

Российская академия наук  
Научный совет по химической технологии  
Институт химии растворов РАН  
Федеральное агентство по образованию  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
Ивановский государственный химико-технологический университет  
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева

**VI Международная научная конференция**

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ.  
САМООРГАНИЗАЦИЯ ПРИ ФАЗООБРАЗОВАНИИ**



Иваново, Россия  
21-24 сентября 2010 г.

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ**

## СОСТАВ ОРГКОМИТЕТА

### *Председатель оргкомитета*

**И.В. Мелихов**, член-корр. РАН, (МГУ, Москва)

### *Сопредседатель*

**А.Г. Захаров**, проф., (ИХР РАН, Иваново)

### *Ученый секретарь*

**О.В. Алексеева**, к.х.н., (ИХР РАН, Иваново)

**М.И. Алымов**, член-корр. РАН, (ИМЕТ РАН, Москва)

**Е.П. Агеев**, проф., (МГУ, Москва)

**Х.С. Багдасаров**, член-корр. РАН, (ИКАН РАН, Москва)

**В.Ф. Балакирев**, член-корр. РАН, (Имет УрО РАН, Екатеринбург)

**С.М. Баринов**, член-корр. РАН, (ИМЕТ РАН, Москва)

**С.О. Бачурин**, член-корр. РАН, (ИФАВ РАН, Черноголовка)

**С.С. Бердоносов**, д.х.н., (МГУ, Москва)

**В.Н. Блиничев**, проф., (ИГХТУ, Иваново)

**В.Е. Божевольнов**, к.х.н., (МГУ, Москва)

**Л.Б. Бойнович**, член-корр. РАН, (ИФХЭ РАН, Москва)

**В.В. Болдырев**, академик РАН, (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск)

**А.Л. Бучаченко**, академик РАН, (ИПХФ РАН, Москва)

**Е.А. Гудилин**, член-корр. РАН, (МГУ, Москва)

**В.В. Гусаров**, член-корр. РАН, (ИХС РАН, С.-Петербург)

**А.М. Егоров**, академик РАН, (МГУ, Москва)

**Н.С. Зефирова**, академик РАН, (МГУ, Москва)

**В.М. Иевлев**, академик РАН, (ГТУ, Воронеж)

**М.Г. Киселев**, д.х.н., (ИХР РАН, Иваново)

**О.И. Койфман**, член-корр. РАН, (ИГХТУ, Иваново)

**А.М. Колкер**, проф., (ИХР РАН, Иваново)

**Н.Н. Кулов**, проф., (ИОНХ РАН, Москва)

**В.В. Лунин**, академик РАН, (МГУ, Москва)

**Н.Б. Михеев**, проф., (ИФХЭ РАН, Москва)

**А.Г. Мержанов**, академик РАН, (ИСМАН РАН, Черноголовка)

**Г.Л. Перлович**, д.х.н., (ИХР РАН, Иваново)

**Л.Н. Рашкович**, проф., (МГУ, Москва)

**А.К. Ребров**, академик РАН, (ИТ СО РАН, Новосибирск)

**П.Д. Саркисов**, академик РАН, (РХТУ, Москва)

**Е.С. Сливченко**, к.т.н., (ИГХТУ, Иваново)

**К.А. Солнцев**, академик РАН, (ИМЕТ РАН, Москва)

**И.Г. Тананаев**, член-корр. РАН, (ИФХЭ РАН, Москва)

**Ю.Д. Третьяков**, академик РАН, (МГУ, Москва)

**Е.М. Трещалина**, д.м.н., (ГУ РОНЦ, Москва)

**Н.В. Усольцева**, д.х.н., (ИВГУ, Иваново)

**П.П. Федоров**, проф., (ИОФ РАН, Москва)

**А.И. Холькин**, член-корр. РАН, (ИОНХ РАН, Москва)

**Ю.В. Цветков**, академик РАН, (ИМЕТ РАН, Москва)

**А.Ю. Цивадзе**, академик РАН, (ИФХЭ РАН, Москва)

**А.М. Чекмарев**, член-корр. РАН, (РХТУ, Москва)

**М.Ф. Чурбанов**, академик РАН, (ИХВВ РАН, Н. Новгород)

**В.А. Шарнин**, д.х.н., (ИГХТУ, Иваново)

**В.Я. Шевченко**, академик РАН, (ИХС РАН, С.-Петербург)

**А.Б. Ярославцев**, член-корр. РАН, (ИОНХ РАН, Москва)

### Локальный оргкомитет:

**О.В. Елисеева**, к.х.н., (ИХР РАН, Иваново)

**Л.С. Ефремова**, к.х.н., (ИХР РАН, Иваново)

**Н.Е. Кочкина**, к.т.н., (ИХР РАН, Иваново)

**А.В. Носков**, к.х.н., (ИХР РАН, Иваново)

**Ю.П. Пуховский**, к.х.н., (ИХР РАН, Иваново)

**А.Н. Родионова** (ИХР РАН, Иваново)

**В.В. Рябова** (ИХР РАН, Иваново)

**Т.Н. Соколова**, к.х.н., (ИХР РАН, Иваново)

**И.В. Шиханова**, к.х.н., (ИХР РАН, Иваново)

Российская академия наук  
Научный совет по химической технологии  
Институт химии растворов РАН  
Федеральное агентство по образованию  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
Ивановский государственный химико-технологический университет  
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева



**ВСЕРОССИЙСКАЯ ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ  
ПО КИНЕТИКЕ И МЕХАНИЗМУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

21-24 сентября 2010 г.  
г. Иваново

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ**

## **ВОЗМОЖНОСТИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ**

*Агафонов А.В., Захаров А.Г.*

Институт химии растворов РАН, г. Иваново, ул. Академическая, д.1  
E-mail:ava@isc-ras.ru

Представлены результаты применения золь-гель технологии для получения ряда функциональных наноматериалов. Среди них мезопористые оксидные структуры, сегнетоэлектрики, фотоактивные материалы, гибридные неорганно-органические материалы, стабилизированные в органической матрице наночастицы металлов и оксидов металлов.

Продемонстрирован ряд функциональных характеристик полученных наноматериалов и покрытий, таких как: каталитическая активность в реакции конверсии метанола; фотокаталитическая активность в реакции разложения органических красителей и фотовольтаическая активность; эффективность в качестве наполнителей электрореологических жидкостей; супергидрофобность покрытий; селективная фотоабсорбция; антиоксидантная активность в процессах свободнорадикального окисления.

Работа выполнена при поддержке программы президиума РАН №21; грантов РФФИ 09-03-97553 р\_центр\_а; 09-03-12219-офи\_м

## **VALUING SOLID STATE RESEARCH IN THE DEVELOPMENT OF MEDICINES**

*Jouko Yliruusi*

Division of Pharmaceutical Technology, University of Helsinki, Finland  
jouko.yliruusi@helsinki.fi

Development of a new drug product requires today about one billion euros, and time from the first discovery and patent applications to a commercial product takes about 10 – 12 years. It is widely believed that it is just drug discovery that is important in getting new drug products for customers. But original drug discovery is just one link in a long path from molecules to final drug products.

After the original discovery of drug molecule and understanding of its pharmacological action there is still lot to be done before a new drug product has been obtained.

In the first stage it is important to study all potential polymorphic forms of the active substance, since practically all drug molecules can exist in various polymorphic forms. Many physical properties of those forms, as water solubility and thereafter biological behavior, may differ from each other dramatically.

A common problem today is the continuously decreasing water solubility of new drug molecules. There are few alternative solutions to overcome this is problem, as for example to use amorphous forms, use various polymorphic forms, develop co-crystals, and use nano-crystalline structures, which have higher solubility than the original molecule.

At the formulation stage it is necessary to select right physical forms of the active drug substance, select proper processes and determine acceptable process conditions, study suitability of various packages, and finally show the long term stability of the product.

Drug manufacturing has been typical batch-processing, where manufacturing chain

consist of various successive unit operations. Naturally today instrumentation and automation are essential part of drug manufacture, although there is still lot to do. Continuous process monitoring is developing towards real time process control, which when based on spectroscopic data actually is approaching molecular level understanding of the unit operations.

In the cases where we cannot directly measure what happens in our system, it is still possible to get understanding from the process through simulation modeling. Some promising methods have been demonstrated in general in powder technology and more specifically for example in tablet compression.

The idea in an advanced drug product development should be that finally we understand at the molecular level what happens in the drug systems. This means for example understanding of drug-excipient interactions, crystal formation, and agglomeration, mixing of granules, tablet bond formation, and finally product behavior in human body.

Molecular based pharmaceutical technology - is a step we are taking, but it is so demanding that, we will need help of the best specialists in various research fields from physics, chemistry, engineering scientists, nanotechnology, surface sciences, biology, and mathematics.

Pharmaceutical dosage form design is still, however, highly applied science, but it is already today a field where all sciences can meet each other.

## КИНЕТИКА САМООРГАНИЗАЦИИ НАНОДОМЕННЫХ СТРУКТУР В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

*<sup>1</sup>Богорощ А.Т., <sup>1</sup>Воронов С.А., <sup>2</sup>Мелихов И.В.*

<sup>1</sup>Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Киев, проспект Победы,37; E-mail: [fonfftu@kpi.ua](mailto:fonfftu@kpi.ua);

<sup>2</sup>Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова, Москва, Воробьевы горы, химический факультет, кафедра радиохимии, E-mail: [melikhov@radio.chem.msu.ru](mailto:melikhov@radio.chem.msu.ru)

Проведены исследования сегнетоэлектриков и других новых функциональных материалов с целью управления локальными свойствами. Понимание механизмов электрических и механических взаимодействий в наноразмерных объектах, описание их свойств и структур раскрывает широкое их применение в нанoeлектронике и других областях.

Новые материалы, имеющие полярно-активные свойства (пьезоэлектрические, пироэлектрические, нелинейно-оптические и др.), является основными моно-и поликристаллическими материалами современной сенсорики, микроэлектромеханики, функциональной оптики и нанoeлектроники. Обычно эти материалы применяются в виде тонких пленок на кремниевых подложках, имеющих особые полярные и диэлектрические свойства, которые привлекают исследователей процессов реверсирования электрической поляризации в наноразмерных областях (нанодоменах), происходящих при воздействии внешнего поля.

Поисковые исследования моно- и поликристаллических пленок проведены с помощью игл зонда сканирующего микроскопа, а также дискового электрода, на которые подавали различное электрическое напряжение. При этом в локальных точках образования доменов выявлены источники акустической эмиссии, связанные с появлением механических дефектов в точках скопления локальных напряжений, которые появляются в процессе выращивания (кристаллизации) моно-и гетерослоев.

Дальнейшая серия опытов проводилась на конкретных гетероструктурах, применяемых для создания микроприборов (сенсоров, датчиков, детекторов и др.).

В работе рассматриваются результаты исследования кинетики самоорганизации нанодоменных структур в сегнетоэлектриках, что позволяет разрабатывать рекомендации для образования доменных структур и управления локальными полярными свойствами сегнетоэлектрических и других новых материалов.

Особое внимание уделено выделению из общих шумов акустической эмиссии, связанной с изменениями кристаллической структуры и вольт-амперных характеристик пленочных гетероструктур, что актуально и важно не только для прикладной физики твердого тела, но и производства и эксплуатации микроэлектронной техники.

В результате изучена кинетика образования сегнетоэлектрических нанодоменных структур от воздействия эксплуатационной вибрации (ударов), вызывающих проявление неоднородного электрического поля. Построены математические модели для выявления локальной точки полярного отклика акустической эмиссии. Такие модели необходимы для развития термодинамической теории образования нанодоменной структуры от действия неоднородного электрического поля, прогнозирования в сегнетоэлектриках поля дефектов и реверсирования поляризации в наноразмерных областях гетероструктур от вибрации или ударов.

## **МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ СОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ГЛИЦИНА И ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ**

*Туманов И.А., Ачкасов А.Ф., Болдырев В.В., Болдырева Е.В.*

НОЦ «МДЭБТ», НГУ, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
г. Новосибирск, [i.tumanov.ssc@mail.ru](mailto:i.tumanov.ssc@mail.ru)

В последнее время в различных областях все более актуальным становится получение смешанных кристаллов (или сокристаллов) различных соединений. Синтез со-кристаллов возможен путем совместной кристаллизации из раствора либо через совместную механическую обработку компонентов. Наибольший интерес вызывают именно механохимические пути синтеза — истирание в ступке, измельчение в мельнице, иные способы механического воздействия на реакционную смесь. Несмотря на популярность механохимических методов проведения реакции, механизмы, протекающие в реакционной смеси во время взаимодействия, чаще всего не изучены до конца. Чаще всего остается неизвестным наличие в реакции промежуточных соединений, возникают трудности с количественными оценками энергий механического воздействия, неясна роль процессов релаксации в твердом теле в процессе нагрузки и т.д.

Изучать промежуточные соединения при проведении реакции в мельнице или ступке затруднительно, так как механическая обработка в них не поддается контролю, что вынуждает использовать специальные механические устройства. Установка, созданная нашей группой, действует на вещество серией одинаковых механических импульсов, что позволяет контролировать механическую обработку вещества и оценивать энергию воздействия, изменять частоту импульсов, прервать обработку в любой момент времени и проанализировать продукты реакции.

Чтобы продемонстрировать возможности этой установки для изучения реакций с промежуточными продуктами, нами в качестве объекта исследований была взята

система «глицин — щавелевая кислота двуводная». В этой системе ранее наблюдалось образование нескольких продуктов в результате совместной механической обработки в мельнице. В данной работе нам удалось зарегистрировать образование промежуточного продукта механохимического синтеза со-кристаллов глицин-оксалата и сделать некоторые заключения о кинетике процесса.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 08-03-00143, 08-03-12130), программ Президиума РАН (проект 27.44), Отделения ХНМ РАН (проект 5.6.4), Интеграционного проекта СО РАН 109.

1. E.V. Boldyreva, N.E. Shikina, Yu.A. Chesalov, A.P. Fedotov, T.N. Drebuschak, V.V. Boldyrev // Abstracts Intern. Confer. Mechanochem. Mechan. Alloying, INCOME-2008, Jamshedpur, India, December 1-4, 2008, p. 56.
2. I.A. Tumanov, A.F. Achkasov, V.V. Boldyrev, E.V. Boldyreva // Workbook 11th Intern. Confer. Pharm. Appl. Phys. Chem. (PhandTA-11), Innsbruck, Austria, February 7-10, 2010, p. 25.

## СТРУКТУРНЫЙ ПОЛИМОРФИЗМ И САМООРГАНИЗАЦИЯ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ НИТРИДОВ В РЕЖИМЕ СВС

*Боровинская И.П., Мержанов А.Г.*

Учреждение Российской академии наук Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия,  
inna@ism.ac.ru

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), основанный на процессах горения, по своей природе близок к экстремальным процессам (температура горения – 1500-4000 К, скорость распространения волны горения  $\geq 0.5-20$  см/с, скорость нагрева вещества –  $10^3-10^6$  К/с, скорость остывания – быстрая закалка, выдержка при температуре) и обеспечивает условия получения веществ в разных состояниях: аморфных, метастабильных, твердых растворов, расплавов и др.

При этом структуры синтезируемых соединений в процессе горения и при остывании могут претерпевать различные превращения, обусловленные как условиями синтеза, так и условиями остывания.

В докладе будут представлены результаты экспериментальных исследований механизма формирования кристаллов продуктов горения при синтезе нитридов кремния, алюминия и сиалонов. Будет рассмотрено влияние условий проведения процесса (высокие, до 100 МПа давления газообразного азота, горение в условиях конденсационного СВС, кристаллизация из расплавов) на структуро- и фазообразование продуктов горения в системах кремний-азот, алюминий-азот, в сложных шихтовых составах при синтезе сиалонов.

Обсуждается возможный механизм образования «скелетных» и «антискелетных» кристаллитов, дендритных образований, метастабильных фаз, различных модификаций ( $\alpha$  и  $\beta$ -нитрид кремния), наночастиц. Даны представления о возможном механизме формирования структуры нитридов кремния, алюминия и сиалонов при использовании добавок, способствующих образованию газообразных промежуточных продуктов. Приводятся некоторые характеристики продуктов горения, полученные различными методами химического и рентгенофазового анализа, а также морфологические исследования и энергодисперсный анализ с использованием электронных сканирующих микроскопов.

## **ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ И ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ**

*Альмяшева О.В. \*, Гусаров В.В. \*\**

\* Институт высокомолекулярных соединений РАН,  
Санкт-Петербург, Россия, 190004, Большой пр. ВО, д.31

\*\* Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия, 190013, Московский пр., д. 26  
Victor.V.Gusarov@gmail.com

Размеры параметров критических зародышей находятся, как правило, в том же диапазоне значений, что и параметры объектов, классифицируемых как наночастицы. В связи с этим, процессы образования наночастиц, как химических объектов, могут быть подразделены на процессы образования макромолекул и кластеров с размерами, меньшими размеров критического зародыша конденсированной фазы вещества того же состава, и на процессы формирования наночастиц, которые по своим размерным параметрам представляют собой устойчивые телесные области новой фазы.

Последний тип процессов можно рассматривать в рамках теории зародышеобразования и роста частиц. Важной информацией, получаемой при этом, являются данные о морфологии, особенностях строения наночастиц и о характере распределения частиц по размерным параметрам.

В работе представлены физико-химические модели образования наноситков, однородных и гетерогенных зародышей, формирующихся в средах с наноразмерными пространственными ограничениями. Показан принципиально иной характер формирования критического зародыша наноситка по сравнению с критическими зародышами компактных кристаллических тел и предложены подходы к его описанию. На основании анализа процессов фазообразования в средах с наноразмерными пространственными ограничениями предложены подходы к стабилизации аморфного состояния вещества.

Приводятся данные экспериментальных исследований, позволяющие рассматривать предложенные модели, как имеющие прогностический характер. Показаны возможности создания новых перспективных материалов на основе полученных наночастиц и нанокompозитов.

## **САМООРГАНИЗАЦИЯ В ПРОЦЕССАХ ОРИЕНТИРОВАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ НАНОСТРУКТУР**

*Иевлев В.М.*

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия  
394006, г.Воронеж, Университетская пл., 1  
e-mail: rnileme@mail.ru

На примерах ориентированной кристаллизации тонких пленок в процессах вакуумной конденсации, оксидирования и нитридации, твердофазного взаимодействия рассматриваются общие закономерности структурной и субструктурной самоорганизации, приводящей к образованию наноструктур.

1. Основное кристаллогеометрическое условие формирования компактных ориентированных наноструктур – реализация на межфазной границе (МГ) сопряжения



плоскостями неодинаковой симметрии; прогноз сопряжения базируется на ориентационной зависимости энергии МГ и ее немонотонном характере, отражающем существование специальных МГ.

2. В вакуумных и газофазных процессах нанокристаллическая структура пленок формируется в результате дискретного зарождения конденсируемых фаз в двух и более эквивалентных ориентационных соотношениях по отношению к кристаллографической плоскости кристалла-подложки (многоориентационная гетероэпитаксия). Плотность центров зарождения и, соответственно, субструктура контролируются кинетикой процесса.

3. В ионноплазменных процессах в условиях одноориентационной гетероэпитаксии для пленок сложных оксидов (например,  $\text{LiNbO}_3$ , фосфаты кальция) характерна нанокристаллическая (мозаичная) субструктура эпитаксиальных пленок, образование которой связано с сильным отклонением на стадии зарождения от стехиометрического состава конечной фазы. Свойственная керамическим пленкам устойчивость такой субструктуры объясняется «сбросом» в межзеренные границы элементов избыточного состава.

4. В процессах оксидирования металлов, твердофазных процессах (например, образование силицидов металлов на монокристаллическом кремнии) природа ориентированных наноструктур та же, но ориентационные соотношения между новой фазой и матричной определяются оптимальным пространственным сопряжением (многоориентационная эндотаксия).

Работа выполнена в рамках проекта ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (госконтракт №02.740.11.0126) и поддержана грантом Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (№НШ-4828.2010.3).

## **МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ И ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ: СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ**

*Каманина Н.В., Шурно Н.А., Зубцова Ю.А., Серов С.В., Васильев П.Я.*

Научно-производственная корпорация «Государственный оптический институт им.С.И.Вавилова», Биржевая линия, д.12, Санкт-Петербург, 199034, Россия

e-mail: [nvkamanina@mail.ru](mailto:nvkamanina@mail.ru)

Известно, что при реализации большинства оптоэлектронных технологий в качестве матричной среды в тонкопленочных электрооптических модуляторах света используются нематические жидкие кристаллы. Нематики достаточно дешевы, легко управляемы, выдерживают существенные внешние механические и световые нагрузки, кроме того, спектральный и динамический режимы их работы могут быть легко оптимизированы при сенсбилизации различными фоточувствительными добавками, например, красителями, фуллеренами или нанотрубками [1-4]. Структурирование нематиков нанообъектами вызывает изменение параметра порядка, температуры фазового перехода, изменение фотопроводниковых и фоторефрактивных свойств.

В настоящей работе продолжено изучение процессов фоторефракции в нематических жидких кристаллов из класса цианобифенилов при введении в последние фуллеренсодержащих донорно-акцепторных комплексов на основе электрооптических молекул из класса пиридинов, полианилинов и полиимидов. Введение именно

производных фуллеренов, а не чистых углеродных структур, препятствует процессам агрегации и выпадению сенсibiliзирующих добавок в осадок, что позволяет синтезировать однородные системы с возможностью записи на них амплитудно-фазовых голограмм. Для экспериментов по фоторефракции был использован импульсный неодимовый лазер с преобразованием во вторую гармонику; запись решетки велась в режиме дифракции Рамана-Ната на пространственных частотах 90-150 мм<sup>-1</sup>. Рассчитанное из величин дифракционной эффективности светоиндуцированное изменение показателя преломления в наносенсибилизированных нематических композитах на порядок и более превышает термическую составляющую показателя преломления и в несколько раз больше аналогичной величины при сенсibiliзации нематиков красителями. Результаты могут найти применение в системах более плотной записи информации в телевизионной и в лазерной технике.

1. M.Schadt // Liq. Cryst. 1993. V.14. P. 73-104.
2. L. J. Vicari // Appl. Phys. 1997. V.81. P. 6612–6615.
3. N.V. Kamanina // J. Optics A: Pure and Applied Optics 2002. V. 4. P. 571–574.
4. N.V. Kamanina, A.H. Reshak, P.Ya. Vasilyev, A.I. Vangonen, V.I. Studeonov, Yu.E. Usanov, J. Ebothe, E. Gondek, W. Wojcik, A. Danel //Physica E 2009. V.41. P.391-394.

## МАСШТАБНЫЕ АСПЕКТЫ ЭНЕРГОЭНТРОПИЙНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ КИНЕТИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

*Колесников А.А., Зарембо В.И.*

Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), Московский пр., 26, СПб, Россия, 190013,  
E-mail: [wisekaa@bk.ru](mailto:wisekaa@bk.ru)

На предыдущем форуме (2008 г.) мы рассказывали о фоновой акустической регуляции самоорганизации физических и химических процессов как внешней синхронизации автоколебательных паттернов открытых эволюционирующих систем посылкой регулярной последовательности ультраслабых тензоимпульсов, отвечающей тонким механизмам самоорганизации динамических кластеров, пространственно-временная когерентность которых нарушается стохастическим действием источников Ланжевена. Проблема сопоставимости энергии сигнала регуляции с энергией процессов может представляться актуальной в распределённых системах, где каналы передачи регулятивной функции пролегают непосредственно в среде внешнего воздействия. В качестве таковых рассмотрим открытые физические и химические системы, в которых протекают гомо- и гетерогенные реакции, происходят фазовые превращения различного рода, что сопровождается интенсивной диссипацией энергии и производством энтропии. Для каналов управления это проявляется как мультимодальный шум широкого спектра цветности и высокого уровня мощности. Даже «равновесный» теплообмен при нормальных условиях – как показывают числовые расчёты для чистых металлов и неорганических соединений – даёт столь высокую среднемодовую объёмную плотность колебательной энергии молекул, что она на 15 порядков выше давления тензоимпульсов в экспериментально наблюдаемых эффектах тонкой регуляции гетерогенных процессов. Разумная попытка уйти от необоснованных среднемодовых оценок к низкочастотным интервальным даёт диаметрально противоположный результат: давление сигнальной волны столь же многократно превосходит периферийные (для низкочастотной области энергетической функции распределения) плотности энергии. Но, как показывают любые модельные решения, такое и даже существенно более деликатное возмущение хода

естественной самоорганизации процесса приводит к его катастрофическому разрушению с непредсказуемыми последствиями. И только привлечение иного масштаба системной – кластерной – организации молекул позволяет обнаружить количественный энергетический паритет в характеристическом колебательно-вращательном частотном диапазоне для надмолекулярных структур конденсированных сред и сигналов регуляции протекающих там физико-химических процессов. Этот вывод имеет и самодостаточную ценность в анализе спонтанных процессов: с привлечением энергоэнтропийных расчётов на кластерном уровне организации эволюционирующих систем можно доказать, что укрупнение кинетических паттернов понижает их коллективную чувствительность к разрушительному действию стохастического шума. Такая тенденция особенно заметна в анализе устойчивости малоразмерных диссипативных структур, стабильности и пространственной однородности параметров связанных с ними процессов. Отсюда следует, что ставшее уже традиционным пренебрежение экстенсивными оценками энергоёмких параметров в математическом описании систем нарушает адекватность уравнений и в итоге приводит к потерям весьма ценной информации, которую может дать теоретический анализ реальных процессов в реальных средах. Удельные величины (помимо семантически ложных или пустых, как, например, «энтропия в расчёте на одну молекулу») маскируют размерные эффекты, которые в окрестностях критических конфигуративных точек могут стать определяющими.

## **ВАРИАБЕЛЬНОСТЬ И САМООРГАНИЗАЦИЯ ВЕЩЕСТВА В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

*Мелихов И.В., Божевольнов В.Е.*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия, 119992, Ленинские горы, д.1, стр. 3, ГСП-2,  
[melikhov@radio.chem.msu.ru](mailto:melikhov@radio.chem.msu.ru)

В последние годы усилилась тенденция к описанию кристаллизации на молекулярном уровне детализации. Исследователи стремятся отойти от рассмотрения кристаллизации как результата зарождения, роста и агрегирования макроскопических тел и перейти к описанию состояния атомов в объеме молекулярных кластеров и на поверхности кристаллов. Они быстро накапливают экспериментальную информацию о зарождении и росте нанокристаллов, используя методы визуализации молекул. Важным результатом экспериментальных исследований является подтверждение того факта, что зарождение и рост кристаллов – переменные процессы. Их переменность заключается в том, что при казалось бы одинаковых условиях времени зарождения и скорости роста соседних кристаллов суспензии (эпитаксиальных слоев) могут различаться на порядки, вследствие чего единственно полной характеристикой кристаллизующегося вещества является функция распределения его кристаллов по состояниям. В результате опытов удалось установить, что переменность процесса кристаллизации обусловлена тем, что зарождение кристаллов является следствием преобладания частоты образования молекулярных кластеров над частотой их распада, и если даже частоты образования и распада флуктуируют слабо, то их разность может быть макроразлична. Рост кристаллов является результатом преобладания скорости адсорбции молекул из среды на его поверхность (прямой процесс) над скоростью десорбции (обратный процесс), причем разность скоростей этих процессов может быть намного меньше, чем сами скорости, также приводя к макроразличности [1,2].

Эксперименты показали, что скорости прямых и обратных процессов соизмеримы в широком интервале условий кристаллизации. Это свидетельствует о распространенности конфигурационного отбора кластеров, являющейся одной из форм самоорганизации вещества. При зарождении кристаллов из многочисленных попыток укрупнить трехмерный кластер путем присоединения новых молекул отбираются те, при которых сила притяжения молекул друг к другу максимальна, а вероятность распада минимальна. При росте кристалла тот же отбор происходит на уровне двумерных кластеров, формирующихся в адсорбционном слое кристалла. В обоих случаях отбор приводит к упорядоченным высокоорганизованным структурам, что можно показать на примере кристаллизации веществ разной природы.

Данные представления позволяют подойти к новым способам управления кинетикой кристаллизации.

1. I.V. Melikhov, V.E. Bozhevolnov. Variability and self-organization in nanosystems. Journal of Nanoparticle Research. 2003, N5, 465.
2. И.В. Мелихов, В.Е. Божевольнов. Вариабельность наносистем. Вестн.Моск.ун-та, Сер.2, Химия, 2009, т. 50, №5, с.297.

## **РОЛЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В АКУСТИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ ОНКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ**

*Николаев А.Л.<sup>1</sup>, Трещалина Е.М.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Химический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>РАМН ГУ Российский онкологический центр им. Н.Н.Блохина  
nic@radio.chem.msu.ru

Определяющей задачей в развитии терапии онкологических заболеваний с применением ультразвука терапевтической интенсивности является выявление факторов, позволяющих повысить эффективность подавления опухолевого роста без увеличения дозовой нагрузки УЗ-облучения и снижающих общую токсичность способа при использовании, например, сочетанного действия ультразвука и традиционных лекарственных препаратов – цитостатиков. Основой предлагаемого нами подхода к решению этой задачи является разработка методологии синтеза кристаллических микровключений непосредственно в опухоли из растворов нетоксических и нелекарственных веществ, введенных в кровоток. Условия кристаллизации в данном случае могут определяться как естественной физико-химической обстановкой в опухолевой ткани, так и возможностью управления ею при системном воздействии на весь организм. Терапевтический эффект при действии ультразвука достигается при этом за счет дополнительного выделения акустической энергии в участках, в которых эти агрегаты локализованы. Это происходит вследствие того, что агрегаты наночастиц, отличаясь по физико-химическим свойствам от биополимеров, в значительной мере меняют отклик системы на ультразвуковое воздействие, увеличивая эффективный коэффициент поглощения биополимером ультразвука. Существенным моментом также является и подбор оптимизированных режимов ультразвукового воздействия.

В результате экспериментальных исследований, проведенных на животных, клеточных и бактериальных культурах и физико-химических системах – фантомах опухолевой ткани, были выявлены закономерности, связывающие физико-химические характеристики кристаллических соносенсибилизаторов (агрегатов наночастиц различного состава) - их природу, дисперсность, габитус - с акустическими эффектами при различных режимах ультразвукового воздействия. При этом показано, что

кристаллические микровключения обеспечивают локализацию и выделение акустической энергии в объеме, размер которого определяется размером агрегата и может быть меньше масштаба длины волны ультразвука. При локализации агрегатов в опухолевой ткани дополнительное выделение энергии приводит к торможению ее роста или гибели.

На модельных системах опробован еще один подход к повышению терапевтического воздействия при использовании ультразвука, заключающийся в реализации направленного транспорта лекарственных веществ (цитостатиков) в опухоль в кристаллических контейнерах, являющихся в условиях сонодинамической терапии также достаточно эффективными соносенсибилизаторами.

