Юсуфов Н.З. 227,258
Ютанова С.Л. 71
Юшкова Ю.В. 259
Я
Яковлев А.А. 252
Яковлев Д.С. 97
Яковлев Р.Ю. 228
Якушев Р.М. 93,119
Ямановская И.А. 113
Янгиева Н.С. 64,65
Янов В.В. 231

Aboma Merdaza 270
Abramov Yuriy 277
Agapov A. 277
Alexeiko L.N. 129
Alexeiko L.N. 129
Alper G. 277
Annette Bauer-Brandl 243,269
Badelin V.G. 82,83
Badelin V.G. 82,83
Bjarke Jørgensen 271
Blokhina S.V. 218,234
Bond Andrew D. 243,269
Camacho Rafael 270
Chizhova N.V. 272,274,275
Daniel Thomsson 270
Dehaen W. 268
Fedotova M.V. 271
Frolov A. 277
Frolov A.I. 270
Gawinkowski S. 268,272
Gladkov L. 272
Goncharuk V.K. 129
Goncharuk V.K. 129
Gorski A. 268,272
Gurzhiy V.V. 66
Gurzhiy V.V. 66
Hansen L. Kr. 225
Idrissi A. 277
Ivanova Yulia B. 273

Jozefowski L. 271
Kharchenko V.I. 129
Kharchenko V.I. 129
Khodov I. 277
Kidyarov B.I. 28
Kidyarov B.I. 28
Kiselev M.G. 270,276,277
Krivovichev S.V. 66
Krivovichev S.V. 66
Kruchinin S.E. 271
Kruk M. 268,272
Kruk Mikalai M. 273
Kuznetsov M.V. 132
Kuznetsov M.V. 132
Kuznetsov M.V. 229
Lattermann G. 121
Lattermann G. 121
Lu Zifeng 271
Maes W. 268
Maes Wouter 273
Maltseva O.V. 275
Mamardashvili G.M. 272
Mamardashvili N.Z. 123,268,272, 273,274,275
Manin N.G. 218,243
Merkulov E.B. 129
Merkulov E.B. 129
Morozov Yu.G. 132
Morozov Yu.G. 132,229
Nikiforov M. 277
Ol'khovich M.V. 234
Oparin R. 277
Pankin K. E. 271
Perlovich G.L. 12,218,225, 234,235,243, 255,269
Petrunin V.V. 271
Plevina E.V. 123
Plevina E.V. 123
Proshin Alexey N. 235
Ratkova E.L. 276
Ryzhakov A.M. 225,255
Savruk E.V. 40
Savruk E.V. 40
Savva Vadim A. 273
Scheblykin I. 268,270,272
Sergiievskyi V.P. 33
Sergiievskyi V.P. 33
Sharapova A.V. 234
Shishkina O.S. 272
Shishkovsky I.V. 132
Shishkovsky I.V. 132,229
Sitaram Velaga 8
Smirnov V.I. 82, 83
Smirnov V.I. 82, 83
Solanko Katarzyna A. 269
Starukhin Aleksander S. 273
Starukhin A. 268,272
Surov Artem O. 243,269
Surov O.V. 123
Surov O.V. 123
Sycheva G.A. 67
Sycheva G.A. 67
Tananaev I.G. 66
Tananaev I.G. 66
Telin I.A. 129
Telin I.A. 129
Thien H. Ngo 273
Tkachev V.V. 225,255
Tyumentseva O.S. 66
Tyumentseva O.S. 66
Vener M.V. 267
Volkova T.V. 218,235
Waluk J. 268,272
Wim Dehaen 273
Yakunin A.N. 176
Yakunin A.N. 176
Yaroshenko R.M. 129
Yaroshenko R.M. 129
Zvezdina S.V. 274,275

Приборы МЕТТЛЕР ТОЛЕДО
Уникальные решения для разных задач

Сегодня лабораторные весы и аналитические приборы МЕТТЛЕР ТОЛЕДО составляют основу технического оснащения множества лабораторий по всему миру, способствуя научным исследованиям и открытиям. Успех наших приборов – это результат интенсивного развития и инноваций, направленных на достижение качества, надежности, удобства и простоты в использовании приборов.



Анализ размера частиц в лаборатории

Запатентованные фирмой МЕТТЛЕР ТОЛЕДО технологии FBRM (Focused Beam Reflection Measurement, Измерение отражения сфокусированного луча) и PVM (Particle Vision Microscopy, Видеомикроскопия частиц) позволяют в режиме реального времени наблюдать за распределением частиц и капель в растворе и получать визуальную информацию о форме частиц. Технологии наблюдения in-situ делают возможным непосредственное наблюдение за процессом кристаллизации и растворения, а также устанавливать форму и размер кристаллов, а также их изменение в ходе процесса.