## **КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИНАРНЫХ И НАНОЭМУЛЬСИОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ**

*Носов Г.А., Попов Д.А., Казеева Н.И., Булавцев В.В.*

Московская государственная академия тонкой химической технологии  
им. М.В.Ломоносова, Москва, Российская Федерация, 119571, Москва,  
пр. Вернадского д. 86, E-mail: nosovga@mail.ru

Как известно, растворимость веществ сильно зависит от физико-химических свойств, как кристаллизующего вещества, так и растворителя. Однако не всегда удается подобрать эффективный растворитель. В этом случае можно проводить процесс кристаллизации с использованием бинарных растворителей.

В рамках данной работы нами были продолжены теоретические и экспериментальные исследования процесса кристаллизации органических и неорганических веществ с применением бинарных и наноэмульсионных растворителей. При этом был выполнен теоретический анализ ряда вариантов однократной и многостадийной фракционной кристаллизации с использованием бинарных растворителей. Проведенный анализ показал, что эффективность разделения (степень очистки и коэффициент извлечения целевых компонентов) и удельные затраты энергии на процесс разделения существенно зависят от физико-химических свойств и состава бинарных растворителей, а также от температурных режимов стадий растворения исходных веществ, кристаллизации и промывки полученных кристаллических фракций.

Было установлено, что, изменяя состав растворителей, используемых на различных стадиях, можно существенно увеличить выход целевых продуктов, а также достичь более высокой степени разделения по сравнению с обычным процессом перекристаллизации. Так было установлено, что процесс перекристаллизации выгодно производить с отдельной подачей компонентов бинарных растворителей на различные стадии разделения. На стадии растворения исходного вещества выгодно использовать фракции бинарных растворителей, обладающих большей растворяющей способностью по отношению к очищаемому веществу, а на стадию кристаллизации целесообразно подавать фракции бинарных растворителей, обладающие более низкой растворимостью очищаемого вещества. Это с одной стороны, позволяет снизить расход растворителей на стадиях растворения, а с другой стороны повысить выход очищаемого вещества на стадиях кристаллизации за счет высаливающего действия растворителей с низкой растворяющей способностью.

Для повышения эффективности очистки веществ от примесей часто применяют процесс перекристаллизации с промывкой кристаллической фазы. При использовании бинарных растворителей промывку кристаллической фазы выгодно проводить

фракциями бинарных растворителей, обладающих более низкой растворяющей способностью очищаемого вещества.

Были также проведены экспериментальные исследования процесса кристаллизации некоторых веществ с использованием бинарных водно-органических, органических, а также наноэмульсионных растворителей. Последние приготавливали путем смешения органических веществ с водой в определенных пропорциях при добавлении некоторого количества поверхностно активных веществ. Экспериментально было установлено, что эффективность разделения сильно зависит от состава растворителей. Изменяя соотношение компонентов бинарного растворителя, можно обеспечить оптимальные режимы процесса кристаллизации, повысить эффективность разделения, а также увеличить удельную производительность кристаллизационного оборудования.

### **МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ: ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ С ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ**

*Перлович Г.Л.*

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
glp@isc-ras.ru

Анализ баз данных крупнейших фармацевтических компаний за последние десятилетия показал, что существует тенденция, связанная с тем, что соединения с максимальными значениями биологической активности очень плохо растворимы в водных средах. В связи с этим, эффективность препаратов существенно понижается или даже нивелируется. Поэтому разработка научных подходов, позволяющих улучшить растворимость лекарственных соединений, является крайне актуальной задачей. Одним из путей разрешения обозначенной проблемы является структурная модификация соединения «лидера», приводящая к уменьшению энергии кристаллической решетки без нарушения его фармакологических свойств.

В качестве объектов для исследований были выбраны сульфонамиды, использующиеся в качестве лекарственных соединений для лечения определенного вида инфекций, инициируемых грамм-положительными и грамм-отрицательными микроорганизмами. Кроме этого, данные вещества представляют собой уникальный класс соединений, которые могут быть исследованы широким спектром экспериментальных методик.

Были разработаны методики, выращены монокристаллы, проведены рентгеноструктурные эксперименты с полной расшифровкой кристаллических структур. Представлен сравнительный анализ конформационных состояний молекул в кристаллах. Показано, что существует две конформационных молекулярных популяции относительно углов разворота между двумя фенильными фрагментами. Установлено, что интегральная подвижность мостика, связывающего фенильные мотивы, уменьшается с увеличением акцепторной способности соединения к образованию водородных связей в кристалле. Угол разворота между фенильными кольцами для обеих популяций уменьшается с уменьшением плотности упаковки молекул в кристаллах. Проанализированы сетки водородных связей, образующиеся в кристаллах, на основе теории топологических графов. Проведена классификация сеток согласно их пространственной иерархии. Рассчитаны энергии и проанализированы силы водородных связей в пределах каждой группы топологических графов. Получены корреляции между энергиями водородных связей и ван-дер-Ваальсовскими объемами

молекул сульфонамидов. Проведен анализ фрагментарных молекулярных вкладов в упаковочную энергию кристаллов. Выявлено, что доминантными вкладами являются взаимодействия между вторыми фенильными мотивами смежных молекул сульфонамидов. Обнаружена корреляция между доминантными вкладами в упаковочную энергию и температурами плавления изучаемых кристаллов. Изучены процессы сублимации кристаллов методом переноса вещества инертным газом-носителем. Рассчитаны термодинамические характеристики этих процессов. Обнаружена корреляция между энергиям Гиббса сублимации и суммарной акцепторной способностью соединения к образованию водородных связей. Получены корреляционные уравнения, связывающие термодинамические и термofизические характеристики кристаллов с их структурными параметрами. Работа проводилась при поддержке программы президиума Российской Академии наук «Фундаментальные науки медицине», гранта РФФИ № 09-03-00057.

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОДХОДОВ САМООРГАНИЗАЦИИ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ**

*Елисеев А.А., Напольский К.С., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д.*

Факультет наук о материалах, химический факультет, МГУ им. М.В.Ломоносова  
e-mail: [yudt@inorg.chem.msu.ru](mailto:yudt@inorg.chem.msu.ru)

Современное развитие информационных технологий и всеобщие тенденции миниатюризации влекут за собой необходимость разработки методов формирования организованных наноструктур для создания сложных электронных цепей и функциональных компонентов наноустройств. Так, к настоящему моменту характеристический размер отдельных элементов микроэлектронных и микроэлектромеханических систем (~ 30 нм) практически достиг предела разрешения методов оптической литографии, что требует развития новых подходов объединения отдельных нанокристаллов в функциональные сети. Таким образом, разработка методов пространственной организации наносистем является ключевой проблемой на пути к использованию наноматериалов в современных высокотехнологичных и наукоемких отраслях, таких как наноэлектроника, микромашинерия, энергетика, фотоника и т.д.

В докладе рассмотрены различные аспекты формирования пространственно-упорядоченных наноструктур, включая методы направленной самосборки в наносистемах, организации в пространственно-ограниченном объеме, шаблонных методов, методов организации в диссипативных системах. Рассмотрены общие закономерности консервативной и диссипативной самоорганизации, приводящей к образованию пространственно-организованных систем. Показано, что все рассмотренные системы могут быть описаны в рамках единой концепции организации структуры под действием противонаправленных градиентных полей. На основе проведенного анализа предложены подходы, позволяющие контролировать структуру организованных систем благодаря корректному выбору прекурсора и условий осуществления его эволюции с использованием внешних градиентных полей.

На примерах пространственно-упорядоченных систем на основе анодного оксида алюминия, сверхрешеток полупроводниковых нанокристаллов и пленок фотонных кристаллов представлены способы управления процессами самоорганизации для формирования организованных массивов с упорядочением наноструктур на макроуровне. Разработанные способы использованы для формирования

функциональных материалов – сред хранения информации со сверхвысокой плотностью записи, эффективных теплообменников, супергидрофобных покрытий, оптических сред с направленным усилением излучения и фотонных кристаллов с заданными параметрами порядка.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦНТП (ГК 02.740.11.0135, ГК 02.513.11.3485) и РФФИ (№ 09-03-00817).

## НОВОЕ В ПОНИМАНИИ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В РАСТВОРЕ

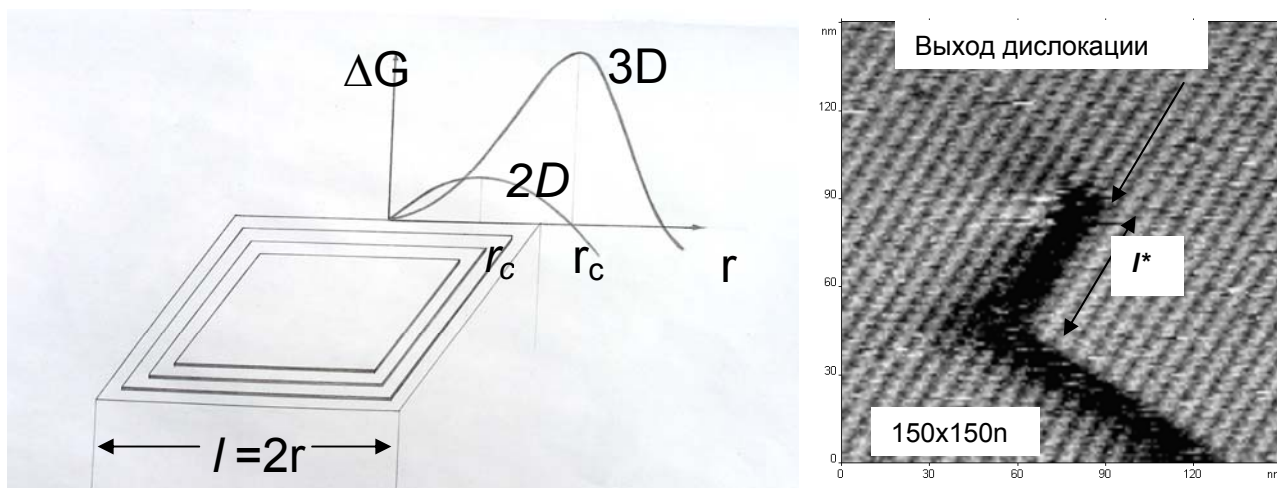
*Рашкович Л.Н., Петрова Е.В.*

Физический факультет Московского государственного университета

e-mail: [rashk@polly.phys.msu.ru](mailto:rashk@polly.phys.msu.ru)

Мы хотим рассказать о проведенных в последние годы методом атомно-силовой микроскопии исследованиях процессов на поверхности растущих кристаллов..

- Реализация закона Гиббса- Томсона. Кристаллизация при малой плотности изломов.
  - Растворение и рост малых частиц: одно-, двух- и трехмерные случаи.
  - Образование дислокационной спирали
  - Зависимость скорости ступени от ее длины
  - Взаимодействие ступени с примесями, захват примесей
- Кинетика роста некоселевских кристаллов.
  - Типы строительных единиц в растворе. Надежность методов их определения:
  - Модель роста ионных кристаллов. Частоты присоединения и отрыва. Проверка модели.



*Иллюстрация растворения и роста при малой плотности изломов.*

Кристалл такого размера должен растворяться, но его поверхностный слой должен расти. Растворение может начаться только с ребер, но это возможно лишь в случае, когда энергия образования изломов сравнима с  $kT$ . Закон Гиббса-Томсона для многих малых кристаллов не работает. Например, скорость роста усов может не зависеть от их диаметра

Образование нового сегмента дислокационной спирали. Грань кристалла лизоцима. Угол между сегментами не размыт. Критическая длина не равна стороне 2D зародыша и варьирует от витка к витку.



1. Рашкович Л.Н., Де Юрео Д.Д., Орм К.А., Чернов А.А. In situ атомно-силовая микроскопия послойного роста кристаллов и ключевые концепции роста. Кристаллография, т. 51, №6, с.1133-1145, 2006
2. Chernov A.A., De Yoreo J.J., Rashkovich L.N. Fluctuations and Gibbs-Tomson law – the simple physics. J. Optoelectronics and Advanced Materials, v. 9, No. 5, pp. 1191-1197, 2007
3. De Yoreo J.J. et al. Rethinking classical crystal growth models through molecular scale insights: consequences of kink-limited kinetics. Crystal Growth & Design, v. 9, No. 12, pp. 5135-5144, 2009

## ЭВОЛЮЦИЯ АНСАМБЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ: КООПЕРАТИВНЫЙ МЕХАНИЗМ РОСТА КРИСТАЛЛОВ

Федоров П.П.

Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН,  
119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38. [ppf@lst.gpi.ru](mailto:ppf@lst.gpi.ru)

При изучении эволюции ансамблей наночастиц наблюдались явления, свидетельствующие о действии неклассического механизма роста кристаллов путем кооперативной консолидации наночастиц с образованием микрокристаллов. Нанопорошки получены в процессах мягкой химии, путем химического осаждения малорастворимых веществ из водных растворов с последующей термообработкой прекурсоров. Для исследований применялись методы сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, рентгеновской дифракции. Размер областей когерентного рассеяния и величин микродеформаций рассчитывали по методике [1].

Термическая обработка прекурсора сопровождается эффектом памяти формы. Образующиеся наночастицы оксидов иттрия или магния [2, 3] кубической сингонии сохраняют неравновесную пластинчатую форму, унаследованную от прекурсора. Обнаружено явление распада пластинок нанометровой толщины при нагревании на совокупность наночастиц с узким распределением по размерам, лишенных механических напряжений. Изотермическая выдержка ансамбля таких сферических наночастиц (размера областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей  $D \sim 10$  nm) оксида иттрия при  $1000$  °C в течение 10 мин привела к скачкообразному увеличению  $D$  на порядок. При этом резко увеличились величин механических напряжений  $\epsilon$ . В течение 35 мин происходила медленная релаксация с уменьшением величин  $\epsilon$  и небольшим (на 30 %) возрастанием  $D$ . Через 1.5 часа наблюдалось повторное возрастание размера частиц до величин 1-1.5 мкм, сопровождающийся появлением огранки.

Аналогичные явления наблюдались при анализе формы и размера частиц нанофторидов. Для фаз  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $M = Ca, Sr$ ;  $R = Er, Nd$ ) наблюдался переход от наночастиц ( $D \sim 60$  nm) к ограненным кубикам размером 1-1.5 мкм при выдержке 10 час при температуре около  $100$  C [4]. На примере фаз  $Ba_4R_3F_{17}$  ( $R = Yb, Bi$ ) методами электронной микроскопии продемонстрирован процесс слипания при комнатной температуре сферических наночастиц ( $D \sim 10$  nm) с образованием монокристаллических сростков неправильной формы, сохраняющих выходы исходных наночастиц на поверхность.

1. Th.H. de Keijser, J.I. Landford, E.J. Mittemeijr, A.V.P. Vogels. *J. Appl. Cryst.*, 1982, **15**, 308.
2. П.П. Федоров, В.В. Воронов, В.К. Иванов, В.А. Конюшкин, С.В. Кузнецов, С.В. Лаврищев, А.Л. Николаев, В.В. Осико, Е.А. Ткаченко. *Российские нанотехнологии*, 2010 (в печати).
3. П.П. Федоров, Е.А. Ткаченко, С.В. Кузнецов, В.В. Воронов, С.В. Лаврищев *Неорганические материалы*, 2007, **43** (5), 574-576.
4. С.В. Кузнецов, В.В. Осико, Е.А. Ткаченко, П.П. Федоров. *Успехи химии*, 2006, **75**(12), 1193-1211.

**ТОПОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОНВЕРСИИ  
КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ГИДРОКСИХЛОРИДОВ ЦИРКОНИЯ В  
ГИДРОКСИДЫ – ПРЕКУРСОРЫ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ  
ТЕХНИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ**

*Чижевская С.В., Чекмарев А.М., Жуков А.В., Сазонов А.Б.,  
Клименко О.М., Давыдов А.В.*

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва,  
Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9, [chekmarv@rctu.ru](mailto:chekmarv@rctu.ru), [chizh@rctu.ru](mailto:chizh@rctu.ru)

Среди целого ряда требований, предъявляемых к порошкам на основе  $ZrO_2$  для технической керамики, в числе первых стоит формирование его микроструктуры на начальных стадиях керамической технологии, т.е. уже при получении химически чистого прекурсора. При осаждении гидроксидов из водных растворов различие в природе и концентрации реагентов, в условиях проведения процесса и другие факторы приводят к невоспроизводимости их состава. При термообработке гидроксидов различия в макро- и микроструктуре передаются получаемым из них диоксидам, что обуславливает многообразие форм перехода  $ZrO_2$  из аморфного состояния в кристаллическое и отрицательно сказывается на свойствах керамики.

Значительные преимущества по сравнению с осаждением из растворов имеет получение гидроксидов гетерофазной конверсией (ГК). Протекающие при обработке твёрдых соединений водными растворами оснований топохимические реакции позволяют получить кристаллоподобные малогидратированные гидроксиды (МГГ) в виде осадков, легко отделяющихся от маточного раствора фильтрованием. Гидроксиды, полученные ГК растворами щелочей, сохраняют длительную устойчивость к старению, а их термообработка приводит к кристаллизации низкотемпературной тетрагональной модификации  $ZrO_2$ .

Наиболее подходящим соединением для получения высокочистых полупродуктов циркония является оксихлорид циркония  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (ОХЦ), поскольку он может быть легко очищен от широкого спектра примесей перекристаллизацией. Истинный состав октагидрата ОХЦ отвечает формуле  $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}] \cdot Cl_8 \cdot 12H_2O$ . В основе структуры ОХЦ лежит тетрамер, атомы циркония в котором связаны двойными оловыми мостиками, а атомы хлора находятся во внешней координационной сфере. Наряду с октагидратом, известны и другие кристаллогидраты ОХЦ, в частности, гекса-, тетра-, тригидрат.

Имеющиеся в литературе сведения по ГК ОХЦ в гидроксид растворами  $NH_3 \cdot H_2O$  ограничиваются лишь патентом П. Шмида (1925 г.). Кинетические закономерности топохимического превращения ОХЦ в гидроксид в этой системе ранее не изучались.

В настоящей работе предпринята попытка на основании изучения кинетических закономерностей ГК твёрдых кристаллогидратов ОХЦ различного происхождения и состава в гидроксиды растворами аммиака в зависимости от концентрации основания, условий контактирования фаз, температуры процесса установить механизм превращения ОХЦ в кристаллоподобный МГГ.

В докладе предполагается обсудить влияние указанных факторов на кинетические закономерности ГК ОХЦ в зависимости от состава кристаллогидрата и морфологических особенностей кристаллов, а также предложенную для описания процесса модель, учитывающую совокупность протекающих процессов (диффузии, растворения и кристаллизации). МГГ, полученные ГК из разных ОХЦ, по составу отвечают так называемой  $\gamma$ -форме ( $ZrO(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ) и устойчивы к старению.

## КАПИЛЛЯРНЫЕ ТЕЧЕНИЯ И САМООРГАНИЗАЦИЯ ПРИ ФАЗООБРАЗОВАНИИ

Амелькин С.В.

Тюменский филиал Института теоретической и прикладной механики  
им. С. А. Христиановича СО РАН, Тюмень, Россия

[amelkinsv@gmail.com](mailto:amelkinsv@gmail.com)

В докладе рассматриваются примеры самоорганизации при фазообразовании, сопряженном с капиллярным течением.

При исследовании кристаллизации газовых гидратов (ГГ) в разбавленных водных растворах ингибиторов обнаружено [1], что кристаллы ГГ растут на стенках реактора в газовой фазе в виде тонкой пленки, состоящей из большого числа «островков» - слабо связанных адгезией с поверхностью реактора зерен микрокристаллов ГГ, и сети капиллярных каналов, по которым мигрирует водный раствор. Распространение по поверхности реактора фронта роста островковой структуры со средней скоростью 1 – 10 мкм/сек и локальной скоростью до 100 мкм/сек происходит в результате капиллярного продвижения мениска смачивающей пленки раствора при выпадении вблизи мениска и адгезии на стенке реактора микрокристаллов ГГ. Наблюдаемый рост пленочной структуры связывается с самоподдерживающейся генерацией вторичных центров кристаллизации при капиллярном течении смачивающей пленки раствора. Показано значение динамики продвижения мениска смачивающей пленки в виде прыжков Хейнса. Представлена простая модель массовой кристаллизации, демонстрирующая переход к развитию режима кристаллизации типа «бегущего фронта горения». Обсуждается возможность проявления данного вида самоорганизации для других процессов образования твердой фазы.

Рассматриваются более сложные примеры взаимосвязи процессов нуклеации, роста кристаллов и течения смачивающих пленок в многофазных средах с реагирующими компонентами. Сформулированы условия проявления и предложены способы практического использования различных форм самоорганизации кристаллизации, сопряженных с развитием капиллярных течений.

Приводятся экспериментальные данные по нуклеационной способности мезопористых (диаметр пор 5 – 100 нм) олеофильных материалов [2], актуальные для протеомики, биомедицинских и нанотехнологических приложений. Предложен механизм высокой нуклеационной способности мезопористых материалов с широким распределением пор по размерам. Показано, что особенности массопереноса при капиллярной пропитке мезопористых материалов с учетом формирования граничного слоя растворителя на поверхности пор приводят к локальному росту пересыщенности раствора в порах. Сделано предположение, что гиперпересыщенность раствора в порах в ряде случаев является основной причиной наблюдаемой нуклеационной активности мезопористых материалов. Обсуждается роль динамики продвижения менисков при капиллярной пропитке мезопористых материалов в нуклеации кристаллов, состоящих из анизотропных молекул.

1. С.В. Амелькин, В.П. Мельников, А.Н. Нестеров. *Коллоид. журн.*, 2000, **62**, 450-455.
2. V.M. Bolanos-Garcia, N.E. Chayen. *Prog. in Biophys. and Mol. Biol.*, 2009, **101**, 3-12.

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ЛЕННАРД-ДЖОНСОВСКОЙ ЖИДКОСТИ

*Байдаков В.Г., Тупеев А.О., Бобров К.С.*

Институт теплофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия, ул. Амундсена 106.

[baidakov@itp.uran.ru](mailto:baidakov@itp.uran.ru)

Методом молекулярной динамики в системах, содержащих от 2048 до 1000188 леннард-джонсовских частиц, рассчитана барическая зависимость частоты нуклеации при температурах  $T^* = k_B T / \varepsilon = 0.4, 0.55, 0.865$ . Для заданных значений температуры и давления регистрировалось от 100 до 300 событий кристаллизации жидкости и определялось время  $\tau$  от момента перевода системы к заданному состоянию до момента кристаллизации. Частота нуклеации находилась по среднему времени ожидания кристаллизации  $\bar{\tau}$  согласно соотношению  $J = (\bar{\tau} V)^{-1}$ , где  $V$  – объем кристаллизующейся жидкости. Исследованный интервал частот нуклеации  $J = 10^{32} - 10^{35} \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$ .

При трех состояниях переохлажденной жидкости частота нуклеации также рассчитана методом среднего времени первого прохождения порогового значения. Через каждые 100 шагов в интегрировании уравнений движения частиц определены распределения кристаллических кластеров по числу содержащихся в них частиц и выделен кластер, содержащий максимальное их количество. В серии 200 – 300 испытаний рассчитано время ожидания появления в системе максимального кристаллика с определенным числом частиц и для кристалликов всех размеров рассчитано среднее время такого события. Зависимость  $\bar{\tau}(n_{\max})$  позволила определить частоту нуклеации, число частиц в критическом кристаллическом зародыше и параметр Зельдовича. Показано хорошее, в пределах погрешности расчета, согласие данных по  $J$  метода определения среднего времени жизни и метода среднего времени первого прохождения.

Результаты компьютерного эксперимента сопоставлены с теорией гомогенной нуклеации. В методе среднего времени жизни метастабильной системы характерный размер критического зародыша получен из теоремы нуклеации по данным о барической зависимости  $J$ . Из условия вещественного равновесия определено давление в критическом кристаллике. Эффективная поверхностная энергия на границе критический кристаллик-расплав рассчитана из условия механического равновесия и данных о давлении в критическом зародыше и его радиусе. Показано, что поверхностная энергия кристаллического зародыша является монотонно возрастающей функцией температуры и определена не только при температурах выше температуры конечной критической точки  $T_k^* = 0.529$ , где прекращается фазовое равновесие макроскопических фаз кристалл-жидкость, но и ниже этой температуры. Оценена величина активационного барьера  $W^*/k_B T = 10.0 - 25.0$ .

Не обнаружено каких-либо особенностей в процессе зарождения кристаллической фазы, которые свидетельствовали бы о близости спинодали переохлажденной жидкости.

Рассмотрена динамика роста кристаллической фазы. Установлено, что при больших переохлаждениях форма зародышей ближе к эллипсоидальной, чем сферической.

## МИКРОКРИСТАЛЛЫ ДИЭЛЕКТРИКОВ С ТРЕХМЕРНЫМИ ДЕФЕКТАМИ

*Бердонос С.С., Бердоносова Д.Г.*

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия, 119991, ГСП-2. Ленинские горы, МГУ, д.1. стр.3

[berd@radio.chem.msu.ru](mailto:berd@radio.chem.msu.ru)

Рост первичных наночастиц из пара или раствора при высоких пересыщениях сопровождается их интенсивной агрегацией. За счет процессов самоорганизации отдельные частицы – агрегаты наночастиц часто выглядят как псевдомонокристаллы. Такие псевдомонокристаллы в своем объеме обычно содержат высокие концентрации различных дефектов. Среди них большое влияние на свойства образующихся полидисперсных препаратов оказывают трехмерные дефекты. Пути формирования трехмерных дефектов различны. К трехмерным дефектам может приводить сток дву- и одномерных дефектов, окклюзия маточной среды, которой сопровождается агрегация первичных наночастиц, и некоторые другие процессы.

Систематические исследования путей формирования трехмерных дефектов в микрочастицах полидисперсных препаратов длительное время ведутся в лаборатории гетерогенных процессов Химического факультета МГУ (зав.лаб. член-корр. РАН профессор И.В. Мелихов) А.В. Севериным и др.

В докладе рассмотрены возможные экспериментальные методы определения функций распределения по размерам трехмерных дефектов в отдельных частицах полидисперсных препаратов диэлектриков. Эти методы основаны на использовании трансмиссионной электронной микроскопии, анализе ЭПР-спектров парамагнитных зондов с молекулами разных размеров, данных позитронной аннигиляционной спектроскопии, анализе изотерм адсорбции-десорбции БЭТ и кривых потери массы при сушке препаратов.

Обсуждены возможные пути практического использования микрокристаллов с трехмерными дефектами: направленное изменение поверхностных свойств микрокристаллов за счет изменения содержимого включений, получение микрокристаллов с протяженными порами, создание трассеров и др.

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ САМООРГАНИЗАЦИИ НАНОДОМЕННЫХ СТРУКТУР В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

*<sup>1</sup>Богорош А.Т., <sup>1</sup>Воронов С.А., <sup>2</sup>Мелихов И.В.*

<sup>1</sup>Национальный технический университет Украины “Киевский политехнический институт», Киев, проспект Победы,37; E-mail: [fonfft@kpi.ua](mailto:fonfft@kpi.ua);

<sup>2</sup>Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова, Москва, Воробьевы горы, химический факультет, кафедра радиохимии, E-mail: [melikhov@radio.chem.msu.ru](mailto:melikhov@radio.chem.msu.ru)

Объектом данного исследования являются локальные полярно-активные свойства бездефектных и дефектных сегнетоматериалов, сегнетоэлектриков-полупроводников, пленок и наноструктур на их основе. Предметом исследования были особенности зарождения и роста нанодоменов, гистерезисные явления, обусловленные реверсированием поляризации в наноразмерных областях сегнетоэлектриков.

Для решения поставленных задач использовались методы математической и теоретической физики: дифференциальный анализ, интегральные превращения, метод функций Грина, теория специальных функций, вариационный метод, метод аппроксимаций Паде, математическое моделирование, методы деконволюции для обработки экспериментальных данных, статистические методы, а также аналитические расчеты локального пьезоэлектрического отклика нанодоменных структур, которые основаны на приближенном методе разделения электромеханической связи *Гантуле-Фелтена* и развитом методе тензорных функций пьезоотклика.

Методика вычислений состояла в последовательном расчете электрического поля без учета нелинейных эффектов, затем поля механических смещений за полем пьезоэлектрических напряжений, используя функцию Грина линейной задачи теории упругости и линейные соотношения для пьезоэлектрических материалов. Далее использовались методики описания процесса зарождения и роста искусственных нанодоменов, основанные на феноменологическом подходе Ландауэра, модифицированном с учетом эффектов экранирования, разных электрических граничных условий и размерных эффектов, а также теории фазовых переходов Ландау-Гинзбурга-Девоншира. Такой подход позволил разработать термодинамическую теорию зарождения нанодоменов в тонких пленках сегнетоэлектриков. При этом из статистической физики использованы для описания полярно-активных свойств с заряженными дефектами сегнетоэлектриков-полупроводников, что позволило выйти за рамки классического подхода Ландау-Халатникова, и вывести систему связанных уравнений, которые описывают пространственно-неоднородное реверсирование поляризации.

В данном исследовании проведены эксперименты с помощью сканирующей пьезоэлектрической силовой микроскопии (СПСМ). Результаты СПСМ свидетельствуют о существенном влиянии размерных и поверхностных эффектов, заряженных дефектов и неоднородных механических напряжений на локальный пьезоэлектрический отклик и процессы реверсирования поляризует сегнетоэлектриков.

Выявлено, что для исследования локального реверсирования поляризации в сегнетоэлектриках необходимо неоднородное электрическое поле, сконцентрированное в наноразмерной области. Доказано, что роль внутренних источников электрического поля исполняют заряженные дефекты вследствие пьезоэффектов в процессе механического воздействия на материал вибрации или ударов.

Модели позволяют в помощь ЭВМ управлять процессом синтеза гетерострукт с заданными механическими и физическими свойствами.

## STUDY OF THE MORPHOLOGY OF TITANIA MICROSPHERES PREPARED BY INTERNAL GELATION PROCESS

*K.T. Pillai<sup>1</sup>, I.C. Pius<sup>1</sup>, R.D. Bhanushali<sup>1</sup>, S.K. Mukerjee<sup>1</sup>, S.K. Aggarwal<sup>1</sup>,  
A.V. Agafonov<sup>2,3</sup>, V.V. Vinogradov<sup>2</sup>, A.V. Vinogradov<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Fuel Chemistry Division, Bhabha Atomic Research Centre, Mumbai 400 085, India

<sup>2</sup>Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Science, Russia

<sup>3</sup>Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Russia

[skaggr2002@rediffmail.com](mailto:skaggr2002@rediffmail.com)

Internal Gelation Process (IGP) is a promising approach to synthesise high-tech ceramic materials in desired size, shape and morphology. A study was undertaken to explore the potential of this route to synthesise porous titania spherical particles using cetyl trimethyl

ammonium bromide (CETAB) and cetrimide as modifiers, in view of its applications as inorganic ion-exchanger, catalyst base etc.

The feed broth was prepared by mixing cooled  $\text{TiOCl}_2$  solution, formic acid and additive with calculated amount of pre-cooled 3 M of each of hexa methylene tetramine (HMTA) and urea solution such that the final composition of the solution was  $[\text{TiOCl}_2] = 1.0$  M,  $[\text{HCOOH}] = 1.4$  M and  $[\text{HMTA}, \text{Urea}] = 1.75$  M. The concentration of the additives was varied from 0 to 8 wt%. The droplets of this feed, in desired size range, were allowed to solidify through hydrolysis by passing through a column containing hot silicone oil ( $\sim 85^\circ\text{C}$ ). The gelled spheres were washed using carbon tetra chloride and then with dilute  $\text{NH}_4\text{OH}$  solution. The particles were dried in the air oven at  $100^\circ\text{C}$  and then heated at  $500^\circ\text{C}$  for 5 hours.

Nitrogen gas adsorption-desorption technique was used to study the morphology of the particles. The adsorption-desorption isotherms indicated that both nature and amount of the additive added influenced the pore structure of the material. In the absence of any additive, the particle had cylindrical pores in the size range of 15 to 60 Å. The specific surface area and pore volume of the particles were  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  and  $0.14 \text{ cc/g}$ , respectively. Addition of CETAB modified the pore structure from cylindrical to bottle neck and with the increase in the amount of additive in the particles, the pore opening and pore volume progressively decreased. However, the specific surface area initially increased to  $161 \text{ m}^2/\text{g}$  at 4 wt% CETAB and thereafter decreased. The initial increase in surface area could be due to the formation of more pores and subsequent decrease could be due to formation of closed pores. In contrast, the cetrimide based microspheres were modified to slit type pores with increase in pore size, pore volume and specific surface area. The studies indicate the feasibility of fabricating titania particles of desired morphology by IGP using appropriate additives.

This work was supported by grant DST – RFBR.

## ОСОБЕННОСТИ МАССОВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В НОВОМ МЕТОДЕ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ

Гурин В.<sup>1</sup>, Коновалов М.<sup>1</sup>, Буркхардт У.<sup>2</sup>, Гринь Ю.<sup>2</sup>, Кузаян А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021, Санкт Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт химической физики твёрдого тела Общества Макса Планка,  
01187 Дрезден, Германия

<sup>3</sup>Институт физических исследований Национальной академии наук,  
0203, Аштарак-2, Армения  
[vladimir.gurin@mail.ioffe.ru](mailto:vladimir.gurin@mail.ioffe.ru)

Для синтеза и кристаллизации твёрдых растворов гексаборидов La и Ce использовали новый метод - метод расслаивающихся систем, когда процесс проводится в двух металлических расслаивающихся расплавах (в двух слоях). По сравнению с ранее исследованным обычным раствор-расплавным методом (один растворитель, Al) в новом методе (два растворителя, Al/Pb) процессы массовой кристаллизации усложнены образованием и распадом составов расслаивающихся систем на куполообразной кривой (бинодали) и практически ещё не исследовались. В настоящей работе кратко описаны особенности процессов синтеза и кристаллизации в новом методе и проводится сравнение с обычным раствор-расплавным методом.

Использовались расслаивающаяся бинарная система Al/Pb и Al. Для сравнения были проведены синтез и кристаллизация твёрдых растворов гексаборидов La и Ce с



исходным содержанием Се 0.01 и 0.1 ат. доли в соответствии с формулами  $(La_{0.99}Ce_{0.01})B_6$  и  $(La_{0.9}Ce_{0.1})B_6$ . Полученные кристаллы практически не различались по форме, но отдельные иглы в методе расслаивающихся систем были на  $1 \div 3$  мм длиннее. Был проведён сравнительный химический анализ на сканирующем электронном микроскопе (SEM) VEGA TS 5130MM с системой для энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDS) INCA Energy 300. Данные анализа показали, что кристаллы, полученные методом расслаивающихся систем, имели существенно меньший разброс (в 1.5 – 3 раза) по составу (B, La, Ce), чем кристаллы, полученные методом раствора-расплава, но при этом содержание бора вдоль и поперёк кристалла в первом методе изменялось хаотично, а во втором методе здесь наблюдалась некоторая закономерность (содержание бора уменьшалось (увеличивалось) от одного конца кристалла к другому или от краёв к центру).

Особенности нового метода заключаются: 1) в механизме взаимодействия исходных компонентов синтезируемых соединений на границе расслоения, 2) в месте расположения продукта синтеза (в верхнем слое согласно правилам метода), 3) в возможности образования зародышей за счёт возникающих пересыщений при охлаждении системы и образования микроскопических выделений одного раствора в другом, 4) в механизме процессов массовой кристаллизации в условиях непрерывного изменения состава растворителя (верхнего слоя) при охлаждении в соответствии с линией бинаодала.

Как следует из данных химического анализа, у обоих методов изменение состава боридной подрешётки (системы октаэдров в кубической решётке гексаборидов РЗМ и их твёрдых растворах) в пределах одного кристалла заметно различается. Основные природные наноединицы кристаллической структуры высших боридов – октаэдры и икосаэдры бора являются и основными элементами самоорганизующихся кристаллических структур таких соединений при массовой кристаллизации.

## СОЗДАНИЕ И РАСПАД ДОКРИТИЧЕСКИХ ЗАРОДЫШЕЙ В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ

*Лейман В.И., Валов П.М., Деркачева О.Ю., Максимов М.В.*

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров. Санкт-Петербург, Россия, ул. Ивана Черных, 4  
e-mail: leiman@inbox.ru

Предложен способ создания докритических зародышей в твердом растворе. Обнаружен распад докритических зародышей в твердом растворе при изучении кинетики нуклеации фазы  $CuCl$  в стекле [1]. После создания зародышей нанорасплава  $CuCl$  при  $500^\circ C$  со средним радиусом  $R = 1.1$  нм резкий подъем температуры до  $650^\circ C$  превращает большинство созданных при первом отжиге зародышей в докритические, что приводит за 5 мин к распаду 80% зародышей. Согласно [2] предварительно созданные зародыши имеют гауссово распределение по радиусу, тогда распад 80% зародышей  $CuCl$  свидетельствует о том, что критический радиус для нанорасплава  $CuCl$  при  $650^\circ C$  равен 1.3 нм. Остальные 20% зародышей с  $r > r_{cr}$  за это же время вырастают до 2.4 нм. Их рост обеспечивает увеличение скорости роста фазы  $CuCl$  в 6 раз по сравнению с обычным (без предварительных зародышей) отжигом при  $650^\circ C$ . Количество фазы  $CuCl$ , средний радиус и концентрация частиц  $CuCl$  определялись по спектрам собственного поглощения нанокристаллов  $CuCl$ . Получена оценка для величины теплоты испарения молекул  $CuCl$  из нанорасплава  $CuCl$  в стекле. Показано,

что двухстадийный отжиг позволяет не только управлять параметрами частиц новой фазы, но и определять критические параметры начальной стадии нуклеации.

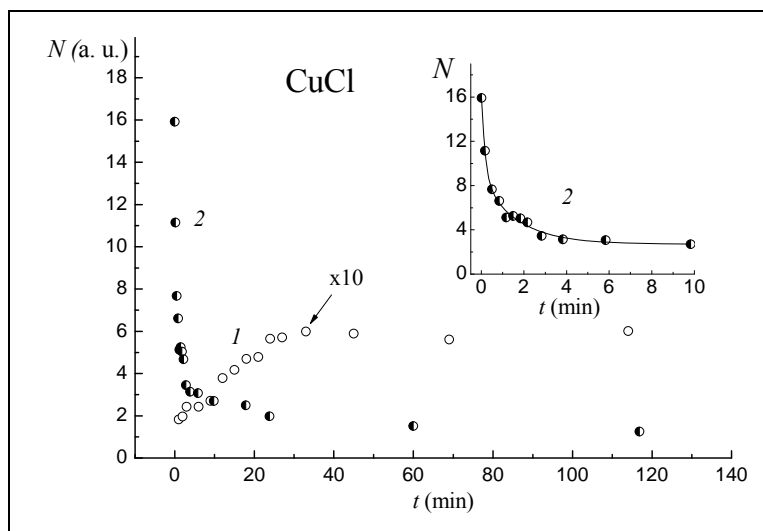


Рис.

Кинетика изменения относительной концентрации  $N$  частиц  $\text{CuCl}$  в стекле при  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  без предварительных зародышей (кривая 1) и после предварительного создания зародышей при  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (кривая 2).

При нуклеации без начальных зародышей при  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  относительная концентрация  $N$  частиц  $\text{CuCl}$  в начале нулевая (кривая 1). Заметное количество частиц  $\text{CuCl}$  достигается после 3 мин отжига. Причем максимальная их концентрация  $N = 0.6$ , что во много раз меньше чем в случае предварительного создания зародышей при  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При нуклеации с начальными зародышами (кривая 2) за 5 мин при  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  концентрация зародышей нанорасплава  $\text{CuCl}$  уменьшается от  $N = 16$  в 5 раз за счет распада докритических зародышей. Тем не менее, количество нерастворенных зародышей остается в три раза больше, чем при обычной нуклеации (см. кривые 1 и 2 при 60 мин).

- 1 П.М. Валов, В.И. Лейман и др., Письма в ЖЭТФ **91**, 656 (2010).
- 2 П.М. Валов, В.И. Лейман, ФТТ **51**, 1607 (2009).

## СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ЭНЕРГИЯМИ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССОВ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА КРИСТАЛЛОВ В КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ НУКЛЕАЦИИ ПРИ УЧЁТЕ СОЛЬВАТАЦИИ ЧАСТИЦ КРИСТАЛЛИЗУЮЩЕГОСЯ ВЕЩЕСТВА В РАСТВОРЕ

Линников О.Д.

Институт химии твёрдого тела УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия, 620999, ул. Первомайская, д. 91,  
linnikov@mail.ru

Предпринята попытка учесть влияние процесса сольватации частиц растворённого вещества на зарождение и рост кристаллов при кристаллизации из растворов в классической термодинамической теории нуклеации. Из полученных уравнений следует, что гетерогенное зародышеобразование и рост кристаллов в растворах должны преимущественно протекать за счёт присоединения частиц кристаллизующегося вещества прямо из объёма раствора, так как энергия активации этого процесса ниже по сравнению с энергией активации процесса присоединения частиц кристаллизующегося вещества из адсорбированного слоя на поверхности кристалла. Кроме того, при справедливости принятых допущений следует ожидать, что энергия активации процесса гомогенного зародышеобразования в молекулярных расплавах должна быть

равна удвоенной энергии активации процесса диффузии частиц кристаллизующегося вещества в объёме расплава, а при кристаллизации из растворов энергия активации процесса роста кристаллов по механизму моноклеарного двумерного зародышеобразования должна быть равна энергии активации процесса гетерогенного зародышеобразования этих же кристаллов на собственной подложке. Энергии активации процессов гетерогенного зародышеобразования кристаллов на чужеродной и собственной подложках должны быть близки между собой. При полинуклеарном росте энергия активации процесса должна быть близка к энергии активации процесса роста кристалла по нормальному или дислокационному механизмам. При этом энергия активации процесса роста кристаллов по нормальному или дислокационному механизмам оказывается примерно в полтора-два раза ниже энергии гомогенного и гетерогенного зародышеобразования этих же кристаллов в растворе.

## О ТЕПЛОТЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА КРИСТАЛЛ-ЖИДКОСТЬ ДЛЯ НАНОЧАСТИЦЫ

*Магомедов М.Н.*

УРАН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,  
Махачкала, Россия, 367030, пр-т Шамиля 39-а, E-mail: [mahmag@dinet.ru](mailto:mahmag@dinet.ru)

Для модели нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда с варьируемой формой поверхности [1, 2], получено выражение для зависимости удельной (на атом) теплоты фазового перехода ( $\Delta h$ ) кристалл-жидкость (ФПК-Ж) от числа атомов в системе ( $N$ ) и формы нанокристалла:

$$\Delta h^*(N, f) = \Delta h(N, f) / \Delta h(\infty) = T_m^*(N, f) \Delta s^*(N, f), \quad T_m^*(N, f) = T_m(N, f) / T_m(\infty),$$

$$\Delta s^*(N, f) = \Delta s(N, f) / \Delta s(\infty) = 1 - \Delta \sigma^*(N, f), \quad (1)$$

$$\Delta \sigma^*(N, f) = \Delta \sigma(N, f) / \Delta s(\infty) = (3/2)[k_b / \Delta s(\infty)] \{ [1/k_n^*(S)] - [1/k_n^*(L)] \}.$$

Здесь  $T_m(N, f)$  – температура ФПК-Ж, которая уменьшается с уменьшением  $N$  [2],  $T_m(\infty)$ ,  $\Delta s(\infty)$  и  $\Delta h(\infty)$  – температура ФПК-Ж, скачек удельной энтропии и удельная скрытая теплота ФПК-Ж для макросистемы,  $k_b$  – постоянная Больцмана,

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

$k_n(N, f)$  – среднее (по всему нанокристаллу) значение первого координационного числа,  $f = N_{ps} / N_{po}$  – параметр формы, равный отношению числа атомов на боковом ребре  $N_{ps}$  к числу атомов на ребре основания  $N_{po}$  параллелепипеда,  $Z_s(f) = (1 + 2f) / (3f^{2/3})$  – функция формы, которая достигает минимума равного единице при  $f = 1$ , т.е. для кубической формы параллелепипеда. Для пластинчатых ( $f < 1$ ) или стержневидных ( $f > 1$ ) форм поверхности имеем:  $Z_s(f \neq 1) > 1$ . Число атомов, равное:  $N = f N_{po}^3 / \alpha$ , изменяется в пределах:  $2^3 / \alpha \leq N \leq \infty$ , где  $\alpha = \pi / (6 k_p)$  – параметр структуры,  $k_p$  – коэффициент упаковки структуры наночастицы. Символы S и L обозначают твердую и жидкую фазы.

Если нанокляпля всегда сферическая, то форма нанокристалла может быть различной. Из (1) видно, что чем больше форма плавящегося нанокристалла отклонена от наиболее энергетически устойчивой кубической (или чем более дендритизована форма поверхности у кристаллизующегося нанокристалла), тем больше будет величина  $\Delta \sigma$ , и тем меньше скрытая удельная теплота ФПК-Ж.

Уменьшение функции  $\Delta h(N, f)$  с уменьшением числа атомов  $N$  обусловлено тем, что при плавлении ограниченного нанокристалла часть поглощаемой теплоты плавления компенсируется выделяющейся при переходе нанокристалл→нанокляпля поверхностной

энергией нанокристалла. И наоборот, при кристаллизации нанокапли в ограниченный нанокристалл часть выделяющейся теплоты ФПК-Ж идет на создание поверхности нанокристалла. Отметим, что здесь мы ограничиваемся рассмотрением наночастиц таких размеров, для которых применимо понятие сферической формы, и для которых также справедливо термодинамическое описание состояния фазы.

Показано что функция  $\Delta h^*(N, f)$  убывает с уменьшением  $N$  больше, чем функция  $T_m^*(N, f)$ , причем разница тем заметнее, чем больше форма нанокристалла отклонена от наиболее термодинамически устойчивой кубической формы. Проведены конкретные расчеты зависимостей  $T_m^*(N)$ ,  $\Delta s^*(N)$  и  $\Delta h^*(N)$  для нанокристаллов меди.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № 2.1.19) и РФФИ (гранты № 09-08-96508-р-юг-а и № 10-02-00085-а).

1. Магомедов М.Н. //ФТТ. 2004. Т.46. № 5. С.924–937; 2010. Т.52. №6. С. 1206–1214.
2. Магомедов М.Н. //Письма в ЖТФ. 2005. Т.31. №1. С.24-33; 2007. Т.33. № 5. С.62-70.

## ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В ФОРМИРОВАНИИ НАНОЧАСТИЦ НА ПЕРВЫХ СТАДИЯХ СИНТЕЗА

*Жабрев В.А.<sup>1</sup>, Марголин В.И.<sup>2</sup>, Чуппина С.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия,

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ",  
Санкт-Петербург, Россия

[zhabrev@isc.nw.ru](mailto:zhabrev@isc.nw.ru), [v.margolin@mail.ru](mailto:v.margolin@mail.ru)

Переход к нанометровым размерам и необходимость освоения технологий, оперирующих с отдельными атомами и молекулами, накопленный экспериментальный материал по исследованию и моделированию объектов наносостояния требуют нового подхода к химическим аспектам наночастиц. Нанообразование (наночастица, органо-неорганический гибрид, кластер и другие) являются участником химического, физического или биологического процесса и проявляют особые свойства с точки зрения аномальной величины поверхностной энергии и аномальной реакционной способности, что приводит в конечном итоге к детерминированному выбору направления химической реакции. Наночастицу в таком понимании необходимо наделить более или менее определенным составом и способностью оказывать влияние на другие составляющие реакционной системы. Для того, чтобы обсуждать роль химических взаимодействий в формировании наночастиц, отметим два движущих фактора этих процессов. Первым из них будет аномальная величина поверхностной энергии нанообразования. Вторым фактором "особых" свойств наночастиц является их высокая химическая активность в совокупности с энергетическими, электрическими и магнитными свойствами.

В начальной стадии химической реакции при образовании самых первых частиц нового соединения проходят процессы агрегации (процесс накопления нового вещества). Агрегация является тем процессом, который может привести к образованию новой фазы. Исходной позицией агрегации является образование некоторых устойчивых сочетаний атомов или молекул, которые могут быть названы ассоциатами или кластерами (фрактальными кластерами). При постоянных внешних условиях (температура, давление), наличии постоянного источника частиц и при неизменной в процессе структурирования вязкостью говорить о том, что начальные стадии процесса определяют образование наночастиц не приходится. Главным фактором начальных

стадий химических реакций, определяющим образование устойчивых ассоциатов – наночастиц, является реакционная диффузия с учетом влияния химических взаимодействий потоков движущихся частиц.

## КООПЕРАТИВНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДА

*Миргород Ю.А.<sup>1</sup>, Борщ Н.А.<sup>1</sup>, Юрков Г.Ю.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Курский государственный технический университет  
г. Курск, Россия, 305040, ул. 50 лет Октября, д. 94.

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН  
г. Москва, Россия, 119991, Ленинский проспект, д. 49. [yu\\_mirgorod@mail.ru](mailto:yu_mirgorod@mail.ru)

Управление организацией наноматериала прогнозируемой топологии представляет собой важную проблему. Основная роль в ней отводится процессу самоорганизации. В настоящей работе мы сообщаем о способах получения самоорганизованной периодической структуры наночастиц (СПСН) металлов, сульфидов и оксидов на углеродной подложке, применяемой при исследовании формы и размера наночастиц с помощью просвечивающего электронного микроскопа.

Известен способ получения СПСН с использованием тиолов [1]. Так как тиолы обладают неприятным запахом, мы предлагаем использовать вместо них s-алкилизотиуроний хлориды [2]. Новые стабилизаторы наночастиц не имеют запаха, представляют собой белые воскообразные кристаллические вещества. В щелочной среде они постепенно разлагаются до тиолов, которые стабилизируют наночастицы. Аналогичную СПСН мы наблюдали при исследовании наночастиц кобальтового феррита в этиловом спирте (рис.). В этой системе стабилизатором дисперсии выступают додецилсульфаты железа и кобальта. Экспериментально показано, что для формирования СПСН необходим малополярный растворитель и растворимые в нем ПАВ.

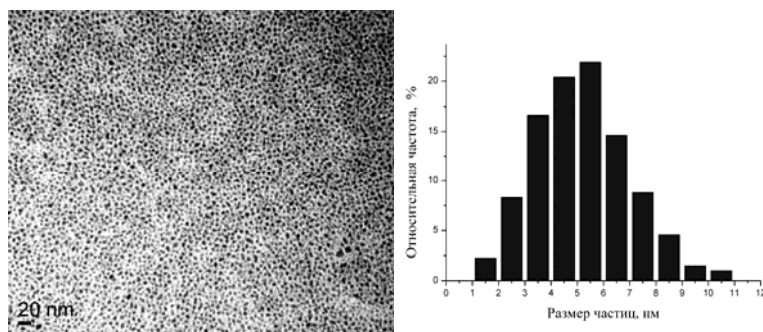


Рис. Микрофотография и распределение по размерам самоорганизованной периодической структуры наночастиц кобальтового феррита на углеродной подложке.

Теоретическое рассмотрение феномена СПСН предполагает анализ сил взаимодействия наночастиц друг с другом в определенной среде. Образование таких СПСН можно считать своеобразным фазовым переходом от свобододисперсной системы к кристаллоподобной структуре в ансамбле малых систем. При этом необходимо учитывать влияние поверхностного потенциала подложки. Для таких исследований представляет несомненный интерес атомно-силовая микроскопия.

Работа выполнена при поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России»

1. М.Р. Pileni. *Langmuir*, 1997, **13**, 3266-3269.
2. Ю.А. Миргород, Н.А. Ефимова. *Патент РФ № 2317941*.

## САМООРГАНИЗАЦИЯ ФАЗ ИЗ НАНОЧАСТИЦ В ПРОЦЕССАХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ТОНКОСЛОЙНЫХ ЖЕЛАТИН-ИММОБИЛИЗОВАННЫХ МАТРИЦАХ

*Михайлов О.В., Казымова М.А., Наумкина Н.И.*

Казанский государственный технологический университет,  
ул. К. Маркса 68, Казань, Россия, E-mail: [ovm@kstu.ru](mailto:ovm@kstu.ru)

Как известно, желатин-иммобилизованные матричные системы, в частности тонкослойные имплантаты на полимерной подложке являются весьма удобной средой для реализации таких процессов комплексообразования и синтеза металлокомплексов, которые не удастся осуществить в растворах и твердой фазе [1-3]. Причиной такого феномена является то обстоятельство, что в данном случае химические процессы протекают фактически в наноразмерных межмолекулярных полостях поименованного выше биополимера, вследствие чего имеет место предварительное снижение энтропии реакционной системы и, как следствие – расширение того температурного диапазона, в котором конкретная реакция комплексообразования термодинамически разрешена [3]. В ходе реализации реакций данного типа в таких нетрадиционных условиях имеет место весьма специфическая самоорганизация образующихся в их результате химических соединений, сопровождающаяся возникновением своеобразных фаз, слагающихся из наночастиц различных металлокомплексов или продуктов их дальнейших превращений, в частности металлосульфидов [4] и элементарных металлов [5]. Процессы формирования таких фаз принадлежат к числу предметов исследования бурно развивающейся в последние годы т.н. молекулярной нанотехнологии, основной концептуальной идеей которой является создание того или иного целевого объекта по принципу «снизу вверх» [6,7].

В настоящем обзорном докладе детально рассмотрены физико-химические аспекты формирования вышеуказанных «наночастичных» фаз в результате реализации трех наиболее распространенных вариантов процессов комплексообразования – нуклеофильного замещения, ионного обмена и темплатного синтеза (т.н. «самосборки») молекул, в рамках которого целевой объект «собирается» из отдельных блоков наноразмерного масштаба или же отдельных молекул), а также редокс-превращений, протекающих в металлокомплексных желатин-иммобилизованных матричных имплантатах на полиэтилентерефталатной подложке при их контакте с водными растворами различных органических и неорганических соединений. Систематизированы и обобщены данные о физико-химических характеристиках и кинетике процессов формирования подобных фаз, состоящих из различных металлокомплексов, металлосульфидов и элементарных металлов.

1. O.V. Mikhailov. *Rev. Inorg. Chem.*, 2003. V. 23, N 1. P. 31-74.
2. O.V. Mikhailov. *J. Coord. Chem.*, 2009. V. 61, N 9. P. 1333-1384.
3. O.V. Mikhailov, M.A. Kazymova, D.V. Chachkov. *Macroheterocycles*, 2008. V. 1, N 1. P. 90-98.
4. О.В. Михайлов. *Коорд. химия*, 2003. Т. 29, № 4. С. 295-300.
5. O.V. Mikhailov, N.I. Naumkina. *Central Eur. J. Chem.*, 2010. V. 8, N 2. P. 448-452.
6. И.Л. Еременко. *Росс. нанотехнологии*, 2008, Т. 3. № 1-2, С. 6-24.
7. О.В. Михайлов. *Росс. нанотехнологии*, 2010, Т. 5. № 1-2, С. 43-51.

## КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ АЦЕТАТ НАТРИЯ ТРИГИДРАТ–СУЛЬФАТ НАТРИЯ ДЕКАГИДРАТ

*Постников В.А., Соболев О.В., Соболев А.Ю., Горбань С.В.*<sup>1</sup>

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры,

г. Макеевка, Украина, 86123, ул. Державина, 2, e-mail: [postva@yandex.ru](mailto:postva@yandex.ru)

<sup>1</sup>- Донецкий национальный университет экономики и торговли им. М. Туган-Барановского, г. Донецк, Украина, 83050, ул. Щорса, 31

В последнее время для более эффективного использования энергоресурсов при меньших их затратах большую актуальность приобрело внедрение технологий с термоаккумулирующими материалами (ТАМ) на основе фазового перехода жидкость - твердое тело. Основными требованиями к ТАМ являются: удобное в технологическом смысле значение температуры плавления  $T_L$ , наличие достаточно высокого значения энтальпии плавления  $\Delta H_L$ , устойчивость и повторяемость эндо- и экзотермических эффектов при многочисленном термоциклировании относительно  $T_L$ , управляемость величиной переохлаждения  $\Delta T^-$  и др. В этой связи для физико-химиков и материаловедов стоит задача поиска и синтеза материалов с наперед заданными свойствами, удовлетворяющими требованиям для ТАМ, что тесно связано с углублением и расширением понимания природы процессов плавления и кристаллизации.

Ацетат натрия трехводный –  $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (АН-3) является объектом повышенного внимания в силу уникальности его теплофизических свойств, благоприятных для использования в качестве ТАМ. Однако ацетат натрия тригидрат склонен к глубоким переохлаждениям  $\Delta T^-$ , что делает затруднительным его использование в чистом виде. В литературе имеется достаточно большое количество публикаций, посвященных обсуждению АН-3 на предмет термоаккумулирования и использованию тех или иных стабилизирующих добавок, устраняющих переохлаждение. Вместе с тем очень мало работ, посвященных систематическим исследованиям плавления и кристаллизации из водных растворов, влиянию термической предыстории (термовременной фактор) жидкой фазы и наличия второй компоненты на кинетику кристаллизации, выяснению природы глубоких переохлаждений и механизмов кристаллизации.

Целью данной работы является изучение кинетических и термодинамических закономерностей плавления и кристаллизации ацетата натрия тригидрата в присутствии сульфата натрия декагидрата –  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (СН-10) во всем интервале концентраций методами термического анализа (ЦТА, ДТА), визуальной политермии и оптической микроскопии. Исследования проводились при нормальных скоростях нагревания/охлаждения –  $0.001\div 0.500$  К/с в капроновых ампулах и стеклянных пробирках в закрытом состоянии на образцах массой  $1,00\div 10,00$  г. Для чистых АН-3 и СН-10 установлена закономерность скачкообразного перехода кристаллизации от квазиравновесной (с небольшим переохлаждением) к неравновесно-взрывной в зависимости от термической предыстории (перегрев относительно  $T_L$  и время выдержки жидкости при  $T > T_L$ ) жидкой фазы. В системе АН-3 – СН-10 установлены температуры ликвидуса  $T_L$  и солидуса  $T_S$ , переохлаждения жидкой фазы  $\Delta T^-$  относительно  $T_L$  и  $T_S$ , теплоты фазового превращения при плавлении  $\Delta H_L$  и кристаллизации  $\Delta H_L$ . Даны рекомендации относительно состава и термических условий для разработки и эксплуатации исследуемых веществ в качестве ТАМ.

Работа поддержана грантом Президента Украины для молодых ученых в области фундаментальных исследований по договору № Ф27/22-2010

**КИНЕТИКА РОСТА И МИКРОМОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ  
АНОМАЛЬНО СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ  $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Me}^{2+}$**

Пьянкова Л.А.<sup>1</sup>, Пунин Ю.О.<sup>2</sup>, Бочаров С.Н.<sup>2</sup>, Штукенберг А.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ЗАО «Научные Приборы», Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

[lyuba\\_pyan@mail.ru](mailto:lyuba_pyan@mail.ru)

Экспериментально изучены кинетика роста и микроморфология гетерофазных кристаллов  $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Me}^{2+}$  ( $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Cu}$ ), образующихся в модельных системах  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{MeCl}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CONH}_3$ . Присутствие формамида в растворе приводит к сильной его адсорбции на гранях (100) кристаллов  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , резкому уменьшению скорости роста этих граней и формированию полногранных кристаллов кубического габитуса. Влияние примесей  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  в водно-формамидных растворах на скорость роста грани куба  $\text{NH}_4\text{Cl}$  сходно – при малых концентрациях примесей хлоридов меди и марганца происходит сильное торможение генерации слоёв роста, приводящее к необычной дискообразной форме аксессуарий роста. Большие концентрации  $\text{MeCl}_2$  (от 6 до 10 г /100 г растворителя) приводят к сильному торможению движения слоев – появляются крутые (до 2.5 град.) холмики с острыми вершинами. Таким образом, адсорбция примесей  $\text{MeCl}_2$  более сильная, чем адсорбция формамида. Разная морфология поверхности при разных концентрациях примеси коррелирует с разной формой вхождения примеси в кристаллы. Согласно данным рентгенофазового анализа (отражение от грани куба монокристалла) примеси захватываются кристаллами  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в виде ориентированных синтаксических вростков фаз  $(\text{NH}_4)_2\text{MeCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MeCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$ . По данным атомно-силовой микроскопии (метод фазового рассогласования) размеры примесных фаз варьируют от размеров элементарных ячеек (3-8 Å) до образований типа «островков» (100 - 700 нм) и «конгломератов» (1-2 мкм) – скоплений «островков».

Зависимости нормальной скорости роста грани (100) от концентрации примесей хлоридов меди и марганца в растворе описываются Близнаковской моделью на основе изотермы Ленгмюра, которая, однако, по своей сути не соответствует установленному ранее [1,2] аномально-изоморфному захвату этих примесей кристаллом  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , так как не учитывает латеральное взаимодействие адсорбированных частиц. Результаты моделирования кинетических кривых показали, что они могут быть описаны не только изотермой адсорбции Ленгмюра, но и изотермой Фаулера-Гуггенгейма, учитывающей латеральное взаимодействие, и которая, при определенных значениях параметров, совпадает с изотермой адсорбции Ленгмюра. Кинетика роста кристаллов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с примесью  $\text{Mn}^{2+}$  описывается более сложной зависимостью, чем с примесью  $\text{Cu}^{2+}$ , но и в том и другом случае имеется корреляция с изменением состава гетерофазных вростков [3], т.е. с изменением состава комплексов в растворе. Это приводит к изменению характера адсорбции примеси и изменению кинетики роста грани куба кристаллов  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

1. Punin Yu. O., Franke V. D. // *Crystal Research and Technology*, 1998, **33**, 3, 449.
2. Франке В.Д., Пунин Ю.О., Пьянкова Л.А. // *Кристаллография*, 2007, **52**,1, 80.
3. Пьянкова Л.А., Пунин Ю.О., Штукенберг А.Г., Бахвалов А.А., Франке В.Д. // *Кристаллография*, 2009, **54**, 3, 570



## ГИДРАТАЦИЯ И АССОЦИАЦИЯ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

*Сергиевский В.В., Рудаков А.М., Леонова Н.М., Майкова Н.Ю.,  
Митрофанов М.С., Потанов Д.А.*

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия  
[vsereg@mail333.com](mailto:vsereg@mail333.com)

Водные растворы электролитов различного типа находят широкое практическое применение. В литературе накоплен обширный материал по осмотическим коэффициентам растворов ( $\phi$ ), который получен, главным образом, изопиестическим методом в широком диапазоне изменения концентрации компонентов. Зависимости  $\phi$  от моляльной концентрации ( $m$ ) описывают полиномиальными уравнениями высоких степеней, которые дополнительно включают то или иное приближение Дебая-Хюккеля. Параметры этого уравнения затем используют для расчета значений средних ионных коэффициентов активности ( $\gamma_{\pm}$ ) электролитов.

В последнее время сведения о  $\gamma_{\pm}$  широко используются при анализе процессов самоорганизации и образования фаз в растворах. Величины коэффициентов активности и характер их зависимости от концентрации и других параметров состояния интерпретируются с точки зрения возможных термодинамических процессов, реализующихся в равновесной системе. В частности, ранее [1] в рамках кластерных представлений была показана возможность описания термодинамических свойств водных растворов электролитов 1-1 вклада в их неидеальность гидратации и ионной ассоциации. Было использовано распределение Пуассона образующихся кластеров по стехиометрическим числам. Числа гидратации и ассоциации рассматриваются как математические ожидания распределения гидратов и ионных ассоциатов в бесконечно разбавленном растворе. Установлено, что стандартные отклонения при использовании предложенной модели для описания значений  $\gamma_{\pm}$  меньше, чем для наиболее распространенных моделей растворов при изменении  $m$  от 0 до 6 моль/кг воды.

В работе на основе кластерных представлений проведен анализ данных по активности компонентов в водных растворах концентрированных электролитов, включая ионные при комнатной температуре жидкости. Рассматриваются произвольные дискретные распределения гидратов и ассоциатов по стехиометрическим числам, которые охарактеризованы соответствующими дисперсиями распределения. Установлено, что уравнения модели удовлетворительно описывают зависимости  $\phi$  и  $\gamma_{\pm}$  от концентрации электролитов, включая неограниченно смешивающиеся системы. Проведен анализ зависимостей чисел гидратации и ассоциации от природы катиона и аниона солей. Полученные сведения о гидратации и ассоциации электролитов сопоставлены с данными независимых физико-химических измерений и компьютерного моделирования.

Значительное внимание уделено решению математических проблем, возникающих при поиске параметров уравнений по экспериментальным значениям  $\phi$  и известным значениям коэффициентов активности с использованием стандартного программного обеспечения и различных методов оптимизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Кадры инновационной России» (Государственный контракт № П2274).

1. А.М. Рудаков, В.В. Сергиевский. *Ж. физ. химии*, 2008, **82**, 848-856.

## ОСОБЕННОСТИ РАВНОВЕСНОЙ И НЕРАВНОВЕСНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПРИ РЕТРОГРАДНОМ СОЛИДУСЕ

*Сидоров Е.В., Иванов А.В.*

Владимирский государственный университет, Владимир, Россия

[ferromag@inbox.ru](mailto:ferromag@inbox.ru)

Сплавы с ретроградным солидусом встречаются в металлических системах Fe-Cu, Co-Cu, Ag-Bi, Ag-Pb, Ag-Tl и др. [1]. Обыкновенно в подобных диаграммах состояния началу ретроградного солидуса при охлаждении предшествует монотектическое превращение, а концу – эвтектическая реакция (рис. 1). Отличительной особенностью ретроградного солидуса от обыкновенного является уменьшение содержания легирующего компонента в твердой фазе с понижением температуры. В работах [2-3] проанализированы некоторые особенности кристаллизации сплавов с ретроградным солидусом. Показано, что в сплавах подобного типа при равновесном процессе может наблюдаться убыль твердой фазы, а при неравновесном – прирост.

В данной работе проведены аналитические расчеты и уточнены некоторые особенности равновесной и неравновесной кристаллизации сплавов при ретроградном солидусе. Уравнение ретроградного солидуса в рассматриваемой системе (рис. 1) имеет вид  $C_{ТВ,Р} = m \cdot t$ , где  $t$  – текущая температура в интервале  $t_m > t > t_3$ ,  $m$  – наклон линии ретроградного солидуса. Уравнение линии ликвидуса в том же интервале температур будет следующее:  $C_{Ж} = 100 - v - n \cdot t$ . Продолжение линий ретроградного солидуса ( $d p$ ) и ликвидуса ( $э n$ ) дают пересечение, соответствующее составу сплава  $C_0$ , равному  $C_0 = m / (n + m) \cdot (100 - v)$ .

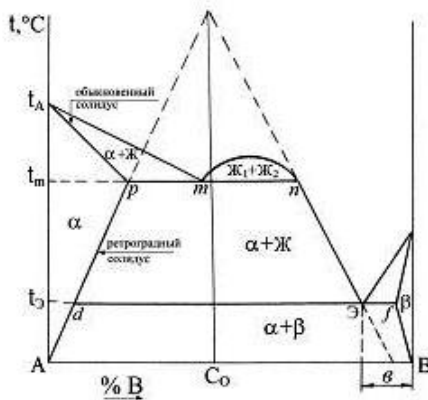


Рис. 1. Диаграмма состояния с ретроградным солидусом

При охлаждении сплава данного состава в интервале температур  $t_m - t_3$  будет наблюдаться только изменение составов сосуществующих жидкой и твердой фаз, а их массы будут оставаться постоянными. Соответственно, в сплавах, составы которых будут расположены правее состава  $C_0$  (с большим содержанием компонента В) при понижении температуры всегда будет происходить прирост твердой фазы. В сплавах, расположенных левее состава  $C_0$  (с меньшим содержанием компонента В) с понижением температуры будет наблюдаться убыль твердой фазы. В случае полностью неравновесной кристаллизации, когда диффузия в твердой фазе отсутствует ( $D_{ТВ} = 0$ ), а в жидкой реализуется полностью ( $D_{Ж} \rightarrow \infty$ ), во всех составах сплавов всегда будет наблюдаться прирост твердой фазы. В работе рассмотрены различные варианты равновесной и неравновесной кристаллизации в зависимости от наклона линий ретроградного солидуса и ликвидуса.

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под общ. Ред. акад. Н.П. Лякишева. М. Машиностроение, 1996, т. 1, 991 с.
2. М.В. Пикунов. *Изв. ВУЗов Черн. мет.* 1994, **9**, 56-58.
3. М.В. Пикунов, И.В. Беляев, Е.В. Сидоров. Кристаллизация сплавов и направленное затвердевание отливок. Влад., 2002, 214 с.

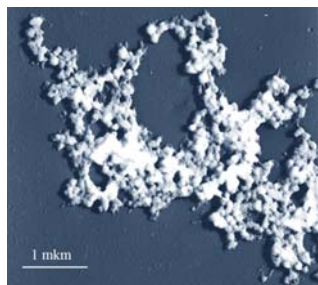
## САМООРГАНИЗАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ В УСЛОВИЯХ ВНУТРЕННЕГО ГЕНЕРИРОВАНИЯ ПОЛЯ ТУРБУЛЕНТНОСТИ

Смыков И.Т.

Всероссийский научно-исследовательский институт маслоделия и сыроделия,  
г. Углич, Красноармейский бульвар, 19. E-mail: i\_smykov@mail.ru

Наиболее изученной природной дисперсной системой является молоко, содержащее белки в виде нативных гидрофильных мицелл казеина диаметром от 40 до 200 нм. Гелеобразование в молоке включает в себя индукционный этап – образование кластеров мицелл и этап организации общей структуры геля из кластеров. Формирование кластеров мицелл казеина на первом этапе, по мнению большинства авторов, обусловлено Броуновской динамикой и происходит за счет слабых дисперсионных взаимодействий, а сам процесс агрегации соответствует теории DLCA. Процесс образования пространственной структуры из кластеров мицелл на втором этапе гелеобразования, остается неясным. Проблема состоит в том, что кластеры в конце индукционного этапа содержат нескольких сотен мицелл казеина и имеют размеры  $4\div 7$  мкм. При таких размерах кластеры малоподвижны и их броуновское движение практически невозможно, они не могут эффективно взаимодействовать между собой. Эта проблема не учитывается в известных теориях гелеобразования.

Для ее решения были проведены электронно-микроскопические исследования (рис.1) кинетики образования кластеров мицелл казеина на индукционном этапе.



Определены фрактальная размерность кластеров (2,25) и радиус корреляции (5,6 мкм). Радиус корреляции оказался близким к среднему размеру кластеров и ячейки белковой пространственной сети геля, что позволило придать ему смысл характеристики эффективного размера ячейки геля. Одновременно были проведены комплексные исследования кинетики гелеобразования (рис.2) с регистрацией изменений модуля упругости (1), pH (2), температуры(3). Общее снижение

температуры геля достигало  $1,5^\circ\text{C}$ , что можно рассматривать как оценку градиента температур на радиусе корреляции геля. На этапе самоорганизации структуры существуют прямая и обратная каузальная связь между изменениями температуры, pH и модуля упругости геля. В кластерах образуются эндотермические химические связи между мицеллами, что приводит к возникновению локальных градиентов температуры на их поверхности и, соответственно, локальных микротечений дисперсионной среды. Микротечения захватывают кластеры, тем самым обеспечивая их перемещения и взаимодействия, сопровождающиеся генерированием новых локальных градиентов температур и новых микротечений.

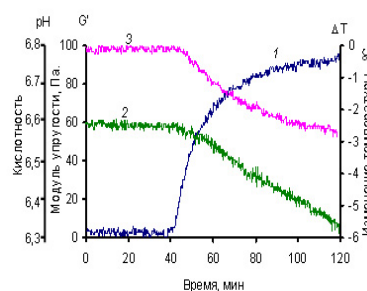


Рис. 2. Кинетика гелеобразования

Совокупность начальных микротечений лавинообразно генерирует поле турбулентности в объеме дисперсионной среды, обеспечивающее Стоксовскую динамику кластеров и дальнейшее формирование прочного пространственного матрикса. Тем самым поле турбулентности обеспечивает самоорганизацию структуры геля с топологией, характеризующейся минимальной поверхностью раздела фаз.

Верификация гипотезы самоорганизации структуры при внутреннем генерировании поля турбулентности была проведена с помощью оригинальной плоской оптической ячейки, с зазором близким к радиусу корреляции, позволившей визуализировать микротечения, процесс самоорганизации и структуру геля.

## ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ SrO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г.

Учреждение Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия,  
[\\_turninanz@mail.ru](mailto:_turninanz@mail.ru)

Создание новых стеклообразных и керамических материалов является важной задачей современного материаловедения. Система SrO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> является составляющей многих стекол, стеклокерамических и керамических материалов, используемых в электронике и в оптоэлектронике, поскольку обладает рядом ценных свойств таких как, химическая стойкость, высокий показатель преломления, низкая проводимость, способность задерживать рентгеновское излучение. Анализ литературных данных показал, что в системе SrO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> область стеклообразования мало изучена, а информация о порядке образования кристаллических фаз и ликвидусе отсутствует.

Целью настоящей работы являлось уточнение области стеклообразования в тройной системе SrO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, установление порядка образования кристаллических фаз из шихты в области с содержанием  $50 \leq \text{SrO} \leq 75$  мол. %, а также определение положения ликвидуса для ряда разрезов в этой области составов.

Для изучения порядка образования кристаллических фаз в системе SrO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> из смеси SrCO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> в области с большим содержанием оксида стронция применяли метод обжига и закалки. Степень взаимодействия исходных реагентов контролировали с помощью РФА на дифрактометре ДРОН-УМ 1. Синтез стекол проводили по стандартной методике.

Анализ экспериментальных данных, позволяет говорить о том, что во всех исследованных образцах, независимо от состава, при низких температурах первыми образуются сильно сдвинутые по составу, обогащенные оксидом стронция соединения 3SrO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 2SrO·SiO<sub>2</sub>, а также некоторое количество боросиликатного расплава, облегчающего формирование более тугоплавких равновесных фаз. В силикатной части системы, при содержании SrO более 66.0 мол. %, наряду с 2SrO·SiO<sub>2</sub>, образуется 3SrO·SiO<sub>2</sub>, а при содержании SrO порядка 50.0 мол. % ортосиликат стронция реагирует с SiO<sub>2</sub> с образованием SrO·SiO<sub>2</sub>. В боратной части системы, наряду с 3SrO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образуется 2SrO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. С повышением температуры процессы взаимодействия ускоряются и фазовый состав приходит к равновесному; так, при содержании оксида стронция больше 50 мол. % 3SrO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> переходит в 2SrO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а при содержании SrO порядка 50.0 мол. % - в SrO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В настоящей работе уточнена область стеклообразования в системе SrO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, лежащая между разрезами 50 мол. % SrO и 30 мол. % SrO. Обнаружена вторая, узкая область стеклообразования при содержании SrO 60-70 мол. %.

Определена температура конгруэнтного плавления 3SrO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>, равная 1180±10 °С. Построены фрагменты поверхности ликвидуса на концентрационном треугольнике SrO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, включая вероятную область нахождения тройной эвтектики в системе 3SrO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2SrO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2SrO·SiO<sub>2</sub>, а также бинарных эвтектик в системах 2SrO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2SrO·SiO<sub>2</sub> и 3SrO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3SrO·SiO<sub>2</sub>. Подтверждена триангуляция выполненная в работе [1] для системы SrO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, в области концентраций SrO 50-75 мол. %.

1. R.Baylor., J.J Brown. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1976, V. 59, N 1-2, P. 21-23.

## РАСЧЕТ ОБЛАСТЕЙ СУЩЕСТВОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА СВИНЦА В СИСТЕМЕ $Pb^{2+}-H_2O-OH^-$ -ТИОМОЧЕВИНА

*Юсупов Р.А., Бахтеев С.А.*

Казанский государственный технологический университет

РФ, г. Казань, ул.К.Маркса 68.

E-mail: [said-bah@yandex.ru](mailto:said-bah@yandex.ru)

При расчете областей существования пленок (ОСП) PbS обычно используется правило произведения растворимости  $K_S=[Pb^{2+}]*[S^{2-}]$ . Принимается, что  $S^{2-}$  образуется за счет щелочного гидролиза тиомочевина (ТМ) [1]. Данный подход не объясняет ОСП PbS от pH раствора (рис.1). Не улучшает ситуацию и предположение об образовании комплексов  $Pb^{2+}$  с ТМ [1]. Нами для расчета ОСП PbS предложена следующая модель:

1. При введении ТМ в систему  $Pb^{2+}-H_2O-OH^-$  происходит накопление комплексного соединения  $Pb(OH)_2TM$ .

2. Концентрация  $Pb(OH)_2$  незначительна по сравнению с исходной концентрацией  $Pb^{2+}$  и ТМ и не может превысить  $K_0$  [2], поэтому восстановление концентрации  $Pb(OH)_2$  и дальнейшее накопление  $Pb(OH)_2TM$  происходит за счет распада  $Pb(OH)_3^-$  до  $Pb(OH)_2$ .

3. Скорость образования PbS  $V$  определяется концентрацией  $Pb(OH)_2TM$  и величиной каталитической поверхности PbS  $S$ :  $V=K*[Pb(OH)_2TM]*S=K'*[Pb(OH)_2]*[TM]*[Pb(OH)_3^-]*S$ . В конечном итоге зависимость  $V$  от pH раствора в кинетическом режиме процесса образования пленки имеет пикообразный характер, причем в случае наличия в системе  $Pb^{2+}-H_2O-OH^-$  остаточной концентрации положение пика скорости реакции находится в точке перехода осадка  $Pb(OH)_2S$  в осадок  $PbO\cdot Pb(OH)_2S$ . После этой точки концентрация  $Pb(OH)_2$  резко падает. Следует отметить, что пленка образуется только в области вышеуказанного пика скорости реакции, хотя осадок PbS образуется в области от pH=5–15 за счет других параллельных реакций, как например щелочной гидролиз ТМ.  $Pb(OH)_2TM$  является интермедиатом в процессе образования пленки PbS. Параметры равновесных процессов, как концентрации интермедиатов, условие насыщенности раствора по твердой фазе лежат в основе расчета ОСП, хотя при этом система находится в кинетическом режиме формирования ОСП.

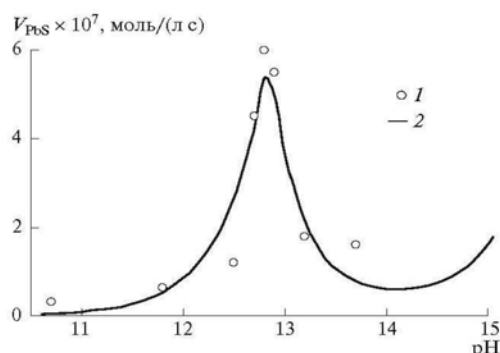


Рис.1. Экспериментальная зависимость относительной толщины пленок PbS от pH раствора в системе  $Pb^{2+}-H_2O-OH^-$ -тиомочевина (1) и расчетная зависимость скорости образования PbS от pH раствора (2). Значения pH раствора до 12 измерены, а после 12 – рассчитаны.

1. Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., П.Н. Иванов П.Н. // Неорган. материалы. 2002. Т. 38, № 9, с. 1037.

2. Юсупов Р.А., Михайлов О.В. // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47, № 7, с. 1177.

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ CdS В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПЛЕКСУЮЩЕГО АГЕНТА

*Лемке А.А.<sup>1,2</sup>, Ремпель А.А.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела УрО Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ), Екатеринбург, Россия  
lemkeariadna@mail.ru

Работа посвящена изучению кристаллизации наночастиц сульфида кадмия в водных растворах с целью получения квантовых точек, пригодных для их использования в биологии и медицине в качестве флуоресцентных биометок [1]. Ранее методом химической конденсации с применением комплексообразующего агента в виде натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) был успешно синтезирован стабильный раствор наночастиц сульфида кадмия [2]. Синтезированный раствор оставался прозрачным на протяжении всего времени наблюдения и на свету обладал ярким желто-зеленым цветом. В качестве источников ионов кадмия и серы использовались водные растворы хлорида кадмия и сульфида натрия, соответственно. С целью обеспечения стехиометрического состава кристаллов сульфида кадмия концентрации ионов кадмия и ионов серы в растворах были выбраны равными друг другу.

Поскольку в работе [2] стабильный раствор был синтезировать лишь при одном наборе концентраций исходных компонентов, в данной работе была поставлена задача определения области стабильности водного раствора путем синтеза растворов в широком концентрационном интервале исходных компонентов. Данные по области стабильности должны в дальнейшем пролить свет на механизм агрегативной и седиментационной устойчивости раствора.

Эксперименты, проведенные в данной работе, показали, что область стабильности прозрачного раствора ограничена исходной концентрацией ЭДТА равной  $C_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}} = 0.1$  М и исходными концентрациями ионов кадмия и серы  $C_{\text{CdCl}_2} = C_{\text{Na}_2\text{S}} = 0.05$  М. Кроме того, обнаружено, что за пределами указанных концентраций образуется стабильный мутный раствор. Для мутного раствора концентрационная область по содержанию ЭДТА ограничена значением  $C_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}} = 0.25$  М, а по содержанию ионов кадмия и серы –  $C_{\text{CdCl}_2} = C_{\text{Na}_2\text{S}} = 0.125$  М. Несмотря на то, что в мутном растворе образуются коагуляты наночастиц с размерами до нескольких микрометров, осадка в мутном растворе не образуется в течение месяца. Растворы с большими исходными концентрациями являются седиментационно-неустойчивыми и в течение часа образуют осадок. Необходимо отметить, что область раствора с осадком ограничена максимальным значением концентрации стабилизатора, равным пределу растворимости стабилизатора в воде.

Работа поддержана проектами РФФИ № 08-03-00111 и проектами УрО РАН № 09-С-3-1014 (совместный с СО РАН) и № 09-П23-2001 (по программе Президиума РАН № 27).

1. А.А Ремпель. *Успехи химии*, 2007, 76, 474-500.
2. Н.С. Кожевникова, А.С. Ворох, А.А. Ремпель. *Ж. общ. химии*, 2010, 80, 391-394.

## СТРУКТУРА И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АМОРФНОГО СПЛАВА $Al_{87}Ni_{10}Nd_3$

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

Атомную структуру аморфного сплава  $Al_{87}Ni_{10}Nd_3$  изучали в рамках фрагментарной модели, которая ранее была успешно применена к анализу атомной структуры аморфных материалов с жесткими ковалентными и ионно-ковалентными связями [1]. Применение фрагментарной модели к анализу атомной структуры аморфных металлов позволяет выявить в них базисные структурные группировки, предсказываемые диаграммой состояния соответствующих систем. В рамках этого способа моделирования модельные функции радиального распределения атомов (ФРРА) строят по кристаллоструктурным данным тех соединений, образование которых возможно при данном элементном составе, не используя параметры экспериментальной ФРРА. Анализ заключается в сравнении двух полученных независимо друг от друга ФРРА: модельной и экспериментальной. Если положения максимумов обеих кривых совпадают, то можно утверждать, что в аморфном веществе находятся атомные группировки того интерметаллида, по структурным данным которого построена модельная ФРРА.

Аморфный сплав был получен закалкой из расплава в ИМЕТ РАН. Образец в виде фольги толщиной 40-45 мкм закрепляли на монокристаллической пластине кремния, вырезанной таким образом, чтобы она не давала ни одного отражения во всем интервале углов поворота счетчика автоматического дифрактометра ДРОН-3М. Кривую интенсивности снимали в пошаговом режиме  $0.2^\circ$  по  $2\theta$  на  $Cu K_\alpha$ -излучении с монохроматором LiF на вторичном луче и временем накопления импульсов 20 сек. Полученную экспериментальную кривую масштабным коэффициентом приводили к значениям близким к сумме квадратов атомных амплитуд. Интерференционную функцию находили в соответствии с [1]. В результате полученная экспериментальная ФРРА имела область упорядочения более 1 нм с десятью выраженными координационными сферами. Модельные ФРРА были рассчитаны для всех соединений, данные о структуре которых имелись в базе [2]. Для построения модельных ФРРА межатомные расстояния рассчитывали до 15 Å, верхний предел интегрирования по дифракционному вектору брали такой же как в эксперименте, вводили поправку на тепловое движение атомов.

Сравнение экспериментальной и модельных ФРРА проводили во всей области упорядочения вплоть до 1.1 нм. Анализ показал, что высшие координационные сферы ( $r > 6$  Å) сформированы в основном межатомными расстояниями алюминия, средние ( $3.5 < r < 6$  Å) – структурными фрагментами соединения  $Al_3Nd$ . Размеры фрагментов структуры этого соединения не превышают 0.7 нм. Кроме этого не исключено, что часть атомов неодима занята атомами алюминия по типу твердого раствора замещения. Соединение  $Al_3Ni$  вносит свой вклад во все интерпретируемые нами координационные сферы. Кристаллизованный под действием импульсного фотонного облучения сплав содержит поликристаллы  $Al$ ,  $Al_3Ni$  и  $Al_4Nd$ . Структурных фрагментов  $Al_4Nd$  в аморфном сплаве нами не обнаружено, следовательно, структурное превращение произошло в процессе кристаллизации.

1. К.Б. Алейникова, Е.Н. Зинченко. *ЖСХ. Приложение*, 2009, **50**, S100-S106.
2. *Pauling File Binaries Edition*.

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕЗА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР

Аммон Л.Ю.<sup>1,2</sup>, Тупик В.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов РАН им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ"

[luds-a@yandex.ru](mailto:luds-a@yandex.ru)

Развитие нанотехнологии и переход к созданию новых материалов на основе наноразмерных структур вызывает необходимость совершенствования методов математического и компьютерного моделирования процессов зарождения и роста наночастиц и наноразмерных пленок.

В начальной стадии химической реакции при образовании самых первых частиц нового соединения проходят процессы агрегации (процесс накопления нового вещества).

На начальном этапе компьютерного моделирования рассматривается процесс агрегации случайным блужданием, без учета химической природы блуждающей частицы. Хаотическая диффузия частиц (броуновское движение) соответствует модели ограниченной диффузией агрегации (рис. 1).

Вторым приближением в моделировании процессов агрегации будет придание затравочной точке функции выбора химического взаимодействия. Пусть затравочная частица представляет собой молекулу ортокремниевой кислоты  $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ , к которой присоединяется кремнекислородный тетраэдр, одна из связей которого заполнена, например  $[\text{SiO}_{3/2}]\text{O}^- \text{H}^+$  или  $[\text{SiO}_{3/2}]\text{O}^- \text{Na}^+$ . Тогда число вариантов структур резко сокращается до 4 (рис. 2).

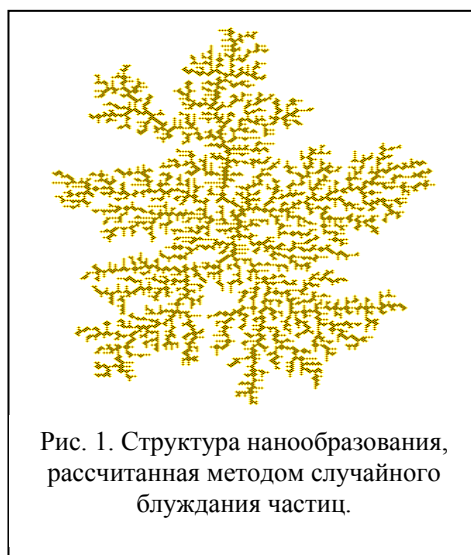


Рис. 1. Структура nanoобразования, рассчитанная методом случайного блуждания частиц.

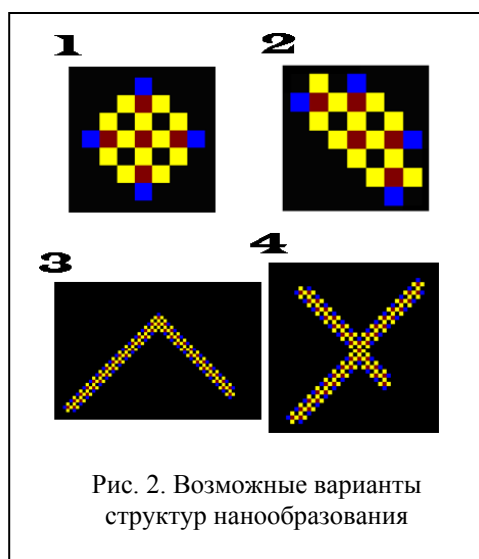


Рис. 2. Возможные варианты структур nanoобразования

Развитие данной работы предполагается по следующим направлениям:

1. Переход от двумерного моделирования (моделирующего процессы синтеза нанопленок на подложке) к трехмерному моделированию (моделирующего процессы синтеза трехмерных наночастиц).

2. Разработка методик, позволяющих применять для моделирования реальные данные по структуре, химическим связям, строению атомов и молекул.

3. Разработка алгоритмов и программного обеспечения для моделирования синтеза нанопленок и наночастиц по методу молекулярной динамики.



**$\pi$ - $\pi$ -СТЕКИНГОВАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ СТЕРИЧЕСКИ ИСКАЖЁННОГО КОМПЛЕКСА Pd(II) [Pd(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)Cl<sub>2</sub>]**

Демидов В.Н., Антонов В.С.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия, 190013, Московский пр., 26,  
e-mail: vndemidov@mail.ru

Для плоско-квадратных комплексов Pd(II) и Pt(II) с 1,10-фенантролиновыми лигандами в растворах весьма характерна  $\pi$ - $\pi$ -стекинговая самоорганизация, которая определяет формирование из растворов кристаллической фазы.

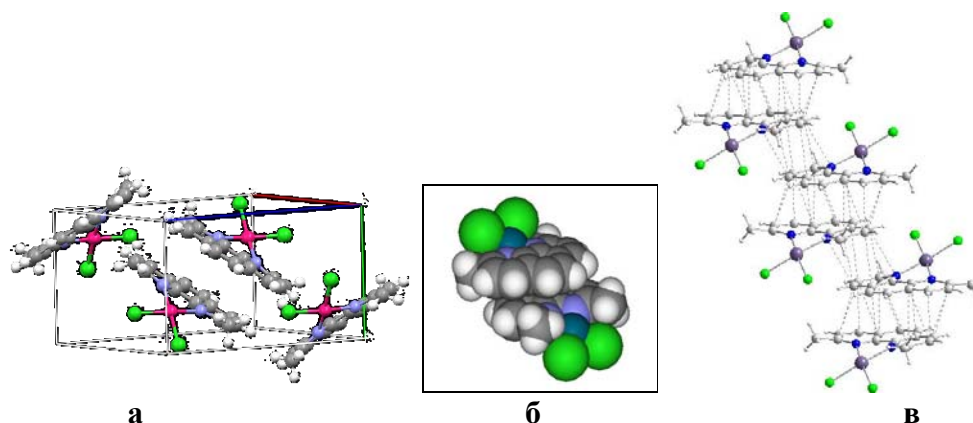


Рис. Упаковка молекул в кристаллической ячейке стерически-искажённого комплекса [Pd(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)Cl<sub>2</sub>] (а);  $\pi$ - $\pi$ -стекинговые димеры (б); скошенные бесконечные колумнарные структуры, собранные из  $\pi$ - $\pi$ -димеров (в)

С увеличением степени стерических искажений молекулярной структуры комплексов вследствие влияния заместителей в ядре phen «слоистая» супрамолекулярная самоорганизация, присущая кристаллической решётке неискаженных плоско-квадратных комплексов Pd(II) и Pt(II), нарушается (претерпевает разрывы), возрастает «разрыхлённость» надмолекулярной упаковки мономерных единиц, падает число коротких  $\pi$ - $\pi$ -стекинговых межлигандных контактов, сокращается число молекул координированных 1,10-фенантролинов, расположенных в параллельных плоскостях и падает количество таких плоскостей, уменьшается число формульных единиц  $Z$  в элементарной кристаллической ячейке, и проявляется тенденция к уменьшению её геометрических размеров (особенно в ряду комплексов с сопоставимым молекулярным объемом), а также – тенденция к сокращению элементов симметрии элементарной кристаллической ячейки соединений. Существует определённое *границное искажение* молекулярной структуры комплексов [M(R<sub>2</sub>-phen)X<sub>2</sub>], переход через которое в сторону уменьшения приводит к **качественному изменению** кристаллической решётки: переходу от колончатой скошенной упаковки комплексных единиц [M(R<sub>2</sub>-phen)X<sub>2</sub>], чередующейся с вкраплениями иначе расположенных молекул [M(R<sub>2</sub>-phen)X<sub>2</sub>], к чисто *колумнарной, пластинчатой, слоистой* упаковке. Это имеет место при переходе от решётки [Pd(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)Cl<sub>2</sub>] (рис.) к решётке [Pd(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].

Работа выполнена при поддержке РФФИ и ведомственной целевой программы РНП 2009–2011 г.

## САМООРГАНИЗАЦИЯ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ТЕКСТУРИРОВАННЫХ ПЛЁНОК ЭЛЕКТРОН-ИЗБЫТОЧНЫХ 1,10-ФЕНАНТРОЦИАНИНОВ d-ЭЛЕМЕНТОВ

*Антонов В.С. , Демидов В.Н., Зарембо В.И.*

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия, 190013, Московский пр., 26,  
e-mail: vndemidov@mail.ru

*Аморфное, стеклообразное* состояние твердых 1,10-фенантроцианинов переходных металлов характеризует их как системы, частично упорядоченные в пределах надмолекулярных кластерных образований. Такое аморфное состояние определяется полиморфизмом комплексов, валентной изомерией координированных восстановленных *дигидро*форм би-1,10-фенантролинов, а также особенностями супрамолекулярной структуры 1,10-фенантроцианинов, связанными с эффективными межмолекулярными  $\pi$ - $\pi$  взаимодействиями дисперсионного типа. 1,10-Фенантроцианины Pt(II), образующиеся в растворах комплексов  $[Pt^{2+}(phen)A_2]Cl_2$  под действием  $Zn^0$ , первоначально формируют *гелеобразные* системы, из которых при их механическом разрушении соединения легко переходят в коллоидную форму (форму золей).

Кривые *интенсивности рентгеновской дифракции* (ИРД) для аморфных 1,10-фенантроцианиновых комплексов *подобны* друг другу и характеризуют их как *слоистые (пластинчатые) структуры*. Межплоскостные (межслоевые) расстояния для электрон-избыточных 1,10-фенантроцианинов d-элементов, отвечающие двум широким пикам на их дифрактограммах с максимумами около 9–11 и 19–22  $2\theta$ , находятся в пределах 4–5 и 9–10 Å.

Для 1,10-фенантроцианинов весьма характерна способность образовывать плёнки с *самоорганизованными* макросферолитными *тактоидами* (рис.).

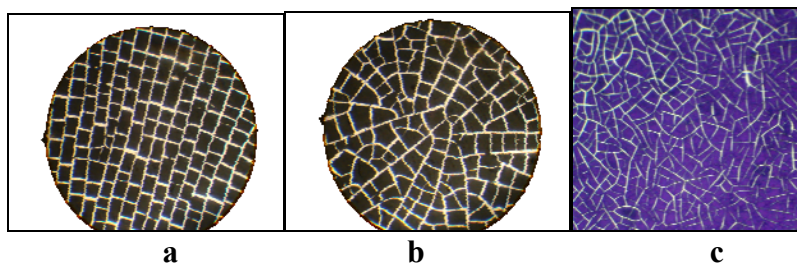


Рис. Микрофотографии текстуры твёрдых стеклообразных плёнок водорастворимой фиолетово-синей формы комплекса  $[Pt_2(py)_4(\mu\text{-phencyanine})]Cl_4$  на стекле: на периферии плёнки (а), в центре плёнки (b), мозаичная структура на периферии (с)

При быстром испарении водных растворов 1,10-фенантроцианинов d-элементов при нагревании на стеклянной подложке под микроскопом видно формирование россыпей нечётко оформленных пластинок, по форме напоминающих *астралены*.

Высокая склонность 1,10-фенантроцианинов d-элементов к формированию в растворах коллоидных частиц, которые можно рассматривать как надмолекулярные кластеры, и затем – аморфных, стеклообразных фаз связана с реализацией эффективных межмолекулярных взаимодействий.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и ведомственной целевой программы РНП 2009–2011 г.

## ГРАДИЕНТНАЯ ЭПИТАКСИЯ КВАЗИНУЛЬМЕРНЫХ СТРУКТУР GaP<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>/GaAs

Благин А.В.<sup>1</sup>, Баранник А.А.<sup>1</sup>, Лунин Л.С.<sup>1</sup>, Михайлов А.Н.<sup>2</sup>, Сысоев И.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41

<sup>2</sup>Северо-Кавказский государственный технический университет,  
г. Ставрополь, пр. Кулакова, 2

В оптоэлектронике интерес вызывают структуры на основе твердых растворов A<sup>3</sup>B<sup>5</sup> с шириной запрещенной зоны  $E_g \geq 1,6$  эВ, так как они пригодны для излучения видимого света, в том числе низкоразмерные – с квантовыми ямами и квантовыми точками (КТ). В последнее время эти структуры широко получают двумя методами – эпитаксией из молекулярных пучков или методом газотранспортных реакций с использованием металлоорганических соединений. Для формирования квазинульмерных структур (близких по размерам и характеристикам к структурам с КТ) нами был адаптирован метод газовой эпитаксии из близко расположенного твердого источника в поле градиента температуры[1]. Суть метода для выбранных систем GaPAs состоит в травлении парами воды источника – предварительно выращенного методом ЖФЭ слоя GaPAs и последующем переносе оксида галлия в зону реакции, где происходит восстановление транспортного агента и осаждение КТ сложного состава на подложке GaAs. Содержание As в КТ размерами 120-200 нм составляло до 3 ат.%. Условием улучшения параметров приборов на основе наноразмерных структур является регулярное распределение КТ на поверхности[2]. В газовом зазоре происходит перераспределение концентрации компонентов, что является особенностью градиентных методов получения наноструктур. Это позволяет варьировать состав квазинульмерных элементов на поверхности структуры и, соответственно, заданным образом изменять энергетический спектр полупроводниковой системы.

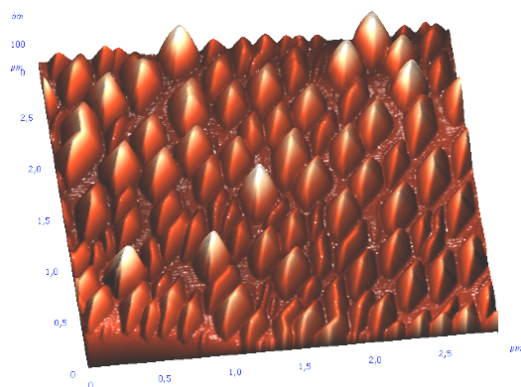


Рис. 1. Поверхность с состава GaP<sub>0,943</sub>As<sub>0,057</sub> при сканировании на атомно-силовом микроскопе «Solver HV». Размер исследуемого участка 2×2 мкм

Element	Wt%	At%
AsL	04.33	02.85
PK	33.16	52.87
GaK	62.51	44.28
Matrix	Correction	ZAF
a)		

Element	Wt%	At%
PK	32.54	52.05
GaK	67.46	47.95
Matrix	Correction	ZAF

б)

Рис. 2. Состав: а – КТ, б – поверхности (электронный микроскоп «Quanta» с приставкой микрорентгеноспектрального анализа «Edax»)

1. Лунин Л.С., Сысоев И.А., Смолин А.Ю., Баранник А.А. Техника градиентной эпитаксии полупроводниковых гетероструктур электронной техники. – Ростов н/Д; Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ, 2008. – 160 с.
2. Дубровский В.Г. Теория формирования эпитаксиальных наноструктур. – М.: Физматлит, 2009. – 352 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ В ПОЛЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА

Алфимова Д.Л.<sup>1</sup>, Благина Л.В.<sup>2</sup>, Лунин Л.С.<sup>3</sup>, Баранник А.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Южно-Российский государственный технический университет

(Новочеркасский политехнический институт),

Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132

<sup>2</sup>Волгодонский институт (филиал) Южно-Российского государственного технического университета (Новочеркасского политехнического института),

Ростовская обл., г. Волгодонск, ул. Ленина, 73/94

<sup>3</sup>Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41

E-mail: [kafna2004@mail.ru](mailto:kafna2004@mail.ru)

Халькогениды свинца–олова используются для приемников ИК-излучения, термоэлектрических преобразователей и лазеров в диапазоне 4–46 мкм с плавной перестройкой длины волны. В настоящей работе рассматриваются результаты исследований процессов роста твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  и  $Pb_{1-x}Sn_xS_yTe_{1-y}$  методом градиентной жидкофазной эпитаксии (ГЖЭ)[1].

Рост проводился в среде водорода при давлении  $\sim 10^5$  Па. Перекристаллизация образца диаметром 30 мм и толщиной 0,3 мм проводилась плоской зоной толщиной 50÷300 мкм при температурах 853–923°C и градиенте 25÷35 К/см. Протяженность переходной области вблизи подложки, где распределение плотности дислокаций  $N_d$  зависит от условий ГЖЭ, составила 100 мкм.

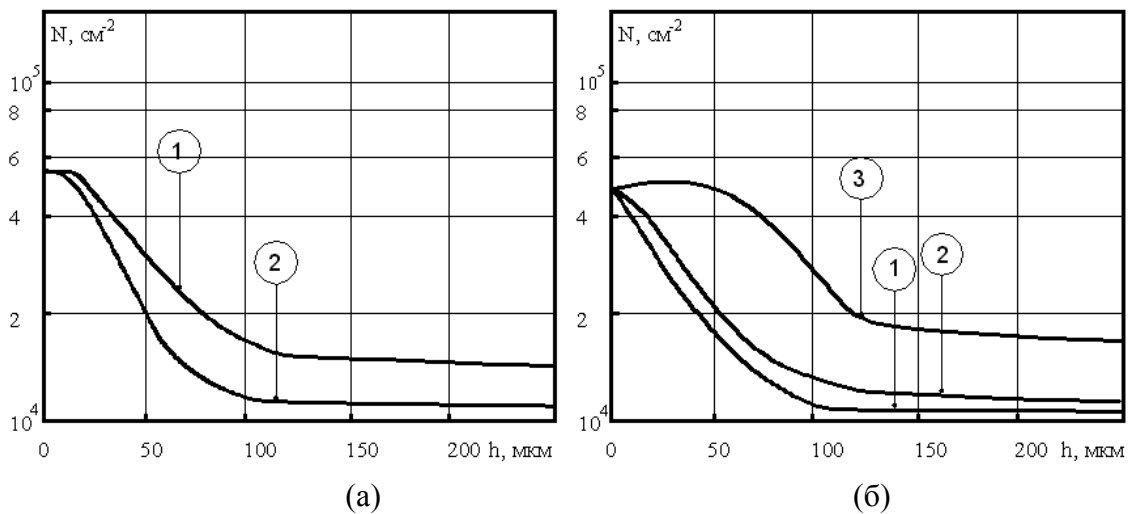


Рис. 1. Распределение плотности дислокаций  $N_d$ : а)  $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$  1.  $x=0,2$ ; 2.  $x=0,28$ . б)  $Pb_{1-x}Sn_xS_yTe_{1-y}$  1.  $x=0,2, y=0,08$ ; 2.  $x=0,2, y=0,1$ ; 3.  $x=0,3, y=0,08$

Малое  $N_d \sim 10^4$  см<sup>-2</sup> удалось получить для  $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$  и  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  при  $x \in [0,2; 0,28]$ , а для  $Pb_{1-x}Sn_xS_yTe_{1-y}$  – при  $x \in [0,2; 0,28]$  и  $y \in [0,07; 0,1]$ . Для  $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$  и  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  при  $x > 0,28$ , а для  $Pb_{1-x}Sn_xS_yTe_{1-y}$  при  $x > 0,28$  и  $y > 0,1$   $N_d$  росло (рис. 1, б), наблюдалась блочная структура, микродвойникование – на наш взгляд, следствие рассогласования периодов решеток и КТР подложки и слоя.

1. Лунин Л.С., Благин А.В., Алфимова Д.Л., Попов А.И., Разумовский П.И. Физика градиентной эпитаксии полупроводниковых гетероструктур. – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ, 2008. – 235с.

**ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ МАНГАНИТОВ  
LnM<sup>I</sup><sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Ln – La, Nd; M<sup>I</sup> – Li, Na, K) В ИНТЕРВАЛЕ 298,15-673 К**

Бектурганов Ж.С.

АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия»,  
Республика Казахстан, 100009, г. Караганда, ул. М. Газалиева, 4,  
E-mail: [phytoinform@nursat.kz](mailto:phytoinform@nursat.kz)

В связи с ускоренным развитием микроэлектроники и современной техники перед исследователями встает проблема создания и развития материалов с заданными полифункциональными свойствами. Теоретические прогнозы и практический материал, накопленный на сегодняшний день, позволяют выдвинуть манганиты, состоящие из оксидов редкоземельных, щелочных и щелочноземельных металлов в ряд ценных материалов с перспективными электрофизическими свойствами, заслуживающих внимания и углубленного изучения.

В данной работе обобщены результаты работ, проведенных в АО «МНПХ «Фитохимия» по калориметрическому определению теплоемкости манганитов состава LnM<sup>I</sup><sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Ln – La, Nd; M<sup>I</sup> – Li, Na, K). Ниже в таблице приведены результаты исследований температурной зависимости теплоемкости манганитов.

Таблица – Уравнение температурной зависимости теплоемкостей манганитов LnM<sup>I</sup><sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Ln – La, Nd; M<sup>I</sup> – Li, Na, K)

Соединение	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + bT + cT^{-2}$ , (Дж/(моль К))			ΔT, К
	a	b 10 <sup>3</sup>	c 10 <sup>-5</sup>	
LaLi <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	896,15±49,65	-519,44±28,78	-460,22±25,50	298,15-498
	1285,83±71,19	-1674,21±92,75	-	498-548
	783,51±43,41	-189,84±10,52	934,29±51,76	548-673
LaNa <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	15,18±0,93	798,70±48,88	-13,84±0,85	173-398
	1524,32±93,29	-3015,06±184,52	-	398-423
	9,81±0,60	624,0±38,17	-44,38±2,72	423-673
LaK <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	-110,95±6,64	1214,56±72,63	11,64±0,69	173-298
	1075,58±64,32	-2723,30±162,85	-	298-323
	493,36±29,50	8,94±0,55	-313,29±18,73	323-673
NdLi <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	-106,85±4,8	843,21±38,2	71,60±3,2	298,15-423
	1082,54±49,0	-1874,0±84,9	-	423-448
	158,39±7,2	378,14±17,1	-171,29±7,8	448-673
NdNa <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1,44±0,1	671,87±31,8	33,75±1,6	298,15-423
	682,67±32,3	-894,0±42,3	-	423-473
	-358,37±17,0	911,23±43,1	418,74±19,8	473-673
NdK <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	100,61±5,2	401,0±20,6	-	298,15-348
	688,66±35,4	-1288,80±66,2	-	348-398
	847,05±43,5	-442,54±22,8	-784,41±40,3	398-673

На основании опытных данных по  $C_p^0 \sim f(T)$  и расчетных значений  $S^0(298,15)$  манганитов рассчитаны температурные зависимости их термодинамических функций  $S^0(T)$ ,  $H^0(T) - H^0(298,15)$  и  $\Phi^{**}(T)$ .

## ДИНАМИКА ВКЛЮЧЕНИЙ ЖИДКОЙ ФАЗЫ В УСЛОВИЯХ ГРАДИЕНТНОЙ ЭПИТАКСИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

*Благин А.В.<sup>1</sup>, Благина Л.В.<sup>2</sup>, Баранник А.А.<sup>1</sup>, Малибашев А.В.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41

<sup>2</sup>Волгодонский институт (филиал) Южно-Российского государственного технического университета (Новочеркасского политехнического института), Ростовская обл., г. Волгодонск, ул. Ленина, 73/94

<sup>3</sup>Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт), Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132  
E-mail: [kafna2004@mail.ru](mailto:kafna2004@mail.ru)

К весьма перспективным материалам электроники относятся новые полупроводниковые структуры на основе многокомпонентных твердых растворов (ТР)  $A^3B^5$ [1].

Снижение температуры кристаллизации при ЖФЭ изменяет концентрацию и коэффициенты распределения компонентов, что ограничивает возможности управления составом пленок ТР в направлении роста. Это обеспечивается неконсервативной эпитаксией, или градиентной жидкофазной эпитаксией (ГЖЭ). ГЖЭ значительно дешевле традиционных других современных методов электронных технологий. Кинетика и гидродинамика движения включений в ТР является определяющей в задачах формирования субмикронных структур и требует разработки новых модельных представлений. Процесс перекристаллизации дискретными зонами расплава при ГЖЭ определяется кинетикой на межфазных границах жидкой зоны и описывается системой уравнений теплопроводности и массопереноса, т.е.

$$\nabla(\lambda_{l,s} \nabla T) = c_{l,s} \cdot \rho_{l,s} \frac{\partial T_{l,s}}{\partial t} \quad \text{и} \quad \nabla(D \nabla C) = \frac{\partial C}{\partial t},$$

где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности (индекс  $l$  или  $S$  указывает на принадлежность его кристаллу или включению);  $T$  – температура,  $c_l$ ,  $c_s$  – удельные теплоемкости включения и кристалла соответственно,  $D$ ,  $C$  – коэффициент диффузии и относительная концентрация растворенного компонента соответственно. При движении межфазной границы ее скорость определяется равенством интенсивностей межфазных и диффузионных процессов. Рассматриваемая модель строится по типу начально-краевой задачи Стефана.

В результате решения уравнений модели установлена четкая корреляция формы включения и соотношения  $F = \mu_p / \mu_k$ : для  $F = 1$  в изотропном кристалле форма включения неизменна; при  $F > 1$  наблюдалось характерное вытягивание, а при  $F < 1$  – сжатие включения в направлении движения. Стабилизация включения происходит на траектории  $L \approx 3L_0$ ,  $L_0$  – толщина жидкой зоны. Если градиент температуры резко уменьшить при перемещении включения на двойную толщину, возможен процесс формирования островковой пленки – структуры с квазиульмерными объектами. Установлено также, что анизотропия кристалла и поверхностные эффекты проявляются в кинетическом режиме ГЖЭ, соответствующем миграции тонких, до 10 мкм жидких зон; эффект Гиббса-Томсона приводит к размытию огранки и стабилизации форм сечения зон.

1. Луин Л.С., Благин А.В., Алфимова Д.Л., Попов А.И., Разумовский П.И. Физика градиентной эпитаксии полупроводниковых гетероструктур. – Ростов н/Д: изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ, 2008. – 235с.

## ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛА ОКСИДНОЙ ВОЛЬФРАМОВОЙ БРОНЗЫ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ ИЗ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

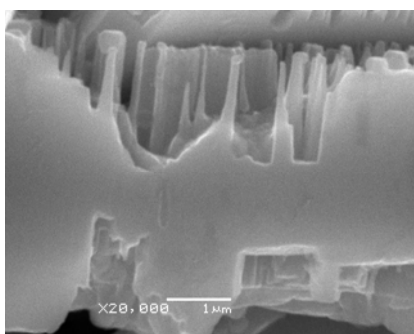
*Вакарин С.В., Меляева А.А., Панкратов А.А., Плаксин С.В., Зайков Ю.П.*

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,  
Екатеринбург 620219, Российская Федерация

Было изучено электроосаждение нанокристаллических оксидных вольфрамовых бронз  $K_xLi_yWO_3$  гексагональной структуры из поливольфраматного расплава состава  $K_2WO_4$  – 30 мол.%,  $Li_2WO_4$  – 25 мол.% ,  $WO_3$  – 45 мол.% в импульсном потенциостатическом режиме при температуре 700 °С.

Установлено, что электрохимический способ позволяет получить нанокристаллические покрытия на вольфрамовой подложке. В частности, были получены поликристаллические покрытия площадью около  $2\text{см}^2$  и толщиной 10 мкм, где поверхность каждого микрокристалла представляет собой ориентированную нанокристаллическую структуру.

На основании полученных результатов, можно сделать заключение, что процесс образования наносистемы на электроде проходит в две стадии: слабо взаимодействующие кластеры (в расплаве) до начала их срастания и сильно взаимодействующие кластеры после начала их срастания. Изменение межкластерного взаимодействия характеризуется межфазными напряжениями. Эти напряжения генерируют образование промежуточной шейки за счёт поверхностного натяжения (рис. Стадия формирования микрокристалла)



В ходе дальнейшего роста кристалл приобретает правильную форму гексагональной пластинки. Это происходит вследствие того, что в силу быстрого развития осадка потенциал роста сдвигается в область роста гексагональных пластинок. Процесс срастания наноигл и формирование правильного микрокристалла идёт довольно быстро и составляет несколько секунд.

Микронеоднородности, заключённые в кристалле, будут проявлять себя при достижении перенапряжения 30мВ. По достижении этого значения с поверхности базисной грани (0001) будут вырываться отдельные наноиглы, вытянутые в направлении  $\langle 0001 \rangle$ , которые в процессе роста ограняются и при срастании между собой формируют кристалл другого габитуса.

Механизмом такого изменения габитуса является отбор по электропроводности между отдельными блоками кристалла. Отбор между отдельными участками монокристалла по их электропроводности является механизмом самоорганизации, происходящим в монокристалле [1].

1. Вакарин С.В. Ориентированный рост вольфрамовых бронз при электролизе расплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 108 с.

## ЗАРОЖДЕНИЕ И РОСТ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ СТЕКЛЕ ЖЕЛЕЗА

*Вахмин С.Ю.<sup>1</sup>, Косилов А.Т.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

[вах\\_serg@mail.ru](mailto:вах_serg@mail.ru)

В настоящее время в литературе основное внимание уделяется вопросам структурной организации металлических стекол (МС), в то время как атомные механизмы зарождения и роста кристаллической фазы при переходе МС в кристалл до сих пор остается нераскрытыми [1]. Особая значимость изучения этих процессов состоит в том, что зарождение кристаллической фазы, как процесс деградации МС, происходит в наиболее уязвимых местах структуры. Выявление таких мест и их структурной организации - одна из задач компьютерного моделирования. В работе эти исследования были проведены на модели МС железа. С помощью молекулярно-динамического расчета [2] провели изотермический отжиг МС стекла железа при температуре 1000 К. Отжиг проводился циклически с временным шагом  $4,5 \times 10^{-12}$  с :  $1,5 \times 10^{-12}$  с при постоянной температуре и  $3 \times 10^{-12}$  с в адиабатических условиях. Общая продолжительность отжига составила  $468 \times 10^{-12}$  с. Для изучения взаимного расположения атомов после каждого цикла отжига атомы переводились в равновесные положения методом статической релаксации. Статистико-геометрический анализ проводился на основе построения многогранников Вороного.

Было получено распределение координационных многогранников. На ранних стадиях отжига структура состояла в основном из атомов, которые характеризовались многогранниками типа 0-1-10-2 (12,6 %), 0-2-8-4 (10,7%), 0-3-6-4 (9,3%). На последних стадиях отжига наблюдался резкий спад количества всех координационных многогранников, кроме 0-6-0-8 (81%), 0-4-4-6 (6%) и 0-5-2-6 (2%). Суммарная доля остальных многогранников составила 11 %.

Были получены распределения кубоктаэдрических кластеров по количеству образующих их атомов. Основную долю составляли одиночные кубоктаэдры. На протяжении всего времени отжига число кластеров, состоящих из 1-го, 2-х и 3-х кубоктаэдров, практически не менялось и уменьшилось только после  $360 \times 10^{-12}$  с времени отжига. К моменту окончания отжига в системе сформировались 4 отдельных больших кубоктаэдрических кластера. Все остальные кластеры распались или были поглощены.

Было проведено исследование эволюции многогранников 0-6-0-8. Было показано, что в основном в них переходят многогранники типа 0-4-4-6, 0-5-2-6 и 0-3-6-4.

Была построена парная функция радиального распределения атомов в модели железа по окончании отжига. Первые пики (2,67 и 2,87) соответствуют минимальному межатомному расстоянию в ОЦК-железе в направлениях [111] и [100] соответственно, то есть система закристаллизовалась в ОЦК фазу.

1. А.В. Евтеев, А.Т. Косилов, Е.В. Левченко, О.Б. Логачев. *ФТТ*. 2006, **48**, 577-582.
2. L. Verlet. *Phys. Rev.* 1967, **159**, 98-103.



## ВТОРИЧНАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ КАК НЕОБХОДИМОЕ ДОПОЛНЕНИЕ СУЩЕСТВУЮЩЕЙ МОДЕЛИ ТВЁРДОГО ТЕЛА

Веснин Ю.И.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
Новосибирск, Россия, [yu\\_vesnin@ngs.ru](mailto:yu_vesnin@ngs.ru)

Многочисленные и разнообразные факты современной физики и химии твёрдого тела вполне определённо указывают на недостаточность модели твёрдого тела, базирующейся лишь на атомной структуре кристаллов. Отсутствие в этой модели понятий и представлений о вторичной структуре кристалла (ВСК) [1,2] неизбежно приводит к многочисленным трудностям при описании свойств твёрдого тела. Попытки преодолеть эти трудности в рамках недостаточной, неадекватной модели требуют введения новых искусственных "скрытых параметров" с последующим формальным описанием соотношений между ними (например, переменная масса электрона, анизотропия массы, квантовая жидкость с дробно заряженными возбуждениями и тому подобное). Как результат - громоздкий и всё более усложняющийся аппарат современной теории твёрдого тела даёт лишь формальное описание различных экспериментальных закономерностей, описание ad hoc. При этом сильно снижается способность теории прогнозировать различные реальные экспериментальные ситуации, предсказывать и объяснять новые факты и явления. Это можно показать на конкретных примерах.

### 1. Ферромагнетизм наночастиц

В [3] показано, что наночастицы различных неорганических веществ (металлы, окислы, соли) обладают ферромагнитными свойствами. Вещества в массивном состоянии диа- и парамагнитные, при размере частиц  $\sim 10^{-6}$  см становятся ферромагнетиками. Это объясняют разными причинами (поверхностные состояния атомов, дефекты, магнитная анизотропия, правило Хунда и др. [3]).

Согласно теории ВСК [1,2], кристалл состоит из элементарных единиц размером  $d_m \approx 30$  нм. Эта единица (минимальный кристалл – мик) является аналогом молекулы - гигантской молекулой твёрдого тела. Частица меньшего размера ( $d_{sc} \leq 30$  нм) является субкристаллом – аналогом молекулы-радикала, т.е. свободным радикалом кристаллического твёрдого тела. Известно, что у радикалов возрастает магнитная восприимчивость, и молекулы-радикалы парамагнитны, т.е. обладают магнитным моментом [5]. Поэтому кристаллические частицы размером  $d_{sc} \leq 30$  нм (субкристаллы), как и другие радикалы, также обладают магнитным моментом.

Известно, что магнитная структура ферромагнетиков состоит из доменов - магнитоупорядоченных областей макроскопических размеров. В ансамбле наночастиц доменом может быть каждая частица. Магнитный момент она приобрела за счёт перехода в состояние молекулы-радикала при размере частицы  $d_{sc} \leq 30$  нм. Поэтому ферромагнетизм можно ожидать лишь у наночастиц такого размера. Магнитоактивная форма вещества возникает здесь за счёт размерного эффекта. Этот вывод теории ВСК может быть проверен экспериментально. Ферромагнетизм наночастиц означает их принципиальное отличие от более крупных кристаллов (ферромагнитная метка). Существующие теории не объясняют это явление.

2. Эффект Ганна – высокочастотные колебания тока в цепи при постоянном напряжении на кристалле полупроводника [4] широко используется на практике. Существующая теория использует для объяснения формальные представления о различной эффективной массе электронов. Теория ВСК объясняет эффект Ганна на

основе механизма ионизации примесных атомов кристалла. Получена формула, связывающая частоту колебаний  $f$  с потенциалом ионизации примеси  $\varepsilon_i$  (эВ):

$$f = (7.932 \cdot 10^7 \sqrt{\varepsilon_i}) / 2 \cdot l_0 \quad (l_0 - \text{длина кристалла})$$

Эта формула эквивалентна эмпирической формуле  $f = v_D/l$  ( $v_D$  – дрейфовая скорость электрона). В отличие от существующей формальной теории теория ВСК связывает частоту с физико-химическими характеристиками примеси в кристалле. При типичных значениях  $\varepsilon_i = 10^{-1} \div 10^{-2}$  эВ и  $l_0 = 10^{-1} \div 10^{-2}$  см значения  $f \approx 10^7 \div 10^9$  Гц (кристалл GaAs с примесью Si,  $\varepsilon_i = 0,006$  эВ). Это согласуется с экспериментом для "пролётной" схемы эффекта Ганна, когда напряжение на кристалле постоянно.

1. Ю.И. Веснин. *Вторичная структура и свойства кристаллов*, 1997, Изд. СО РАН, Новосибирск.
2. Ю. И. Веснин. *Химия в интересах устойчивого развития*, 2000, **8**, № 1-2, 61-66.
3. A. Sundaresan, C.N.R. Rao. *NanoToday*, 2009, **4**, 96.
4. М.Е. Левинштейн, Ю.К. Пожела, М.С. Шур. *Эффект Ганна*, 1975, "Советское радио", М.
5. В.Н. Кондратьев. *Свободные радикалы – активная форма вещества*, 1960, Изд. АН СССР, М.

## SOL–GEL SYNTHESIS OF MESOPOROUS $\gamma$ – ALUMINAS WITH DIFFERENT NANOARCHITECTURE

*V.V.Vinogradov*<sup>1</sup>, *A.V.Agafonov*<sup>1,2</sup>, *A.V.Vinogradov*<sup>2</sup>  
*Rajesh V. Pai*<sup>3</sup>, *Sachin Pathak*<sup>3</sup>, *S.K. Mukerjee*<sup>3</sup>, *S.K. Aggarwal*<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Russia

<sup>2</sup> Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Russia

<sup>3</sup> Fuel Chemistry Division, Bhabha Atomic Research Centre, Mumbai 400 085, India

[vinogradoffs@mail.ru](mailto:vinogradoffs@mail.ru)

Alumina is one of the most widely used catalyst supports in large-scale industrial processes, e.g. it is used in the hydrotreatment of oil fractions, one of the most important catalytic processes with about 10% of the world market for catalysts, and its properties have been extensively studied.

In this study, boehmite sols were used as alumina precursors for preparing mesoporous  $\gamma$ -aluminas by two different methods. In one case, polyethylenimine was used as a structure-directing agent, and in another case, ultrasound treatment was applied. The boehmite sol was ultrasonically treated (37 kHz, 0.063 kW) for 30 min. For comparison, sample obtained with polyethylenimine as a template without ultrasound treatment was also investigated. Therefore 2 g of polyethylenimine  $M_n=10000$   $(-NHCH_2CH_2-)_x[-N(CH_2CH_2NH_2)CH_2CH_2-]_y$  were dissolved in the boehmite sol at room temperature and then aged for 3h. The obtained samples were dried at 110°C overnight to form the as-synthesized samples. The mesoporous products were obtained by calcining the as-synthesized samples at 600°C for 3h in the air.

Nitrogen physisorption showed that alumina prepared by the two methods had different porous structures. The sample obtained without additional treatment had closely packed spherical particles and pores had ink-bottle neck morphology. Ultrasound treatment led to the transformation of ink-bottle pores into cylindrical form and increase in surface area and pore volume. Alumina prepared using polyethylenimine as a template showed larger cylindrical wormhole-like mesopores with a broader pore size distribution, high surface area and pore volume. Catalytic tests showed that textural properties as well as crystallite size

were very important parameters of synthesized samples which affected the catalytic activity in the methanol dehydration reaction. It was found that  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  prepared by ultrasound treatment had large crystallite size and demonstrated high catalytic activity.

This work was supported by grants DST – RFBR (10-03-92658) and RFBR (09 – 03-97553).

## IN SITU ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТА И РАСТВОРЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ РЕТГЕРСИТА $\text{A-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ С ПОМОЩЬЮ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

*Воронцова М.А., Петрова Е.В.*

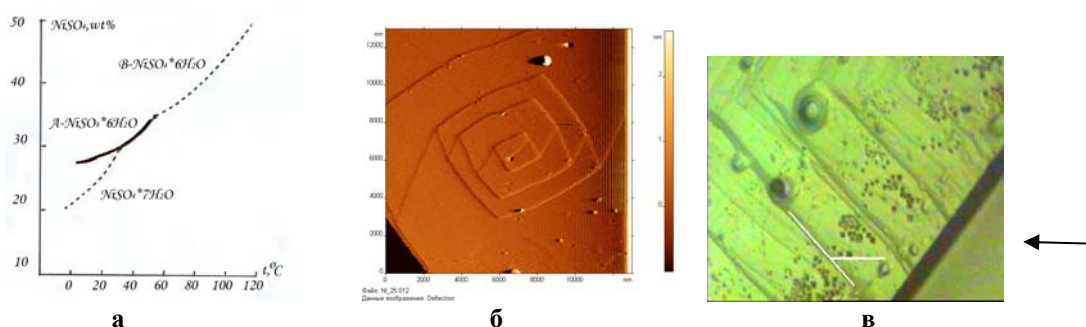
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
физический факультет, Москва, Россия, 119992, vorontsova@polly.phys.msu.ru

Исследовались процессы роста и растворения ретгерсита  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в водном и водно-спиртовом растворах с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Известно, что шестиводная модификация сульфата никеля является стабильной при температурах от  $32^\circ\text{--}53^\circ\text{C}$  [1]. Однако было показано, что если в растворе присутствует затравка кристалла, то ретгерсит может расти и при температурах ниже области своей стабильности. Получена кривая растворимости для ретгерсита в метастабильной области (ниже  $32^\circ\text{C}$ ) методом концентрационных потоков (рис. а). Эти данные были так же подтверждены результатами спектрофотометрических измерений.

Рост ретгерсита описывается теорией, согласно которой существует два типа слоев роста с различной анизотропией скоростей, вследствие чего возникает «переплетение» ступеней (interlacing theory [2]). АСМ с высоким разрешением процессов травления и роста кристаллов в водно-спиртовом растворе подтверждает это (рис.б). Следует отметить, что использование такого растворителя позволяет увеличить прозрачность раствора и снизить скорость движения ступеней.

Показано, что ямки травления ориентированы под углом к ребрам грани (001), т.е. имеют сложные индексы Миллера, и, следовательно, имеют изломы, связанные с геометрией ступеней, что нехарактерно для прямых ступеней (рис.в).

Впервые на грани (001) было получено изображение центральной части дислокационного холма, однако источник роста содержал несколько винтовых дислокаций, что затрудняло наблюдение развития дислокационной спирали.



а. Кривая растворимости ретгерсита. Пунктирная линия – литературные данные [1].

б. Изображение дислокационного холма на грани (001), видны ступени двух типов

в. Ямки травления на грани (001). Линиями показаны ориентации ступеней роста и ямок травления на поверхности. Стрелкой отмечено ребро кристалла. Размер изображения  $400 \times 600 \text{ мкм}^2$ .

1. J.W. Mellor. *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*, XV, 453-483

2. W.J.P. van Enckevort, P. Bennema. *Acta Cryst.*, 2004, A60, 532-541

## УПРАВЛЕНИЕ КИНЕТИКОЙ РОСТА КРИСТАЛЛОВ $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ПОСРЕДСТВОМ ЗАДАНИЯ МАКРОСОСТАВА РАСТВОРА

Воронцов Д.А., Ершов В.П., Портнов В.Н., Родченков В.И., Сибиркин А.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород

Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород

vorontsovda@mail.ru

В процессе кристаллизации диссоциирующего соединения из раствора с некоторым избытком одного из ионов встраивание ионов в решетку кристалла происходит в стехиометрическом соотношении, а скорость роста оказывается зависящей от взаимного соотношения количества этих ионов в растворе при одинаковом пересыщении [1].

В данной работе исследуется кинетика роста граней  $\{100\}$  кристаллов  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) в зависимости от пересыщения раствора с определенной величиной добавок  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{KOH}$ .

Добавление  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или  $\text{KOH}$  к маточному раствору является одним из эффективных способов воздействия на скорость роста и качество получаемых кристаллов KDP. Кристаллизация фазы  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  происходила в растворах всех составов, использовавшихся в опытах. Скорость роста граней  $\{100\}$  кристаллов KDP измерялась интерференционно-поляризационным методом [2] в термостатируемой ячейке в кинетическом режиме. Установлено, что скорость роста минимальна в растворах с равным количеством атомов фосфора и калия и возрастает в 2-5 раз с добавкой  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или  $\text{KOH}$  при одинаковом пересыщении. Увеличение скорости роста происходит вместе с повышением растворимости  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Полученные данные по кинетике роста интерпретированы на основе модели роста бинарного кристалла [1,3], в которой было выведено теоретическое соотношение, определяющее взаимосвязь скорости движения излома с концентрациями ионов в растворе. Нормальная скорость роста грани и, следовательно, скорость ступени пропорциональна скорости движения изломов. В результате, нормальная скорость роста может быть выражена через частоты присоединения и отрыва ионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и  $\text{K}^+$ , зависящих от их молярных концентраций в растворе. Значения концентраций ионов KDP в растворах были найдены из решения системы уравнений, включающей условие материального баланса, принцип электронейтральности раствора и данные для диссоциации фосфорной кислоты.

Использование добавок  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{KOH}$  позволит увеличить скорость роста и сократить время выращивания большеапертурных монокристаллов KDP.

Данная работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 09-02-01239.

1. A.A. Chernov, E.V. Petrova, L.N. Rashkovich. *J. Crystal Growth*, 2006, **289**, 245-254.
2. V.I. Bredikhin, V.P. Ershov, V.V. Korolikhin, V.N. Lizyakina, S.Yu. Potapenko, N.V. Khlyunev. *J. Crystal Growth*, 1987, **84**, 509-514.
3. А.В. Нардов, С.В. Мошкин. *Кристаллография и кристаллохимия*, 1982, вып. 4

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА. ВЗАИМОСВЯЗЬ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

*Герасимова Т.В.<sup>1</sup>, Виноградов А.В.<sup>1</sup>, Агафонов А.В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет,  
153000, г. Иваново, просп. Ф.Энгельса, д.7, Россия

<sup>2</sup> Институт химии растворов РАН, 153045 г. Иваново, ул. Академическая д.1, Россия  
[t\\_v\\_gerasimova@mail.ru](mailto:t_v_gerasimova@mail.ru)

Диоксид титана широко применяется для получения фотокаталитических и фотохимических устройств, благодаря своим превосходным свойствам, таким как высокая фотокаталитическая активность и химическая стабильность.

В последние годы темплатный золь-гель синтез представляет собой наиболее привлекательный подход в производстве гибридных материалов на основе диоксида титана. В ранних работах показано, что каталитическая активность наночастиц зависит от их форм и размеров, а также от морфологии и пористости. Высокоупорядоченные поры неорганических материалов, могут быть получены с использованием различных самоорганизующихся ПАВ, полимеров, жидких кристаллов, микросфер и т.д.

Основная цель данной работы заключалась в получении серии образцов при использовании темплатов с различной молекулярной структурой, при прочих неизменных условиях, а также установлении взаимосвязи между структурой и свойствами полученных материалов.

Химические изменения, происходящие в процессе золь-гель синтеза были проанализированы на основании данных ИК-спектрального анализа, малоуглового рентгеновского рассеяния, сканирующей зондовой микроскопии и спектрального анализа. Были исследованы процессы формирования гибридных связей, посредством координационного и статического связывания между неорганическим прекурсором и органической молекулой, выступающей в качестве шаблона. Показаны изменения структуры пленки, связанные с изменениями природы стабилизирующих веществ исследованы основные физико-химические характеристики. Оказалось, что структурные характеристики пористых пленок диоксида титана в значительной степени зависят от концентрации и молекулярной массы ПАВ, типа стабилизатора и растворителя. Диаметр пор данных пленок изменялся в узком диапазоне в нанометровой и микрометровой области. Также было установлено, что допирование диоксида титана анионами неметаллов приводит к смещению спектра поглощения от ультрафиолетового до видимого светового диапазона.

По данным фотополяризационных измерений оценивалась фотоактивность формируемых композитов. Облучение поверхности пленки осуществлялось импульсно при помощи УФ лампы ( $\lambda=254\text{nm}$ ). Показано, что наибольшую фотоэдс развивают гибридные пленки, полученные с использованием полиэтиленimina.

## ДИНАМИКА СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В СИСТЕМАХ LnCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (Ln=Pr, Nd) ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ КРИСТАЛЛОГИДРАТА К РАСТВОРУ

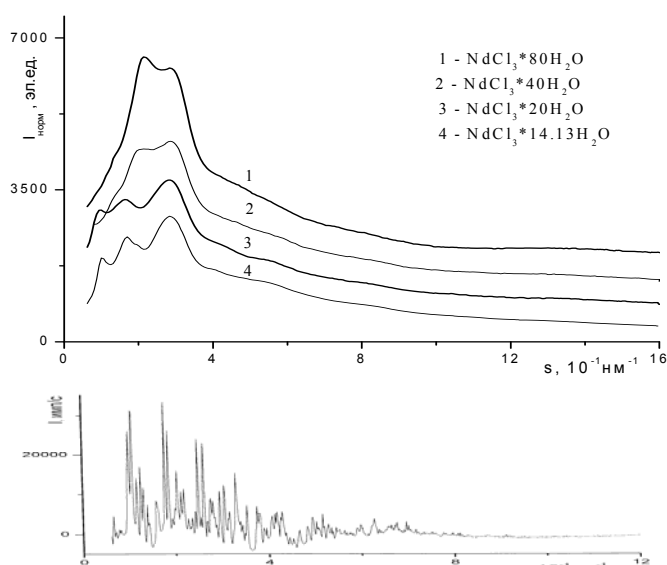
Гречин О.В.<sup>1</sup>, Смирнов П.Р.<sup>2</sup>, Тростин В.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет

<sup>2</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

prs@isuct.ru

Целью данной работы является анализ структурных изменений, происходящих в концентрированных водных растворах хлоридов «лёгких» лантанидов по мере их последовательного концентрирования вплоть до кристаллизации. Экспериментальные рентгенодифракционные данные получены на дифрактометре D8 Advance по схеме

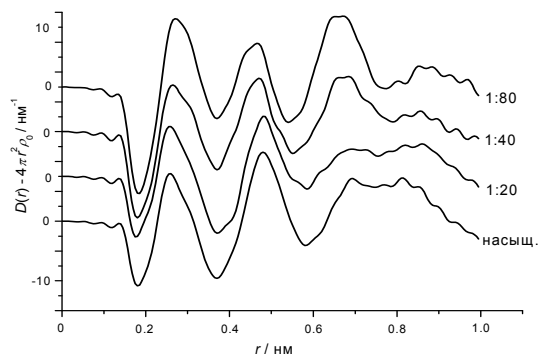


Брега-Брентано с использованием Mo-K<sub>α</sub>-излучения в диапазоне углов 4–130° (2θ). В качестве примера на рисунках приведены нормированные кривые интенсивности (КИ) и соответствующие им функции радиального распределения (ФРР) для растворов хлорида неодима, а также спектр кристаллогидрата.

Форма КИ растворов свидетельствует о высокой координирующей роли ионов лантанидов в исследованных системах. При сопоставлении положения наиболее интенсивных

линий на дифрактограмме кристаллогидрата концентрированных растворов наблюдается их чётко интерпретировать структуру растворов в предкристаллизационной области концентраций на основании структурных данных кристаллогидратов.

В формировании первого пика на всех ФРР с плечом на правом склоне вносят вклад взаимодействия в гидратных оболочках катиона [Ln<sup>3+</sup>-OH<sub>2</sub>] ≈ 0.25 нм и аниона [Cl<sup>-</sup>-OH<sub>2</sub>] = 0.32 нм, а также парные взаимодействия вода-вода при 0.29 нм. Проявление плеча у второго пика на ФРР приписывается взаимодействиям Ln<sup>3+</sup>-Cl<sup>-</sup> при ~0.50 нм и свидетельствует об объединении катионных комплексов между собой через «мостиковые» ионы хлора. Уширенные пики в области более 0.6 нм свидетельствуют о существовании дальнего порядка в представленных системах, описание которого представляется неоднозначным.



## ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ФАЗ, НАНОКРИСТАЛЛОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ И ГРАФИТА

*Грешняков В.А., Агалямова Э.Н., Некраш Е.В., Беленков Е.А.*

Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

454001, Челябинск, ул. Братьев Кашириных 129

belenkov@csu.ru

Экспериментально и теоретически установлено, что возможно существование целого ряда разнообразных алмазоподобных углеродных и карбидкремниевых фаз, существуют также наноструктурные разновидности углеродных и карбидкремниевых материалов. Закономерности формирования таких фаз и наноструктур до сих пор остаются недостаточно изученными. В данной работе предложен модельный способ формирования структуры алмазоподобных и карбидкремниевых фаз и их классификационная схема.

Модельно образование любой алмазоподобной и карбидкремниевой фазы, а также гибридных  $sp^3$ - $sp^2$  фаз, можно представить как результат сшивки наноструктур – слоев, однослойных нанотрубок и фуллеренов, состоящих из  $sp^2$  гибридизированных атомов. Сшивка возможна при образовании связей между наноструктурными элементами, в результате  $sp^2$  гибридизированные атомы наноструктур переходят в  $sp^3$  состояние и формируется структура алмазоподобных и карбидкремниевых фаз. Рассмотрение соединений слоев, различных нанотрубок и фуллеренов показало, что образование фаз, состоящих только из  $sp^3$  гибридизированных атомов, происходит из ограниченного ряда  $sp^2$  наноструктур – слоя, из нанотрубок ( $n,m$ ), сумма индексов  $n+m$  которых не превышает шести и фуллереноподобных молекул содержащих 4, 6, 8, 12, 16, 24, или 48 атомов. Всего возможно образование 20 алмазоподобных и 8 карбидкремниевых фаз, среди которых экспериментально обнаруженные алмаз, лонсдейлит,  $\alpha$ -SiC,  $\beta$ -SiC, полимеризованный фуллерит  $C_{24}$ , ряд фаз, теоретически предсказанный другими авторами, а также 14 новых фаз, не изучавшихся ранее. Для расчета структуры и энергетических характеристик были использованы методы: молекулярной механики ММ+ и квантово-механический полуэмпирический PM3. В результате были найдены геометрически оптимизированные структуры (рис.), установлены параметры элементарных ячеек, определены модули объемной упругости и рассчитаны энергии сублимации для каждой из фаз. Элементарные ячейки относятся к различным сингониям: кубической, гексагональной, тетрагональной. Энергия сублимации максимальна для алмаза, что указывает на алмаз как самую устойчивую фазу из  $sp^3$  атомов. Максимальные объемные модули принадлежат алмазу и лонсдейлиту, остальные фазы имеют более низкие значения объемных модулей.

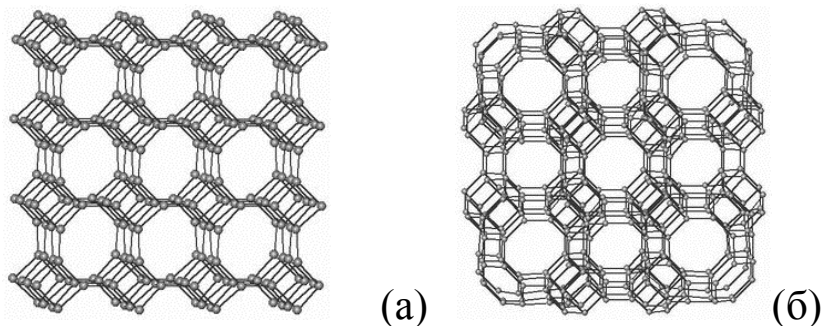


Рис. Фрагменты геометрически оптимизированных структур алмазоподобных фаз: (а) – тубулан-А6, (б) – фуллеран-А8.

## УПОРЯДОЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЖИДКОЙ ВОДЫ ПРИ ПРИБЛИЖЕНИИ К ТОЧКЕ ЗАМЕРЗАНИЯ

*Гурина Д.Л.<sup>1</sup>, Абакумова Н.А.<sup>2</sup>, Антипова М.Л.<sup>3</sup>, Петренко В.Е.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

<sup>3</sup>Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия

[gdl@isc-ras.ru](mailto:gdl@isc-ras.ru)

Проблема надмолекулярной структуры жидкой воды – одна из важнейших в физике жидкого состояния вещества. Большое число существующих моделей жидкой воды, удовлетворяя определённым экспериментальным результатам, не отражают все основные свойства воды. Эти модели объединяет одна идея – о существовании в жидкой воде микроструктуры с ближним порядком. В подавляющем большинстве моделей исходным является принцип ближней тетраэдрической координации молекул воды, обоснованный Берналом и Фаулером, и положенная в их основу структура льда Ih.

Обобщённая структура (функции радиального распределения) и локальная упорядоченность (топологические и геометрические характеристики) сетки водородных связей воды в различных термодинамических состояниях очень хорошо исследованы классическими методами компьютерного моделирования. Но связь структурных параметров с микродинамикой жидкой воды и детальное представление о трансформации формы водородного связывания между молекулами при изменении (повышении / понижении) температуры можно получить только с использованием квантовой молекулярной динамики. Мы представляем результаты моделирования методом Кара-Парринелло жидкой воды при  $T=298\text{K}$ ,  $293\text{K}$ ,  $282\text{K}$ ,  $277\text{K}$ ,  $273\text{K}$  ( $P=0,1\text{МПа}$ ) – при понижении температуры от комнатной до точки замерзания. Расчёт проводился в рамках пакета программ «CPMD» для системы из 32 молекул с использованием периодических граничных условий. Время моделирования составляло 10пс. Для описания взаимодействий между электронами и ядрами применялись псевдопотенциалы Вандербильта с локальным обменно-корреляционным функционалом BLYP, для разложения волновой функции электрона – плоские волны. Дипольный момент частицы  $\mu$  рассчитывался из положения атомов водорода и центров максимально локализованных функций Ванье.

Полученные распределения дипольного момента молекул воды иллюстрируют возрастание структурированности воды с понижением температуры и приближением к точке замерзания. Положение пика распределения не меняется: он находится на  $\mu=2,9\text{D}$ , что свидетельствует о преобладании тетраэдрически координированных молекул. Но если при  $298\text{K}$  распределение широкое и охватывает область от  $2,0$  до  $3,7\text{D}$ , то при понижении температуры диапазон значений  $\mu$  становится меньше, и при  $273\text{K}$  распределение представляет собой узкий высокий пик на  $2,9\text{D}$ . Таким образом, распределения дипольного момента показывают, как при приближении к точке замерзания исчезают флуктуации плотности, а молекулы, образующие меньше четырёх водородных связей, переходят в четырёхсвязанное состояние и выстраиваются в регулярную тетраэдрическую сетку.



## КЛАСТЕРНО-КОНТИНУАЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ И ЧАСТИЧНО УПОРЯДОЧЕННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ В НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

*Демидов В.Н., Антонов В.С., Зарембо В.И.*

Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия, 190013, Московский пр., 26,  
e-mail: vndemidov@mail.ru

Структурно-термодинамическое моделирование составляет одно из современных направлений изучения многочастичных конденсированных систем [1], включая химически связанные образования [2]. Структурно-термодинамическое кластерно-континуальное приближение, позволяющее описывать *неупорядоченные* и *частично упорядоченные* конденсированные фазы (жидкости, растворы и стёкла) [3, 4], может быть модифицировано с целью адаптации к неравновесным условиям. Это важно, в частности при исследовании таких процессов, как кластерообразование и агрегирование в пересыщенных средах.

К модельным методам, в которых удается преодолеть недостатки классического континуального подхода, как известно, принадлежат дискретно-континуальные приближения. К ним относятся такие подходы как комбинированное приближение супермолекулы, окруженной диэлектрическим континуумом. Одно из центральных мест в дискретно-континуальных приближениях занимает проблема выбора размеров дискретной области, ее идентификация, соотнесение с реальными структурными единицами неупорядоченной среды.

Вопрос, насколько корректно применение термодинамических соотношений, описывающих поведение больших ансамблей, к достаточно малым системам, представляет собой фундаментальную проблему, которая активно дискутируется в настоящее время в литературе. Обсуждается вопрос, насколько велики должны быть размеры “больших” систем для обеспечения термодинамического поведения. Простой перенос на малые системы “макроскопических” по своей природе общих термодинамических соотношений невозможен. Однако, после рациональной *трансформации*, например, в “мезоскопические” соотношения, характеризующие квантово-размерные системы, или “эффе́ктивные” аналоги применение *обобщенных* термодинамических соотношений к малым термодинамическим подсистемам оказывается продуктивным и делает возможным получение новых результатов.

Предлагаемая в настоящей работе модель кластера в рамках кластерно-континуального приближения метода термодинамических функционалов позволяет в *обобщенной форме* описать состояние надмолекулярного кластера в структуре жидкостей и жидких сред. Вместо внутренней энергии  $U$  жидкости в рассмотрение вводится соответствующий функционал  $\tilde{U}(V^*; \xi^*)$  от обобщенных внутренних координат  $V^*$  или  $\xi^*$ . При этом равновесное состояние кластера определяется традиционным, общепринятым в теории термодинамических функционалов образом, из условия его минимизации.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ и ведомственной целевой программы РНП 2009 – 2011 г.*

1. А.М. Рудаков, В.В. Сергиевский. Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз. М.: Изд. ЛКИ, 2008, с.341-415.
2. С.П. Ионов, Н.Т. Кузнецов. *Рос. хим. журн. (ЖРХО)*, 2000, **44**, № 4, 5-9.
3. В.Н. Демидов. *Докл. РАН*, 2004, **394**, № 2, 218-221.
4. В.Н. Демидов, В.Г. Пузенко. *Докл. РАН*, 2006, **411**, № 4, 488-492.

## ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ БИЯДЕРНОГО ДВУХСПИРАЛЬНОГО ГЕЛИКАТА Co(II) С АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫМ 3,3'-БИС(ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОМ)

Дудина Н.А., \* Антина Л.А., \* Гусева Г.Б., \* Антина Е.В., \*  
Смоляков А.Ф., \*\* Антинин М.Ю. \*\*

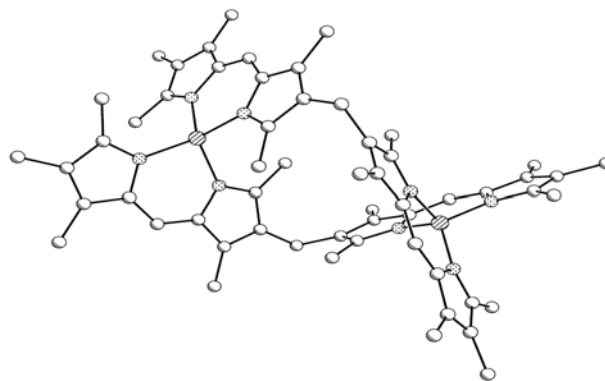
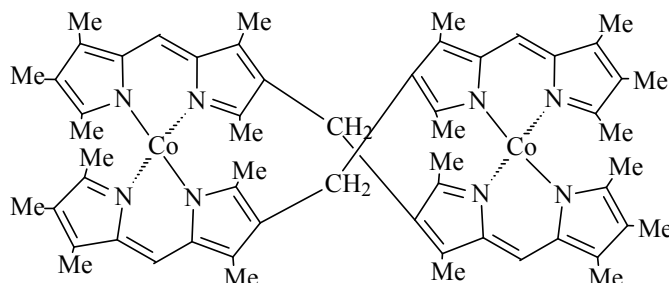
\* Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,  
Иваново, Россия, ул. Академическая, 1, E-mail: [nad@isc-ras.ru](mailto:nad@isc-ras.ru)

\*\* Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия, ул. Вавилова, 28

Самосборка тетрадентатных хелатных лигандов бис(1,2,3,7,9-пентаметилдипирролилметен-8-ил)метана на ионах кобальта(II) приводит к образованию биядерного гомолептического геликата  $[Co_2L_2]$ , структура которого подтверждена методом рентгеноструктурного анализа.

По данным РСА комплекс обладает геометрией «двойной спирали», возникающей за счет вращения дипирролилметеновых доменов относительно  $-CH_2-$ спейсеров лигандов и характерной для исследованного ранее [1] геликата кобальта(II) с бис(2,4,8,10-тетраметил-9-метоксикарбонилэтилендипиррин-3-ил)метаном.

Каждый атом кобальта координирован двумя атомами азота одного лиганда и двумя атомами азота другого лиганда. Координационный узел имеет геометрию искаженного тетраэдра. Среднее значение длин связей Co–N колеблется в интервале 1.977(2)–1.991(2) Å, который незначительно превышает соответствующий диапазон длин связей в комплексе Co(II) с бис(2,4,8,10-тетраметил-9-метоксикарбонилэтилендипиррин-3-ил)метаном [1]. Два атома кобальта соединены двумя  $-N-C-C-CH_2-C-C-N-$ цепочками в 16-ти членный макроцикл, что обеспечивает  $C_2$ -симметрию.



Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН 18-П Проект-2 (2010 г.), АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 гг.)» (проект № 2.1.1/827), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракт № 02.740.11.0253).

1. Yang L., Zhang Y., Yang G., Chen Q., Ma J. S. // *Dyes and Pigments*. 2004. V. 62. P. 27–33.

## ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ БИЯДЕРНОГО ДВУХСПИРАЛЬНОГО ГЕЛИКАТА Zn(II) С ДЕКАМЕТИЛИРОВАННЫМ 3,3'-БИС(ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОМ)

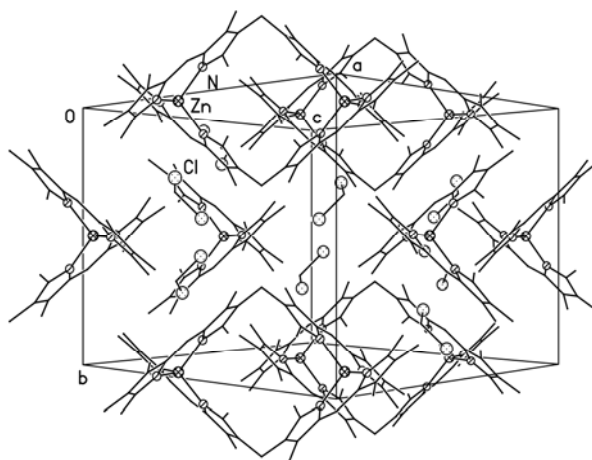
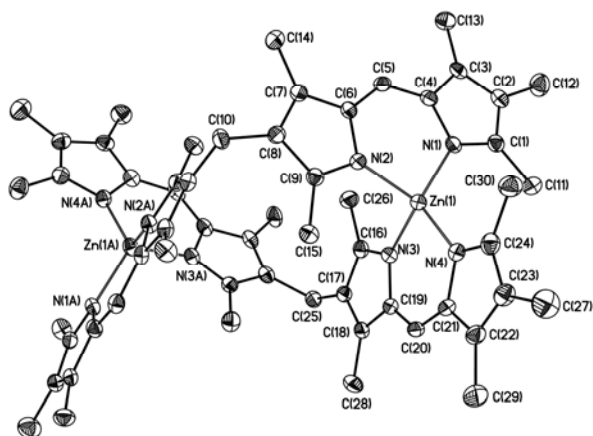
Антина Л.А., \* Дудина Н.А., \* Гусева Г.Б., \* Бушмаринов И.С., \*\* Антипин М.Ю. \*\*

\* Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия, ул. Академическая, 1, E-mail: [nad@isc-ras.ru](mailto:nad@isc-ras.ru)

\*\* Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия, ул. Вавилова, 28

Ранее описан синтез геликата цинка (II) с бис(2,4,7,8,9-пентаметилдипирролилметен-3-ил)метаном (H<sub>2</sub>L) [1] состава [Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] и показано, что соединение отличается удачным набором практически значимых физико-химических свойств (интенсивные поглощение и флуоресценция в области «терапевтического окна», высокая устойчивость в растворах, твердой фазе и на свету).

Монокристаллы для рентгеноструктурного анализа получены выкристаллизацией комплекса из раствора в хлористом метилена за счет медленной диффузии гексана. По данным РСА в молекуле комплекса [Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] тетрапиррольные цепи каждого из двух лигандов находятся в спиралевидной «ridge-tile» конформации и оплетают два координационных атома цинка. В каждом координационном центре атом цинка координирует четыре донорных атома азота от дипирролилметеновых доменов двух лигандов с геометрией координационных узлов в виде искаженного тетраэдра. Все это обеспечивает трехмерную архитектуру молекулы с, так называемой, структурой двойной спирали. Длины связей Zn–N изменяются в диапазоне 1.973(2)–1.994(2) Å.



В молекуле присутствует 16-ти членный металломакроцикл искаженной квадратной формы с вершинами при атомах Zn(1), Zn(1A), C(10) и C(25) и ребрами, образованными жесткими дипирролметеновыми фрагментами. Расстояния Zn...Zn и C(10)...C(25) в макроцикле составляют 8.016(3) Å и 7.856(3) Å соответственно, углы Zn(1)...C(10)...Zn(1A) и C(10)...Zn(1)...C(25) – 91.12° и 88.85°.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН 18-П Проект-2 (2010 г.), АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 гг.)» (проект № 2.1.1/827), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракт № 02.740.11.0253).

1. Дудина Н. А., Антина Е. В., Гусева Г. Б., Березин М. Б., Вьюгин А. И. // XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии. С.-Петербург. 15–19 июня 2009. С. 263.

## ОБРАЗОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР ДЕФЕКТОВ В КОНГРУЭНТНОМ МОНОКРИСТАЛЛЕ НИОБАТА ЛИТИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

*Евстратова Д.В., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Чуфырев П.Г., Калинин В.Т.*

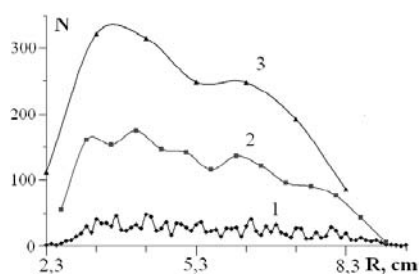
Институт химии и технологии редкоземельных элементов и минерального сырья  
им. И.В. Тананаева, Кольский научный центр Российской академии наук.

E-mail: : [sidorov@chemy.colasc.net.ru](mailto:sidorov@chemy.colasc.net.ru)

Ниобат лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) – перспективный материал для квантовой лазерной и нелинейной оптики и для голографии. НЛ – фаза переменного состава, имеющая широкую область гомогенности. Поэтому существующие методики роста позволяют получать глубоко дефектные монокристаллы НЛ. Состояние дефектности зависит от упорядочения структурных единиц, состава кристалла и технологических факторов: кратковременных флуктуаций температуры и скорости роста; конвекции расплава под действием температурного градиента при нагреве; напряжений, возникающих при быстром охлаждении кристалла до комнатной температуры, и многие др.

Дефекты определяют многие физические свойства НЛ, в том числе, фоторефрактивные. При освещении НЛ лазерным излучением видимой области происходит фоторефрактивное рассеяние света (ФРРС). При этом наблюдается трехслойная спекл-структура. Первый, внутренний, слой соответствует месту прохождения лазерного луча и представляет собой сплошной трек. Второй слой является рассеянием света на микро- и нанонеоднородностях с лазерно-индуцированным измененным показателем преломления. Третий слой представляет собой рассеяние света на флуктуациях физических параметров монокристалла.

Конгруэнтный монокристалл  $\text{LiNbO}_3$  освещался лазером видимой длины волны вдоль кристаллографической оси Z. В плоскости XoY визуально наблюдалась только двухслойная спекл-структура, а также по всему объему кристалла присутствовали явно выраженные дефекты в виде светящихся точек, рассеивающих лазерное излучение.



*Рис. Распределение N, количества точек в зависимости от шага радиуса R.*

Для каждой видимой на фотографии точки измерялось расстояние до центра отсчета, в пределах погрешности совпадающего с центром лазерного пятна.

В результате статистической обработки полученных данных выяснилось, что:

1. При увеличении шага концентрической окружности (рис), из кажущего хаоса вырисовывается четкая картина.

2. Распределение по расстояниям от центра лазерного пятна не уменьшается плавно, а имеет два явно выраженных максимума, первый расположен в концентрическом кольце между окружностями с радиусами 30 и 40 мм и соответствует краю второго слоя спекл-структуры, второй расположен между окружностями с радиусами 60 и 66 мм.

Так как приведенные результаты свидетельствуют об образовании из рассеивающих свет дефектов, образовавшихся в процессе роста монокристалла, сложной концентрической упорядоченной структуры, а также вследствие радиальной симметрии возбуждающего лазерного луча, можно сделать вывод, что рассеивающие свет точки, не относящиеся к спекл-структуре и распределенные по всему объему освещенного кристалла, являются собственными дефектами, мигрирующими под

действием лазерного излучения. Данный вывод позволит с большей точностью определить вид дефектов, вызывающих ФРРС.

Явление образования сложных концентрических структур из рассеивающих свет мигрирующих дефектов для НЛ обнаружено впервые.

## СВОЙСТВА НАФТАЛИНА В ЭТАНОЛЕ И В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ЭТАНОЛ-АЛКАН (ГЕПТАН, ОКТАН)

*Елисеева О.В., Дышин А.А., Киселев М.Г.*

Институт химии растворов РАН

г. Иваново, Россия, ул. Академическая, д.1

e-mail: [eov@isc-ras.ru](mailto:eov@isc-ras.ru)

Углеводороды полициклического ароматического соединения (ПАУ), как известно, чрезвычайно опасны, поскольку они – канцерогенные вещества и мутагены с одной стороны, и широко распространены в окружающей среде с другой. Как полагают, производные бензо(а)пирена, антрацена и нафталина, являются самыми канцерогенными. Поэтому, эти соединения обычно выбираются как индикатор экологического загрязнения ПАУ. С научной точки знание различных физических свойств в полярных или ассоциированных смесях помогает понять существующие межмолекулярные взаимодействия в перспективе решить и описать процессы разделения и экстракции, как в промышленных, так и в теоретических целях. Смешанные системы позволяют создавать растворители с заранее известными свойствами, что крайне необходимо в промышленности.

Измерение плотности растворов проводилось с помощью вибрационного денсиметра при 298.15 К. Погрешность полученных значений составляла  $\pm 2 \cdot 10^{-6}$  г/см<sup>3</sup>, что позволило рассчитать кажущиеся и парциальные мольные объемы с достаточной степенью надежности. Экспериментальные данные и рассчитанные значения объемных характеристик приводятся в докладе. Исследовались системы: нафталин-гептан, нафталин-октан, нафталин-этанол-гептан и нафталин-этанол-октан.

Для системного изучения сольвофобных эффектов использовали вискозиметрические данные, полученные для указанных систем.

Методом изотермического насыщения измерена растворимость нафталина в индивидуальных и смешанных растворителях при 298.15 К. Получено, что наибольшая растворимость наблюдается в алканах, но даже небольшие их добавки резко увеличивают растворяющую способность смесей. Это хорошо согласуется с данными известными в литературе.

Таким образом, были проведены комплексные исследования систем: нафталин–алкан–этанол при 298.15 К. Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что все концентрационные зависимости свойств нафталина носят экстремальный характер. При чем, в смешанных растворителях экстремумы более ярко выражены. На всех свойствах небольшие добавки алкана к этанолу вызывают значительные изменения хода зависимости. Это можно объяснить только проявлением сольвофобных эффектов, происходящих в растворах.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 08-03-00439-а, 08-03-00513-а, и 09-03-00040-а

## ВЗАИМОСВЯЗЬ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И ВНУТРЕННЕЙ НАНОАРХИТЕКТУРЫ МЕЗОПРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

*Есерепова И.А.<sup>1</sup>, Агафонов А.В.<sup>2</sup>, Виноградов В.В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет,  
153000, г. Иваново, просп. Ф.Энгельса, д.7, Россия

<sup>2</sup> Институт химии растворов РАН, 153045 г. Иваново, ул. Академическая д.1, Россия  
[xttnism@mail.ru](mailto:xttnism@mail.ru)

Создание организованного мезоструктурированного материала на основе оксида алюминия позволит решить ряд проблем в различных областях промышленности, например нефтепереработки, очистки газов, создании композиционных материалов и др. Одним из ключевых направлений развития науки по созданию высокоактивных каталитических материалов является тонкое регулирование пористой структуры, как по размеру, так и по форме, а также подбор оптимального расположения каталитических реакционных центров и их природы.

Авторами развивается подход по наноконструированию каталитически активных материалов с применением метода послойной супрамолекулярной самосборки материалов на поверхностях надмолекулярных структур полиэлектролитов в растворах. Он основан на постадийном проведении золь-гель синтеза в присутствии координационно-активного темплата, вводя на первой стадии соединения допирующих добавок в раствор и формирование первого каталитического слоя, а затем, последующее введение прекурсора основного каталитически активного материала, который, помимо каталитических функций, играет конструкционную роль.

По результатам малоуглового рентгенофазового анализа показано, что, после прокаливания интенсивность максимумов резко усиливается и происходит смещение рефлексов в область  $2\theta$  1-1,5°, связанное с увеличением размера поры.

Методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота произведены измерения удельной площади поверхности по методу BET и распределения пор по размерам по ВЖН модели, учитывающей десорбционную ветвь изотермы. Все образцы, приготовленные по темплатному механизму, обладают узким распределением пор по размерам. Площадь поверхности образцов полученных с использованием полиэтиленимина в качестве темплата, равны для  $Al_2O_3$  и  $Cu/Al_2O_3$  457 и 474 м<sup>2</sup>/г соответственно, что существенно превышает показатели оксида алюминия, применяемого в промышленности.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-03-97553 р\_центр\_а.

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПРОЦЕСС КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ(I) С ЭТИЛЕНДИАМИНОМ

*Аль Ансари С.В., Желонкина Т.А., Смирнова Л.Г.*

Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия  
[zhelonkina\\_tany@mail.ru](mailto:zhelonkina_tany@mail.ru)

В связи с возрастающей ролью водно-органических растворителей, изучение их влияния на различные процессы, в том числе и процессы комплексообразования, продолжает интересовать многих ученых. В нашей работе мы использовали в качестве исходного соединения  $Cu(I)$  -  $K[CuCl_2]$ . В качестве растворителя применяли водные растворы ацетонитрила, с различным объемным содержанием последнего.

Константы кислотности катионных форм этилендиамина в водных растворах ацетонитрила, с объемным содержанием последнего 30 и 50%, определяли потенциометрическим методом с использованием иономера «ЭВ-74». Расчет констант кислотности проводили методом Бьеррума. Диссоциация  $H_2En^{2+}$  по обеим ступеням ослабевает в водном растворе ацетонитрила и тем значительнее, чем больше в растворителе содержится последнего, что вполне объяснимо, т.к. диэлектрическая проницаемость у ацетонитрила значительно меньше чем у воды ( $pK_{a,1}=6,84$ ;  $pK_{a,2}=9,72$  – для воды;  $pK_{a,1}=8,15$ ;  $pK_{a,2}=10,30$  – для  $H_2O - AN$ , 30 об.%;  $pK_{a,1}=8,18$ ;  $pK_{a,2}=10,90$  – для  $H_2O - AN$ , 50 об.%).

Изучение процесса комплексообразования проводили СФ-методом в УФ-области спектра. Электронные спектры поглощения снимались относительно водных растворов ацетонитрила для исключения влияния последнего, как растворителя, обладающего высокой поглощательной способностью в интервале длин волн 210-275, на значения оптических плотностей образуемых этилендиаминовых комплексов меди (I).

Процесс внутрисферного замещения  $H_2O$  и  $AN$  этилендиамином регистрируется в электронном спектре поглощения гипсохромным смещением максимума полосы светопоглощения. Интервал рН комплексообразования находится в пределах от 4,0 - 6,0 для  $H_2O$ ; 3,1-5,6 для  $H_2O - AN$ , 30об.%; 1,3-2,0 для  $H_2O - AN$ , 50об.%. Этилендиаминовые комплексы устойчивы в интервале рН: 6,0 – 12,0 для  $H_2O$ ; 5,6 – 6,4 для  $H_2O - AN$ , 30об.%; 2-2,4 для  $H_2O - AN$ , 50об.%. Во всех изучаемых системах зафиксированы моноядерные комплексные частицы с соотношением  $Me:L=1:1$  и  $1:2$  (по сериям насыщения).

Используя экспериментальные зависимости оптических характеристик растворов от рН и расчетный метод Рассотти, смоделировали процессы образования комплексных частиц и рассчитали константы их образования. Устойчивость комплексных частиц одинакового состава при увеличении содержания в растворе ацетонитрила повышается.

$lg\beta (CuHEn^{2+}) - 4,73$  (в  $H_2O$ );  $6,65$  (в  $H_2O - AN$ , 30об.%)

$lg\beta (CuEn^+) - 14,65$  (в  $H_2O$ );  $17,68$  (в  $H_2O - AN$ , 30об.%)

$lg\beta (CuEn_2^+) - 31,69$  (в  $H_2O$ );  $35,04$  (в  $H_2O - AN$ , 50об.%)

Таким образом, на основании результатов исследования можно сделать вывод, что введение в исследуемую систему добавок ацетонитрила приводит к повышению стабильности комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию (Темплан НИР ГОУВПО «МарГУ» на 2010-2012 гг.).

## ПОИСК СТРУКТУРООБРАЗУЮЩИХ СВЯЗЕЙ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ АГЛОМЕРАТОВ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

*Житков И.К.<sup>1</sup>, Малеев А.В.<sup>1</sup>, Рау В.Г.<sup>1</sup>*

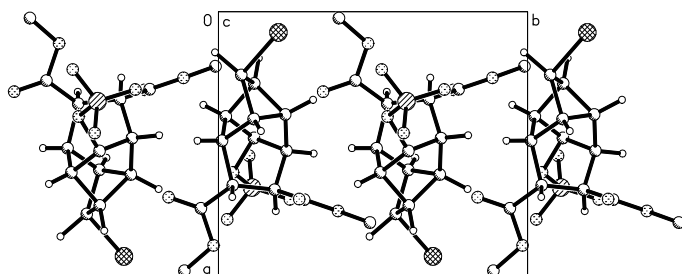
<sup>1</sup>Владимирский государственный гуманитарный университет, Владимир, Россия

[yzik2004@mail.ru](mailto:yzik2004@mail.ru)

Важными задачами кристаллохимии является прогнозирование (prediction) всех возможных кристаллических структур для данного химического соединения, а так же механизмов их зарождения, роста и изменения. Для объяснения процессов кристаллизации, растворения или плавления важное значение имеют поиск структурообразующих связей и молекулярных агломератов (конечных или бесконечных), которые реализуются в кристаллической структуре, и могут, при

определенных условиях, сохраняться в растворах или расплавах, а так же анизотропии межмолекулярного взаимодействия. Для решения этих задач нами предлагается использование метода дискретного моделирования молекулярных упаковок [1-5].

Существование в кристалле молекулярного агломерата рис 1. предполагает наличие в нем сильного взаимодействия соседствующих молекул. Это взаимодействие характеризует жесткость контакта, определяемая наличием достаточно глубокого локального минимума в функции энергии межмолекулярного взаимодействия. Каждый



Проекция цепи  $P_{c(Y)}2_1, Z = 2$  вдоль кристаллографической оси  $c$  в кристаллической структуре BERLIT.

устойчивый контакт определяет конечный или бесконечный устойчивый агломерат, а также возможную структурообразующую связь. Анализ молекулярных упаковок, графов соседства молекул, координационных окружений, а так же наличие или отсутствие молекулярных агломератов в структуре позволяет определить анизотропию межмолекулярных взаимодействий данного соединения.

В докладе представлены результаты поиска структурообразующих связей и молекулярных агломератов в молекулярных кристаллах некоторых химических соединений, а так же алгоритмы генерации структур молекулярных соединений, комплекс компьютерных программ, созданных на основе алгоритмов, и программа поиска структурообразующих связей и молекулярных агломератов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-02-00576).

1. А.В. Малеев *Кристаллография*, 2001, **46**, 1, 19-24.
2. А.В. Малеев, И.К. Житков, В.Г.Рау *Кристаллография*, 2005, **50**, 5, 788-796.
3. В.Г. Рау, В.Г. Журавлев, Т.Ф. Рау, А.В. Малеев *Кристаллография*, 2002, **47**, 5, 793.
4. А.В. Малеев, И.К. Житков, В.Г.Рау *Ж. стр. химии*, 2009, **50**, 6, 5-11.
5. А.В. Малеев, И.К. Житков, Б.Б. Седов, В.Г.Рау *Ж. стр. химии*, 2007, **48**, 124-128.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТРИХЛОРИДОВ САМАРИЯ И ГАДОЛИНИЯ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КРС

Закирьянова И.Д., Салюлев А.Б., Хохлов В.А.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,  
г. Екатеринбург, Россия, ул. С.Ковалевской, 22, [optic96@mail.ru](mailto:optic96@mail.ru)

Трихлориды самария и гадолиния при нормальных условиях имеют гексагональную структуру  $C_{6h}^2$  (тип  $UCl_3$ ,  $z = 2$ , к.ч. = 9), в то время как их расплавы состоят из искаженных октаэдров  $LnCl_6$ , объединенных мостиковой связью посредством анионов хлора в так называемую «сетчатую» пространственную структуру. Расплавы  $SmCl_3$  и  $GdCl_3$  склонны к переохлаждению, причем разница между температурами плавления и кристаллизации составляет несколько десятков градусов. Сведения о структуре переохлажденных расплавов в литературе отсутствуют. Вместе с тем, изучение их строения дает уникальную возможность исследования структурной перестройки вещества при фазовом переходе жидкость -



кристалл. В данной работе методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) изучены структурные изменения, происходящие при кристаллизации расплавов трихлоридов самария и гадолиния.

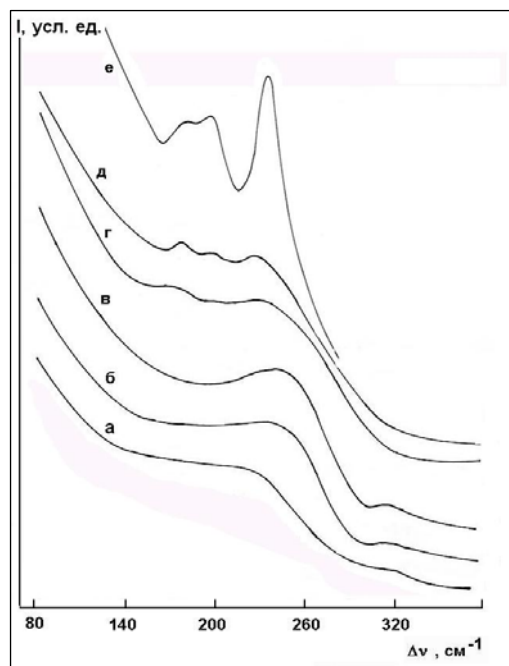


Рис. 1. Спектры КРС  $GdCl_3$  ( $T$ , °C): расплав - а(700), б(655), в(625); переохлажденный расплав – г(600), д (590); нагретый кристалл – е( 615).

Спектры расплава и переохлажденного расплава  $GdCl_3$  (рис. 1) характеризуются широкими, перекрывающимися с рэлеевским рассеянием полосами слабой интенсивности с максимумами в области  $250$  и  $320\text{ см}^{-1}$ , характерными для искаженных октаэдров  $GdCl_6$ . При охлаждении расплава ниже температуры плавления наблюдали исчезновение полосы в области  $320\text{ см}^{-1}$ , значительный сдвиг максимума интенсивности другой колебательной полосы в низкочастотную область (от  $250$  до  $223\text{ см}^{-1}$  при понижении температуры от  $615$  до  $590\text{ °C}$ ) и появление дополнительных полос в области  $193$  и  $177\text{ см}^{-1}$ , интенсивность которых возрастает по мере уменьшения температуры расплава. Аналогичные изменения наблюдали в спектре переохлажденного расплава трихлорида самария. Смещение колебательной полосы в область низких частот определяется уменьшением упругости связи  $Gd - Cl$  в комплексной группировке  $GdCl_n$  ( $6 \leq n \leq 9$ ) и может быть объяснено увеличением числа анионов хлора в первой координационной сфере. Появление дополнительных полос в низкочастотной области спектра, аналогичных кристаллической фазе (рис. 1 (е)), указывают на присутствие в переохлажденном расплаве структурных единиц  $GdCl_9$ , характерные для кристаллического  $GdCl_3$ . Таким образом «сетчатая» пространственная структура, состоящая из искаженных октаэдров  $LnCl_6$ , постепенно с понижением температуры расплава уплотняется с образованием дополнительных связей  $Ln - Cl$ , что приводит к возникновению «псевдокристаллической» структуры, содержащей структурные группировки  $LnCl_9$  ( $Ln = Gd, Sm$ ).

## ПРОЦЕСС КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПОРФИРИНАТОВ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА С ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ В БЕНЗОЛЕ

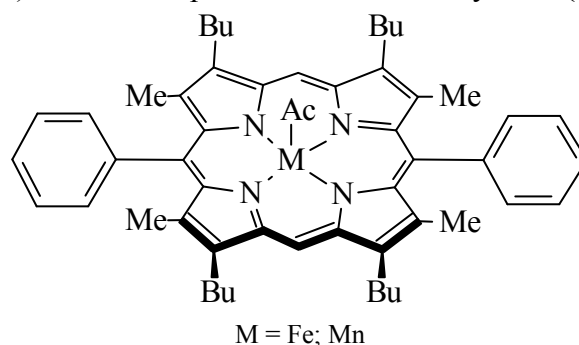
*Зайцева С. В., Зданович С. А., Койфман О.И.*

УРАН Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия. saz@isc-ras.ru.

Ивановский химико-технологический университет, Иваново, Россия.

Одной из важнейших фундаментальных проблем современной химии было и остается разработка эффективных рецепторов и катализаторов для технических и биологических процессов. Спектральные и каталитические свойства порфиринов металлов во многом определяются разнообразием их электронных структур, числом и природой дополнительных молекулярных лигандов и периферийных заместителей. Поэтому, возникает необходимость в изучении закономерностей и особенностей процесса межмолекулярного взаимодействия порфиринов высокозарядных металлов с органическими субстратами.

Спектрофотометрически и методом компьютерного моделирования исследован процесс межмолекулярного взаимодействия стерически напряженных порфиринов железа и марганца (MP) с малыми органическими молекулами (L) в бензоле при 298К.



Квантово-химическим методом рассчитаны геометрические и энергетические характеристики порфиринов металлов и их молекулярных комплексов. Определена их структура и устойчивость в растворе и в газовой фазе. Установлено влияние электронных эффектов заместителей и стерических напряжений макроцикла на устойчивость молекулярных комплексов. Отмечена зависимость устойчивости молекулярных комплексов от донорно-акцепторных свойств органических оснований. Дана сравнительная оценка координационных свойств порфиринов марганца и железа в реакции с органическими субстратами.

Получены корреляции между расчетными и экспериментальными данными.

Работа поддержана программой Российской академии наук № 1 ОХНМ РАН «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов» 2009г, грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 09-03-00736-а

## ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОСНОВНЫХ СЕРНОКИСЛЫХ СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФИТА АММОНИЯ

*Матвеев В.А., Захаров В.И., Майоров Д.В.*

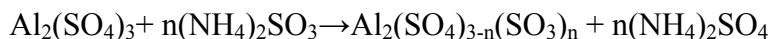
Учреждение Российской академии наук Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, 184209, г. Апатиты, Российская федерация, Мурманская обл., Академгородок, 26а  
E-mail: mayorov@chemy.kolasc.net.ru

Наиболее перспективным методом выделения алюминия из растворов сернокислотного разложения алюмосиликатного сырья является их гидролитическое разложение при повышенных температурах (в автоклавах). При этом алюминий кристаллизуется в виде основных солей. Всесторонними исследованиями многих авторов однозначно установлено, что максимально возможная степень гидролиза (немногом более 80%) достигается при температурах выше 230°C, что требует высоких энергозатрат и связано с трудностями аппаратного оформления процесса. Это является одной из основных причин, по которой метод гидролитического выделения из сернокислых растворов пока не нашел практической реализации.

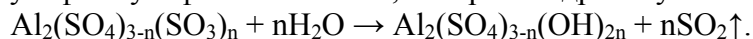
Причиной, по которой гидролиз не идет до конца, является накопление в маточном растворе серной кислоты. Поэтому было предложено вести процесс в присутствии сульфита аммония – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Выполненные исследования показали, что сульфит аммония оказывает существенное влияние на ход процесса гидролиза

сернокислых солей алюминия. При нагревании до температуры 200°C гидролиз сульфата алюминия не идет вообще, а степень гидролиза алюмокалиевых квасцов (АКК) составляет около 77%. В присутствии же сульфита аммония при его расходе 1-2 моль на 1 моль  $Al_2O_3$  и температуре 150-160°C степень гидролиза достигает 88-90% для сульфата алюминия и практически 100% для АКК.

Роль сульфита аммония заключается в обменном взаимодействии с исходной сернокислой солью алюминия по уравнению (на примере средней соли и сульфата алюминия)



с образованием сульфат-сульфита алюминия, который гидролизуется по реакции:



Предложенный механизм процесса подтвержден исследованием кинетики гидролиза алюмокалиевых квасцов в присутствии среднего сульфита аммония, которое выявило наличие двух последовательных стадий, характеризующихся величиной энергии активации 26.75 и 42.23 кДж/моль соответственно. В соответствии с выявленным механизмом процесс идет через стадию образования промежуточного соединения, более склонного к гидролизу, чем исходная соль алюминия.

По химическому составу полученные основные соли близки к формуле  $R_2O \cdot (2.8-3)Al_2O_3 \cdot (4.3-5)SO_3 \cdot (7.5-10)H_2O$ , т.е. содержат несколько больше сульфатных групп, связанных с алюминием, чем природный алунит. Однако по данным РФА, ДТА и ТГ, а также кристаллооптического анализов исследуемые основные соли по структуре аналогичны этому минералу и поэтому могут переработаны на глинозем и другие продукты по любой из известных, но упрощенных, технологических схем переработки природного алунита.

## ЗАТВЕРДЕВАНИЕ КАК МНОГОСТАДИЙНЫЙ КИНЕТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

*Иванов И.А., Дуб В.С., Дуб В.А.*

Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения,  
Москва, Россия, [ia\\_ivanov@mail.ru](mailto:ia_ivanov@mail.ru)

Затвердевание металла из расплава рассматривается как многостадийный самоорганизующийся процесс, протекающий в неравновесных условиях.

На микроуровне при затвердевании металлов можно выделить три области: область закристаллизовавшегося металла (твердой фазы), переходная межфазная область, в которой металл находится в особом состоянии в виде кластеров, и область жидкой фазы. Затвердевание рассматривается как присоединение кластеров из расплава к уже затвердевшей фазе, которое происходит в две стадии, для каждой из которых характерным является свой масштабный уровень. На первой стадии в объеме жидкости вблизи поверхности раздела жидкой и твердой фаз формируются кластеры и образуется пограничный слой. На этой стадии возникают дефекты структуры типа вакансий. На второй стадии эти кластеры непосредственно присоединяются к кластерно-шероховатой поверхности твердой фазы и в ней возникают дефекты структуры типа дислокаций. Рассмотрение структуры слитка как иерархической соподчиненности масштабных уровней “микро – мезо – макро” позволяет определить свойства макрообразца на основе микроструктуры (на этапе образования первичной кристаллической структуры).

В рамках развиваемого подхода предложена имитационная модель затвердевания расплавов, принципиальной особенностью которой является оценка

вероятности протекания последовательности физических явлений. Имитационная модель позволяет предсказать кристаллическую структуру и анализировать влияние на ее характеристики как внешних факторов (интенсивность теплоотвода), так и индивидуальных свойств примесных элементов. Индивидуальные особенности вещества и его поведение при кристаллизации характеризуется относительным коэффициентом аккомодации  $\Delta A$ . В случае затвердевания многокомпонентного расплава (С-В) примесь (В) будет оказывать влияние на кристаллизацию расплава в целом тем больше, чем сильнее отличается ее коэффициент аккомодации от коэффициента аккомодации элемента основы (С)  $\Delta A^{C-B} = |A^C - A^B|$ , где  $A^C$  и  $A^B$  – коэффициенты аккомодации элементов основы и примеси.

Обнаружено, что при изменении внешних условий, управляющих процессом кристаллизации и/или индивидуальных свойств примеси, возможен резкий переход от диффузной к плоской границе раздела между твердой и жидкой фазами.

Применимость рассмотренных теоретических представлений подтверждена на примере сравнительного анализа марганцевых и хромоникельмолибденовых конструкционных сталях. Проанализировано влияние примесных элементов (Si, P, S), имеющих существенно отличающийся от железа коэффициент аккомодации, на первичную кристаллическую структуру и вязкопластические характеристики.

## КИНЕТИКА НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ РОСТА КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВОВ

*Гришенкова О.В., Семерикова О.Л., Исаев В.А.*

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия, ул. С.Ковалевской, 22, e-mail: [o.grishenkova@ihte.uran.ru](mailto:o.grishenkova@ihte.uran.ru)

Электрохимические методы являются перспективными для исследования физико-химических свойств нанокластеров. Наиболее прямую информацию о кинетике фазообразования дает изучение начальных стадий роста изолированных одиночных кластеров новой фазы.

Рассмотрен рост кластера новой фазы (Ag) на индифферентной подложке (Ir) при электроосаждении из расплава индивидуальной соли ( $AgNO_3$ ) в гальваностатических условиях электроосаждения.

Можно выделить следующие основные закономерности данного процесса [1]. После включения постоянного тока происходит зарядка двойного электрического слоя и увеличение концентрации адатомов. При достижении определенной концентрации адатомов, составляющей обычно несколько процентов от концентрации атомов в целиком заполненном монослое серебра (в нашем случае - 0,5÷2,7 %), происходит образование сверхкритического кластера новой фазы. Возникший кластер начинает существенно потреблять ток. Если он способен потребить весь ток, то перенапряжение резко падает и образования новых зародышей больше не происходит. Затем ток роста кластера начинает превышать внешний ток за счет разрядки двойного электрического слоя и реионизации адатомов в объеме расплава. На конечных стадиях процесса весь ток идет на рост кластера, концентрация адатомов близка к своему равновесному значению. Рост единственного образовавшегося на катоде кластера новой фазы (Ag) контролируется миграцией электроактивных ионов ( $Ag^+$ ) в объеме расплава и их разрядом на поверхности кластера. На основании этой модели составлена система уравнений, описывающая ток роста кластера, изменение перенапряжения ( $\eta$ ) и радиуса полусферического кластера ( $r$ ) в ходе электроосаждения. Проведен эксперимент по выращиванию единичного кристалла серебра в расплаве чистого нитрата серебра при

230-250°C в атмосфере воздуха по методике, приведенной в [2]. По экспериментальным зависимостям  $\eta(t)$  определяли начальную концентрацию адатомов ( $\Gamma_0$ ) и удельную емкость двойного электрического слоя ( $C_D$ ). Они составили  $(0,6 \div 2) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  и  $(1,6 \div 5) \cdot 10^{-5} \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2}$  соответственно. Затем численно решали систему уравнений, описывающую рост кластера, с найденными значениями  $\Gamma_0$  и  $C_D$  при различной плотности тока обмена ( $i_0$ ). Сравнивая полученные таким образом теоретические и экспериментальные кривые  $\eta(t)$ , находили значение  $i_0$ , при котором совпадение расчетных и экспериментальных данных было максимальным.

Получено, что плотность тока обмена на границе расплав/кластер новой фазы  $i_0 \geq 1000 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ . В этом случае частота присоединения ионов к критическому кластеру  $V_k = 2\pi r_k^2 i_0 / ze$  будет  $\geq 10^8 \text{ с}^{-1}$ .

Хорошее соответствие результатов теоретических расчетов и эксперимента позволяет говорить об адекватности предложенной модели роста кластера.