Зондовые системы ИК Фурье

Принцип действия зондов основан на методе ИК Фурье спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (метод МНПВО). Система позволяет избежать традиционного отбора проб для последующего анализа на стационарном оборудовании. ИК-Фурье позволяет получить «молекулярное видео» химического процесса и помогает делать достоверные выводы о механизме и кинетике реакции, а также подтверждать структуру промежуточных соединений.

Рабочие станции EasyMax OptiMax

Использование рабочих станций синтеза EasyMax и OptiMax для химических исследований и разработки технологических процессов позволяет ученым быстрее получать результаты и, в то же время, повышать производительность труда. EasyMax и OptiMax используются вместо традиционных круглодонных колб и реакторов с рубашкой, позволяют контролировать температуру реакции в диапазоне от -40 до +180°C без использования криотермостатов.



Лабораторный реактор EasyMax

Высокоточное и быстрое взвешивание

МЕТТЛЕР ТОЛЕДО предлагает более двухсот моделей аналитических и прецизионных лабораторных весов, а также специальные лабораторные весы для сложных и нестандартных задач.

В конструкции лабораторных весов МЕТТЛЕР ТОЛЕДО реализованы самые современные достижения и конструктивные решения:

- полностью автоматическая система калибровки;
- целый перечень уникальных решений: весовая ячейка МоноБлок, чашка SmartGrid, сенсоры SmartSens, терминал SmartScreen, система ITC, LevelControl, приспособления ErgoClips.





Автоматический титратор T90

Контроль концентрации компонентов

Титрование – один из самых распространенных способов анализа концентрации компонентов. Автоматические титраторы МЕТТЛЕР ТОЛЕДО позволят выполнить анализ с максимальной точностью и воспроизводимостью, сократив до минимума время анализа и влияние человеческого фактора на результаты. Простота устройства, меню на русском языке и интуитивно понятный интерфейс сделают работу на автоматических титраторах МЕТТЛЕР ТОЛЕДО приятной и удобной.

Электрохимические измерения

pH и электропроводность сред, содержание тех или иных ионов в растворах, насыщенность воды кислородом – важнейшие технологические параметры, поддержание которых на должном уровне обеспечивает высокое качество готовой продукции и безопасность процесса. Компания МЕТТЛЕР ТОЛЕДО предлагает простые и современные приборы, сочетающие в себе новейшие достижения и технологии.



Новые приборы SevenCompact

Термический анализ



Термический анализ широко используется для исследования свойств разнообразных материалов. С помощью таких методов, как ДСК, ТГА, ТМА и ДМА можно по образцу весом всего несколько миллиграммов получить такие характеристики материалов, как температуры фазовых переходов и их энтальпии, чистота, темплоемкость, состав материала и другие свойства. Совмещение ТГА с ИК-Фурье и/или масс-спектрометрией позволит достоверно определять химический состав исследуемых материалов. Уникальная разработка фирмы МЕТТЛЕР ТОЛЕДО – высокоскоростной нанокалориметр Flash DSC – позволяет проводить исследования при сверхвысоких скоростях нагрева и охлаждения (до 2 000 000 K/минуту).

Waters

THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™

*Компания **Waters** – является одной из лидирующих компаний в мире среди производителей инновационного лабораторного оборудования в области аналитической и препаративной сверхкритической флюидной хроматографии (СКФХ), а также оборудования для процессов СКФ-экстракции, получения и дизайна микро- и наноформ веществ, проведения реакций в сверхкритических средах.*

СОБСТВЕННАЯ НАУЧНАЯ, ИНЖЕНЕРНАЯ И ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ БАЗЫ ДЛЯ ВЫПУСКА ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНОГО ИННОВАЦИОННОГО ОБОРУДОВАНИЯ

АНАЛИТИЧЕСКИЕ СКФ ХРОМАТОГРАФЫ

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ПРЕПАРАТИВНЫЕ ХРОМАТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

СКФ ХРОМАТОГРАФЫ С МАСС-ДЕТЕКТОРАМИ

ЛАБОРАТОРНЫЕ СИСТЕМЫ ЭКСТРАКЦИИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ CO_2

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДНЫЕ СИСТЕМЫ МИКРОНИЗАЦИИ ЧАСТИЦ (SAS, RESS)

СИСТЕМЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СРЕДАХ

УЗЛЫ И КОМПОНЕНТЫ СИСТЕМ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

ПОСТАВЩИК ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ГИГАНТОВ ФАРМАЦЕВТИКИ (MERCK, PFIZER, JOHNSON&JOHNSON)

С 2005 Г. – СКФ ОБОРУДОВАНИЕ В РОССИИ И СНГ



ШАГ®

Эксклюзивный дистрибьютор сверхкритического оборудования Waters в России и странах СНГ

119002, Москва,
Карманицкий пер., 9
Арбат Бизнес Центр, офис 501А
Тел.: (495) 956-1309
Факс: (495) 956-1310
www.schag.ru
www.thar.ru

Thar Process

*Компания **Thar Process, Inc.**, США – признанный мировой лидер в разработке технологий и производстве оборудования, в которых реализуются преимущества сверхкритических сред (диоксид углерода CO_2, вода H_2O, пропан C_3H_8 и другое).*

Сегодня Thar Process, Inc. имеет собственную научную, инженерную и производственную базы для выпуска высокотехнологичного инновационного оборудования.