1. Исаев В.А. Электрохимическое фазообразование. – Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 124 с.
2. Салтыкова Н.А., Семерикова О.Л., Барабошкин А.Н., Косихин Л.Т. / Электрохимия, 1997, **33**, № 2, с. 173-178.

## МОНОКРИСТАЛЛЫ ТЕТРА(ИЗОТИОЦИАНАТОВ)ДИАММИНХРОМАТОВ(III) КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНА С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ

*Исакова И.В.*

Кузбасский государственный технический университет, Кемерово, Россия

E-mail: Isakovaiv@rambler.ru

Синтез новых смешаннолигандных биядерных комплексов представляет интерес в плане получения различных полифункциональных материалов. Сведения о соединениях с тетраизотиоцианатоdiamминхромат(III)- ионом достаточно ограничены. Большинство из этих соединений методом рентгеноструктурного анализа (РСА) не исследовались.

Кристаллическая структура  $[\text{La}(\text{DMSO})_9][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3 \cdot 4\text{DMSO}$  (**I**) и  $[\text{La}(\text{DMSO})_6(\text{NO}_3)(\text{NCS})][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 3\text{DMSO}$  (**II**) (DMSO- диметилсульфоксид) была установлена методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Все измерения проведены по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD детектором, при температуре 180.0(2) (для устранения конформационной разупорядоченности молекул DMSO) с использованием излучения молибденового анода ( $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ ) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом  $\omega$ - и  $\varphi$ -сканирования узких ( $0.5^\circ$ ) фреймов до  $2\theta=50.0^\circ$ . Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [1]. Структуры **I** и **II** расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELX-97 [2].

Кристаллы комплекса **I** моноклинной сингонии:  $a=14.5550(4)$ ,  $b=25.8826(7)$ ,  $c=25.5262(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta=96.5180(10)$  град,  $V= 9554.1(4) \text{ \AA}^3$ , пр. гр.  $C2/c$ ,  $Z=4$ ,  $\rho_{\text{выч}}=1.467 \text{ г/см}^3$ . Кристаллы соединения **II** моноклинной сингонии:  $a=18.8026(8)$ ,  $b=14.9453(5)$ ,  $c=20.4411(9) \text{ \AA}$ ,  $\beta=99.2720(10)$  град,  $V= 5669.1(4) \text{ \AA}^3$ , пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $Z=4$ ,  $\rho_{\text{выч}}= 1.500 \text{ г/см}^3$ .

Комплексы устойчивы при хранении на воздухе, растворимы в воде, этиловом спирте, растворе аммиака, ацетонитриле, ацетоне, разлагаются минеральными кислотами ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ), не растворимы в четыреххлористом углероде, изопропиловом спирте, толуоле.

Образование комплексов также доказано ИК-спектроскопическим методом по смещению основных полос поглощения лигандов, их состав определен с помощью химического анализа, рентгенофазовым анализом установлена индивидуальность соединений.

1. G.M. Sheldrick, SADABS, *Program for empirical X-ray absorption correction*, Bruker-Nonius, 1990-2004.
2. G.M. Sheldrick, *SHELX-97 Release 97-2*. University of Goettingen, Germany, 1998.

### ИЗУЧЕНИЕ IN SITU ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА ПРИ ЦИТРАТНОМ И СУЛЬФИДНОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Карачаров А.А.<sup>1</sup>, Лихацкий М.Н.<sup>1</sup>, Булавченко А.И.<sup>2</sup>, Подлипская Т.Ю.<sup>2</sup>, Михлин Ю.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>2</sup>Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

[karacharov@icct.ru](mailto:karacharov@icct.ru)

Наночастицы золота благодаря уникальному сочетанию физических и химических свойств нашли широкое применение в медицине, катализе, нанотехнологии. Для их получения разработано большое число методов, среди которых наиболее простым и широко используемым является метод Туркевича. Тем не менее, до сих пор остаётся спорным вопрос о механизме протекающих при синтезе НЧЗ процессов, в частности, остается неясна роль и природа промежуточных веществ. Данная ситуация может быть связана с тем, что в большинстве исследований, применяются методы *ex situ*, которые вносят существенные искажения в информацию о конечных и особенно промежуточных продуктах реакции.

В работе методом *in situ* атомно-силовой микроскопии (АСМ) было показано образование субмикронных квази-жидких структур как прекурсоров  $Au^0$ ,  $Au_2S$  при восстановлении  $AuCl_4^-$ -ионов цитрат- или сульфид-ионами или их смесью. Данные структуры представляют собой капли диаметром 30-50 нм, которые появляются, вероятно, вследствие спиноподобного распада пересыщенного раствора и затем либо сливаются в более крупные капли либо присутствуют в виде субмикронных ассоциатов. При цитратном восстановлении капли образуют ассоциаты глобул, в которых, как предполагается, происходит нуклеация и медленный рост зародышей. Затем после распада ассоциатов происходит быстрый рост НЧЗ внутри глобул до практически конечного размера. Можно предположить, что оболочка капель, которая состоит из цитратных комплексов  $Au(III)$  и  $A(I)$  согласно данным РФЭС, играет важную роль в процессе образования и распада ассоциатов глобул, и, как следствие, кинетике роста НЧЗ. Характер продуктов восстановления  $AuCl_4^-$ -ионов сульфид-ионами критически зависит от мольного отношения исходных реагентов. При  $Na_2S/HAuCl_4$  от 0,5 до 1 образуются НЧЗ различного размера и формы, а интермедиаты не удается обнаружить. При  $Na_2S/HAuCl_4 > 2$  возрастает как стабильность капель, так и их склонность к коалесценции. В случае  $Na_2S/HAuCl_4 = 3$  обнаружено, что мелкие 40 нм капли сливаются друг с другом с образованием более крупных диаметром около 200 нм, которые при высушивании на воздухе дают плёнку 3-5 нм толщиной.

Образование капель размерами 30-50 нм и их агрегация в более крупные наблюдаются и в случае восстановления тетрахлоуроаурат ионов смесью цитрат и сульфид ионов. Результаты фотонно-корреляционной спектроскопии показали, что гидродинамический диаметр промежуточных структур при цитратном восстановлении достигает максимума при 120-130 нм. Для сульфидного восстановления при  $\text{Na}_2\text{S}/\text{HAuCl}_4 = 3$  за первые несколько часов реакции методом ФКС не было обнаружено никаких частиц, через 24 часа в растворе появились 200 нм структуры.

Полученные в работе данные позволяют по-новому взглянуть на механизм нуклеации и роста твёрдой фазы, указывая на необходимость учета субмикронных структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Кадры» (ГК 02.740.11.0269).

## THE DESTRUCTION OF H-BOND NET AT MELTING 1-BUTYL-4-METHYL-IMIDAZOLIUM CHLORIDE FROM $^{35}\text{Cl}$ AND $^{37}\text{Cl}$ NMR DATA

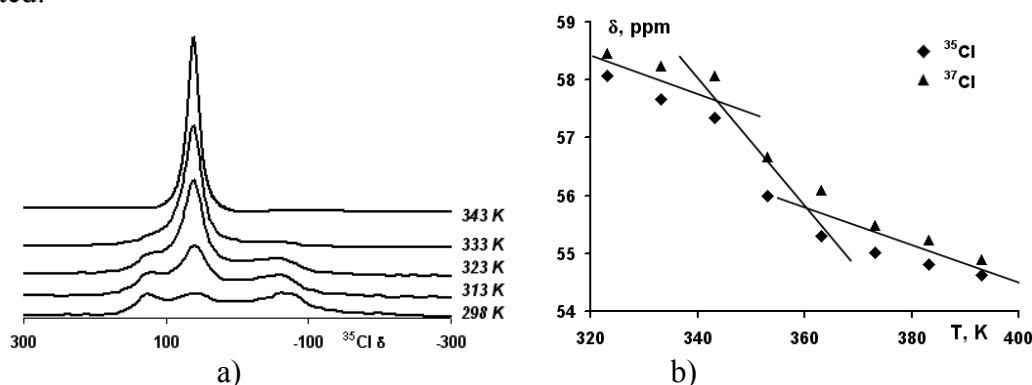
*Denis Kashaev, Vladimir Buzko, Igor Sukhno*

Kuban State University, Krasnodar, Russia, 350040, Stavropolskaya 149

E-mail: buzkonmr@mail.ru

The understanding of microdynamic behavior in low temperature melting ionic liquids is essential for ascertaining of appropriate procedures for their efficient using as electrochemical medium, nonvolatile green solvents and liquid extraction agents. The NMR spectroscopy can provide useful information about intramolecular structure in ionic liquids and is the powerful structural tool in physics and chemistry of complex liquids. In the present study the  $^{35}\text{Cl}$  (39.17 MHz) and  $^{37}\text{Cl}$  (32.63 MHz) high resolution NMR spectra of commercially accessible 1-Butyl-4-Methyl-Imidazolium Chloride (BmImCl) crystals from 298 to 393 K through melting were investigated.

The high resolution NMR spectra on  $^{35}\text{Cl}$  quadrupole nucleus and the averaged  $^{35}\text{Cl}$  and  $^{37}\text{Cl}$  nucleus chemical shifts from numerical deconvolution in Lorentzian line shape approximation in BmImCl (the 1.0 M aqueous KCl solution as external NMR reference) are presented:



The observed a)  $^{35}\text{Cl}$  NMR spectra of BmImCl from 298 K to melting point and b) averaged chemical shifts of  $^{35}\text{Cl}$  and  $^{37}\text{Cl}$  nucleus in BmImCl

The  $^{35}\text{Cl}$  and  $^{37}\text{Cl}$  NMR spin-spin relaxation times were extracted from half-width of NMR signals. For the low temperature nonresolved spectra's the spin-spin relaxation times were calculated as the weight averaged value from numerical deconvolution in Lorentzian line shape approximation. We've found that there are several nonequivalent positions in structural framework of studied ionic liquid in crystal state as followed from  $^{35}\text{Cl}$  and  $^{37}\text{Cl}$  NMR spectra shape. The temperature dependence of  $T_2^*$  at temperature greater that 310 K has

monoexponential character. The calculated activation energies of spin-spin relaxation process of  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$  nucleus in molten BMImCl are  $39.72 \pm 1.09$  kJ/mol and  $42.18 \pm 0.35$  kJ/mol. These large values are evidence of existence of advanced H-bond net in 1-Butyl-4-Methyl-Imidazolium Chloride. We've observed the fact of destruction H-bond net and molecular mobility of chloride-ions, which increases in studied ionic liquid from melting with increasing temperature from sharp reduction of observed  $^{35}\text{Cl}$  and  $^{37}\text{Cl}$  NMR spin-spin relaxation rates.

We also observed the fact of chemical exchange between  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$  nucleus in post-melting range 343-363 K from sharp increasing of  $R_2(^{35}\text{Cl})/R_2(^{37}\text{Cl})$  ratio from 1.0 to theoretical value 1.6 for  $^{35}\text{Cl}$  and  $^{37}\text{Cl}$  isotope nucleus.

## МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ КЛАСТЕРОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ ПРИ ГИДРОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ

*Кирсанов А.Ю., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н.*

Уральский государственный технический университет – УПИ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, Екатеринбург, Россия, alexk\_ft@mail.ru

Развитие тонкопленочных технологий во многом определяет процесс развития микроэлектроники и сенсорной техники. Актуальными в этой связи являются работы по контролируемому получению материалов с требуемыми свойствами.

Одна из перспективных моделей роста пленок при гидрохимическом осаждении – кластерный рост, представляющий собой последовательный процесс формирования критических зародышей в объеме реакционной смеси и последующего их осаждения на подложку. Объединив этот подход с механизмом получения твердых растворов, рассматривается гипотеза образования кластеров твердых растворов замещения как результат перерождения первичных кластеров (проточастиц) твердого раствора внедрения.

Исследуемая система:  $\text{PbS} - \text{CdS}$ .

Для моделирования процесса формирования кластеров при соосаждении  $\text{PbS}$  и  $\text{CdS}$  разработана математическая модель, которая учитывает как силы межатомного взаимодействия, так и положения неравновесной термодинамики и основы теории коагуляции.

Реализация пакета моделирования базируется на известной разработке VASP.

По результатам моделирования, был выявлен процесс трехступенчатого формирования кластера, до момента достижения им размера критического зародыша.

Первый этап заключается в формировании в объеме реакционной смеси проточастицы (или мицеллы), представляющей собой псевдо-беспорядочный конгломерат атомов.

На втором этапе в области мицеллы происходит формирование первых квазиустойчивых соединений как следствия уменьшения свободной энергии системы. Наиболее важным из них является твердый раствор внедрения кадмия в кристаллическую решетку сульфида свинца. Средняя концентрация сульфида кадмия достигает 35 моль %.

Третий этап представляет собой окончательное формирование критического зародыша. Происходит перераспределение кадмия, с образованием  $\text{CdS}$ , а твердый раствор внедрения перерождается в твердый раствор замещения. В зависимости от условий протекания процесса, конечная концентрация кадмия в получаемом твердом растворе замещения варьируется от 14 до 22 моль %.

Экспериментально полученное нами максимальное значение содержания сульфида кадмия в составе твердого раствора  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  составило 21,8 моль %.



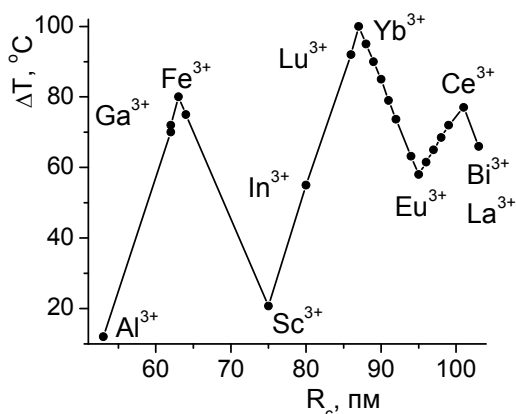
## НУКЛЕАЦИЯ КРИСТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ 3-1 ЭЛЕКТРОЛИТОВ

*Кидяров Б.И.*

Институт физики полупроводников СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия  
пр. ак. Лаврентьева 13, [kidyarov@isp.nsc.ru](mailto:kidyarov@isp.nsc.ru)

Статистические исследования и систематизация данных по кинетике нуклеации в водных растворах М-N электролитов являются основой для априорного прогноза технологии выращивания ацентричных совершенных кристаллов из водных растворов для целей оптоэлектроники [1-2]. В данном докладе представлены результаты такого исследования в водных растворах 3-1 электролитов: нитратов редкоземельных элементов, и других трехвалентных металлов (Рис.). Аппаратура и методика исследований были описаны ранее в ряде наших предыдущих работ [1].

Показано, что для всех солей наблюдается большой разброс наблюдаемых величин переохлаждений ( $\Delta T$ ) их растворов, который зависит от предварительного перегрева раствора, числа циклов «кристаллизация – растворение», и природы электролита (Рис.). Величины  $\Delta T$  немонотонно изменяются с увеличением перегрева растворов, либо также немонотонно возрастают до их предельного значения  $\Delta T_m$ . Минимальные величины  $\Delta T_m$  растворов 3-1 электролитов несколько выше, чем для 1-1 электролитов. При низких  $\Delta T$  наблюдается образование centrosymmetric (ЦС) моноклинных кристаллогидратов нитратов скандия, алюминия, а при наибольших  $\Delta T$  – ЦС и НЦС тригональных, ромбических, триклинных, и моноклинных гекса-, пента- и тетрагидратов лютеция, иттербия, туллия, эрбия, иттрия. Во всех случаях систематизация величин  $\Delta T_m$  как функции радиуса катиона  $R_c$  четко выявляет те «узловые» катионы  $M^{3+}$ , при которых происходит резкая смена функциональной зависимости  $\Delta T_m = F(R_c)$ , Рис. Здесь особенно характерно наличие трех изломов  $\Delta T_m = F(R_c)$  внутри изоэлектронной серии нитратов редкоземельных элементов, наблюдаемых для солей иттербия, европия, и церия. Это указывает на определенную роль размерного фактора ионов в кристаллизационной способности растворов электролитов. При этом



реально наблюдаемые закономерности кинетики нуклеации в растворах М-N электролитов и большой интервал достигаемых  $\Delta T_m$  до сих пор не могут быть объяснены предыдущими моделями [3], или современной кинетической теорией этого процесса [2]. Учет расширенной теории растворов Дебая-Хюккеля, а также модели по - стадийности начальной стадии процесса зародышеобразования позволяет провести анализ кристаллизационной способности солей для существенно большего числа электролитов [2, 4].

1. Кидяров Б.И. // Труды VI Международной научной школы-конференции «Фундаментальное и прикладное материаловедение». / Барнаул, АлтГТУ, 2009, С.28-32.
2. Kidyarov B.I. // Physics of the Solid State. 2009. Vol.51, № 7. P.1435 –1439.
3. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М.: Химия.1968. 304 с.
4. Кидяров Б.И. // Конденсированные среды и межфазные границы, 2009. Т.11, № 4. - С. 314-317.

## ВЗАИМОСВЯЗЬ ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ СОЛЕЙ С ИХ ТЕМПЕРАТУРОЙ ПЛАВЛЕНИЯ

Кидяров Б.И.

Институт физики полупроводников СО РАН,  
Новосибирск, Россия, 630090, просп. ак. Лаврентьева, 13.

E-mail: kidyarov@isp.nsc.ru

Растворимость солей является существенным фактором, предопределяющим их кристаллизационную способность из растворов электролитов [1]. Знание произведения растворимости соли ( $SP$ ) позволяет оценивать и другие термодинамические свойства растворов, например степень «идеальности- неидеальности» раствора  $q$  по теории Дебая-Хюккеля (ДХ). Методы прогнозирования  $SP$  солей, основанные на электростатической модели ДХ, включают также оценку энергии кристаллических решеток [2]. Поэтому является полезным сравнение  $SP$  тех или иных солей с их температурой плавления  $T_m$ , либо с  $T_m$  их гидратов, представленное по данным [2] на Рис. Видно, что основное число 1-1 электролитов, подчиняющихся теории Д-Х и являющихся идеальными по ДХ ( $-0.5 < ПР < 2.5$ ,  $q \approx -0.4-1$  [1]), располагается вблизи линии III, так что их  $SP$  не зависят от температуры плавления, в то время как для солей щелочно - земельных металлов, и серебра наблюдается четкое уменьшение  $SP$  с ростом температуры плавления. Основное число соединений ионных диэлектриков располагается между линиями I-II, в то время как несколько точек ионно-ковалентных соединений халькогенидов висмута и других располагается ниже линии II. То - есть соединения с преимущественно ковалентными химическими связями не подчиняются термодинамике электролитов, изложенной в [2]. Таким образом, часть легкоплавких солей и их кристаллогидратов имеет повышенное значение  $SP$ , и положительное отклонение от теории Д-Х, в то время как многие тугоплавкие соли имеют пониженное значение  $SP$ , и отрицательное отклонение от теории Д-Х. В среднем с повышением  $T_m$  растворимость солей уменьшается.

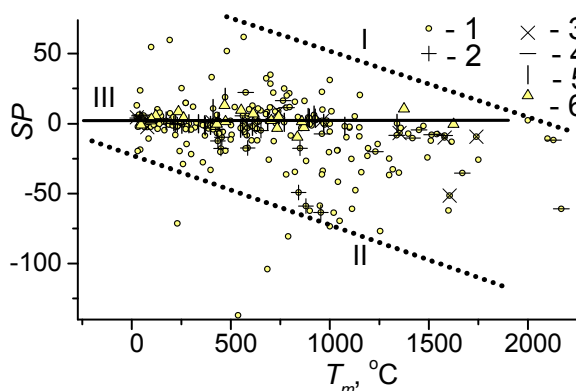


Рис. Множество значений « $SP-T_m$ » для 1-1, и 2-1 электролитов: 1-невыделенные соли, 2 - соли серебра, 3 - соли бария, 4- соли кальция, 5- соли калия, 6- соли лития. Линия III – узел пучка линий  $\{q-SP\}$  [1].

С другой стороны, значения теплоты и температуры плавления (растворения) соли предопределяют величину критерия поверхностной шероховатости  $\alpha$  и характеристики морфологической устойчивости роста ее кристаллов [3]). Поэтому знание перечисленных термодинамических свойств солей и их растворов полезно и необходимо для понимания условий роста совершенных кристаллов из тех или иных растворов [1].

1. Kidyarov B.I. // Physics of the Solid State. 2009. Vol.51, № 7. P.1435 –1439.
2. Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Произведения растворимости. Новосибирск: Наука. -1983.- 266 с.
3. Кидяров Б.И. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2009. № 3. С.100-104.

## НАНОГЕТЕРОФАЗНОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ И АНОМАЛИИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ

Кириянова Е.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

[evkiryana@yandex.ru](mailto:evkiryana@yandex.ru)

Самоорганизация концентрированных макроскопически гомогенных водно-солевых растворов, связанная с образованием наноразмерные ассоциатов, проявляется «аномалиями» экспериментальных концентрационных зависимостей свойств растворов (температуры фазового равновесия кристалл-раствор, светорассеяния в нанобласти, термических и ИК-спектроскопических свойств, pH) [1-4] и скоростей роста кристаллов (рис. 1). Аномалии приурочены к определенным соотношениям компонентов в растворе (составам псевдосоединений-кристаллогидратов). Модель «наногетерофазного» раствора (с нанорасслаиванием в окрестностях составов псевдосоединений) на качественном уровне объясняет множественные экстремумы и изломы на кривой растворимости (рис. 2).

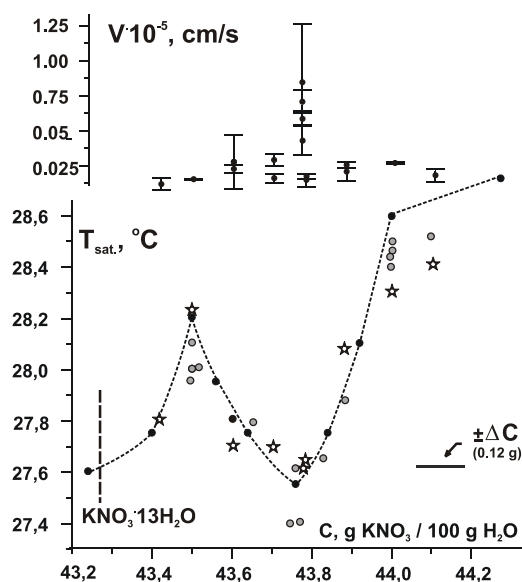


Рис. 1. Раствор  $\text{KNO}_3$ : корреляция «аномалий» скоростей роста  $V$  граней  $\{010\}$  кристаллов  $\text{KNO}_3$  ( $\Delta T=0.3$  °C) и «аномалий» температур насыщения  $T_{\text{sat}}$  ( $\pm 0.05$  °C).

Вертикальный пунктир - состав раствора, соответствующий составу псевдосоединения  $\text{KNO}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (основа для кластеров).

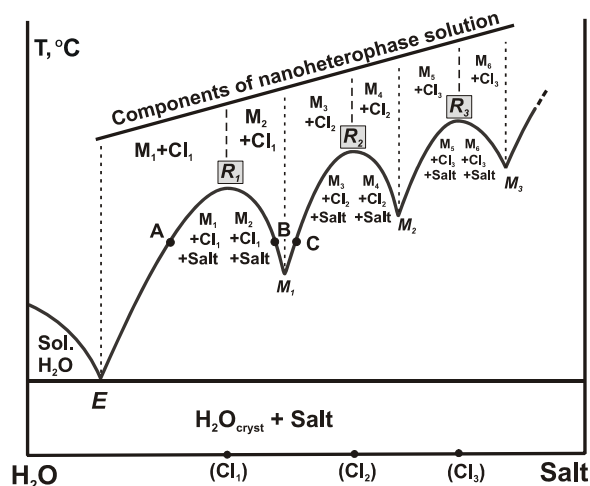


Рис. 2. Концентрационная зависимость температуры насыщения в модели наногетерофазного раствора.

$R_1, R_2, R_3$  – псевдодистектики;  $M_1, M_2, M_3$  – локальные температурные минимумы;  $Cl_1, Cl_2, Cl_3$  – псевдосоединения, образующие кластеры;  $M_1, M_2, M_3$  – «макрораствор» (слабо структурированная часть раствора). Линия  $ER_1M_1R_2M_2R_3M_3$  – моновариантные равновесия кристалл-раствор (правило Гиббса с учетом наличия искривления границ раздела жидких фаз).  
 Монотектические процессы при снижении  $T$  (°C):  
 $M_2 \rightarrow Cl_1 + \text{Salt} \downarrow$  (обл.  $R_1M_1$ ),  $Cl_1 \rightarrow M_1 + \text{Salt} \downarrow$  (обл.  $ER_1$ ).

1. E.V. Kiryanova. *J. Cryst. Growth*, 2003, **253**, 1-4, 452-459.
2. Е.В. Кириянова Е.В. *Записки ВМО. Спец. выпуск «Кристаллогенезис и минералогия»*, 2007, 53-65.
3. E.V. Kiryanova, D.A. Medvedeva, B.Z. Volchek. *Doklady Physical Chemistry*, 2008, **422**, 2, 279-283 (то же - *Доклады РАН*, 2008, **422**, № 6, 775-778).
4. Е.В. Кириянова, В.Л. Уголков, Л.А. Пьянкова, С.К. Филатов. *Geology of Ore Deposits*, 2009, **1**, 7, 114-129 (то же - *Записки ВМО*, 2008. № 3, 114-129).

## КРИТЕРИИ ПОДОБИЯ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ

*Клоков Г.В., Перегудов Ю.С., Пахомова О.А., Шестов А.Г.*

Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж, РФ  
394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19, [hades148@rambler.ru](mailto:hades148@rambler.ru)

Кинетика нестационарного гетерогенного зарождения кристаллов в растворах описана дифференциальным уравнением:

$$\frac{dN}{dt} = k_1 S^{n_1} + k_2 N S^{n_2} + k_3 Z S^{n_2},$$

где  $N$  – численная концентрация кристаллов;  $t$  – время;  $S$  – пересыщение раствора;  $n_1$ ,  $n_2$  – кинетический порядок первичной и вторичной нуклеации;  $Z$  – концентрация активных центров, образовавшихся при столкновениях кристаллов;  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  – коэффициенты скорости первичного, вторичного и контактного зародышеобразования, размерность которых зависит от единиц измерения  $N$  и  $S$ .

Для преобразования данного уравнения к обобщенному виду, характеризующему кинетическое подобие процессов зародышеобразования, за масштаб времени выбран индукционный период кристаллизации  $\Theta$ , легко измеряемый экспериментально с хорошей воспроизводимостью. Учитывая, что в индукционном периоде возникает некоторое число кристаллов с концентрацией  $N_0$ , причем  $\Theta = N_0 / k_1 S^{n_1}$ , можно сформулировать определяемое число подобия нуклеации  $Sv$  следующим образом:

$$Sv = \frac{\Theta}{N_0} \frac{dN}{dt}.$$

Это число подобия представляет собой безразмерную скорость нуклеации. Другие критерии характеризуют подобие вторичного и контактного зародышеобразования:

$$Sv_2 = k_2 N S^p / k_1 \quad \text{и} \quad Sv_3 = k_3 Z S^p / k_1,$$

где  $p = n_2 - n_1$ . Взаимосвязь между числами подобия выражена обобщенным уравнением, предназначенным для экспериментального изучения и расчетов процессов кристаллизации с участием нескольких механизмов зародышеобразования:

$$Sv = 1 + Sv_2 + Sv_3.$$

Равенство чисел нуклеации  $Sv$  для разных процессов кристаллообразования свидетельствует об их кинетическом подобии, хотя в одном процессе образование зародышей кристаллов может происходить, например, по поликристаллическому механизму, а в другом – по контактному. С другой стороны, равенство для разных процессов значений одного и того же числа  $Sv_2$  или  $Sv_3$  означает подобие соответствующих механизмов зарождения кристаллов.

Числовые значения каждого из критериев  $Sv_2$  и  $Sv_3$  определяют вклад соответствующего типа вторичного зародышеобразования в общую скорость процесса. Если эти числа меньше единицы, то преобладает первичное зарождение кристаллов, что имеет место в индукционном периоде. Число вторичного зародышеобразования  $Sv_2$  характеризует поликристаллический и дендритный механизмы нуклеации. Число контактного зародышеобразования  $Sv_3$  пропорционально удельной мощности, подводимой к мешалке, но приобретает существенную величину лишь при наличии в суспензии крупных кристаллов, превышающих определенный пороговый размер.

Обобщенное уравнение позволяет сопоставлять кинетические данные по зарождению кристаллов различной химической природы в разных условиях и осуществлять масштабный переход при моделировании кристаллизационных аппаратов.

## КОМПЕНСАЦИОННЫЙ ЭНТРОПИЙНЫЙ ФАКТОР ПРИ ЗАРОЖДЕНИИ КРИСТАЛЛОВ

Клоков Г.В., Нифталиев С.И., Шестов А.Г.

Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж, РФ  
394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19,  
hades148@rambler.ru

Скорость первичного гетерогенного зародышеобразования в растворах обычно выражают кинетическим уравнением вида:

$$\frac{dN}{dt} = k_1 S^{n_1},$$

где  $N$  – численная концентрация кристаллов;  $t$  – время;  $S$  – пересыщение раствора;  $n_1$  – кинетический порядок первичной нуклеации;  $k_1$  – коэффициент скорости первичного зародышеобразования. Фактически скорость первичной нуклеации пропорциональна концентрации  $Z_1$  активных центров, обусловленных присутствием в жидкости твердых микрочастиц примесей:

$$\frac{dN}{dt} = k_0 Z_1 S^{n_1},$$

здесь  $k_0 = k_1 / Z_1$ .

Известно по данным разных авторов, что предэкспоненциальный фактор  $A$  в уравнении Аррениуса для первичного зародышеобразования

$$k_1 = A \exp(-E_A / RT)$$

сравнительно мало отличается (не более 50%) от значений, полученных в других экспериментальных условиях. В связи с этим индукционные периоды кристаллизации хорошо воспроизводятся, несмотря на то, что концентрация микрочастиц примесей в разных случаях может отличаться в тысячи раз.

Согласно теории переходного состояния получено соотношение:

$$k_1 = \frac{Z_1 \kappa T}{h} \exp(\Delta S_1^\ddagger / R) \exp(-\Delta H_1^\ddagger / RT) = \frac{Z_1 e \kappa T}{h} \exp(\Delta S_1^\ddagger / R) \exp(-E_A / RT),$$

где  $\kappa$ ,  $h$  – постоянные Больцмана и Планка;  $T$  – температура;  $\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $E_A$  – энтропия, энтальпия и энергия активации;  $R$  – газовая постоянная. Тогда предэкспоненциальный фактор будет равен

$$A = \frac{Z_1 e \kappa T}{h} \exp(\Delta S_1^\ddagger / R).