ИНДИВИДУАЛЬНОЕ ПРОЕКТИРОВАНИЕ СИСТЕМ В СООТВЕТСТВИИ С ТРЕБОВАНИЯМИ ЗАКАЗЧИКА

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕГЛАМЕНТА

РАЦИОНАЛЬНЫЙ ДИЗАЙН И ФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬ

СОБСТВЕННАЯ РАЗРАБОТКА И СБОРКА НАСОСОВ ИСХОДЯ ИЗ СПЕЦИФИКАЦИИ ЗАКАЗЧИКА

ВСЕ КОМПОНЕНТЫ, РАБОТАЮЩИЕ ПРИ КРИТИЧЕСКОМ ДАВЛЕНИИ, СТАНДАРТИЗОВАНЫ ПО ASME

ВОЗМОЖНОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА СИСТЕМЫ В СООТВЕТСТВИИ СО СТАНДАРТАМИ GMP

ГОРЯЧАЯ ЛИНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО ОБСЛУЖИВАНИЯ ПО ТЕЛЕФОНУ, ФАКСУ И ЭЛЕКТРОННОЙ ПОЧТЕ

УДАЛЁННЫЙ ДОСТУП К УПРАВЛЕНИЮ И ДИАГНОСТИКЕ

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ МОНТАЖ И АППРОБАЦИЯ ОБОРУДОВАНИЯ ПЕРЕД ОТПРАВКОЙ ЗАКАЗЧИКУ

ОБУЧЕНИЕ КЛИЕНТОВ ОСНОВНЫМ ПРОЦЕДУРАМ УПРАВЛЕНИЯ И ПОДДЕРЖКИ ОБОРУДОВАНИЯ

119002, Москва,
Карманицкий пер., 9
Арбат бизнес Центр, офис 501А
Тел.: (495) 956-1309
Факс: (495) 956-1310
www.schag.ru
www.thar.ru

Эксклюзивный дистрибьютор Thar Process, Inc. в России и странах СНГ

ШАГ®



AVANCE™ III NanoBay

Новый Avance™ III NanoBay – наиболее высокоинтегрированный прибор из когда-либо созданных. Инновационный дизайн консоли NanoBay позволяет реализовать эффективную архитектуру ЯМР-спектрометров Bruker Avance™ III в исключительно компактном корпусе. Эта система обеспечивает высокую производительность, информативность и достоверность ЯМР-анализа малых молекул в научных исследованиях, фармацевтике, химической промышленности, медицинской диагностике, контроле продуктов питания, и других областях.

- Ультракомпактный, современный спектрометр ЯМР высокого уровня
- 300 и 400 МГц
- Современная технология магнитов Ascend™
- Размещение в небольших лабораториях
- ПО TopSpin™ с интуитивным управлением
- Зарекомендовавшая себя технология Avance™ III
- ЯМР для широкого круга исследований

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ	5-16
СЕКЦИЯ 1 Фундаментальные основы оптимальных технологий кристаллических материалов	17-91
СЕКЦИЯ 2 Функциональные и конструкционные материалы	92-214
СЕКЦИЯ 3 Материалы для медицины	215-267
СЕКЦИЯ 4 Международный симпозиум. «Конформационно подвижные биоактивные соединения: Синтез, псевдополиморфизм и фотофизические свойства».	268-281
АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	282-291

VII Международная научная конференция
«Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения»

(Тезисы докладов)

Подготовлено к изданию в редакционно-издательском секторе ИХР РАН

Организационный комитет конференции благодарит за финансовую поддержку:

Российский фонд фундаментальных исследований
(гранты РФФИ № 12-03-06042-г и № 12-03-06819-моб-г)
Отделение химии наук о материалах РАН

ISBN 978-5-85229-437-1

Подписано в печать 16.08.2012. Формат 60x84 1/8.
Печать плоская. Печ. л. 37,25. Усл. печ. л. 34,6. Уч.-изд. л. 37,7.
Заказ № 176т. Тираж 250 экз.

Изд. лицензия ЛР № 010221 от 03.04.1997

Отпечатано в ОАО «Издательство «Иваново»
153012, г. Иваново, ул. Советская, 49. Тел.: 32-67-91, 32-47-43.
E-mail: riaivan37@mail.ru, www.ivanovo.ucoz.com

Конференция и школа проводятся при поддержке:













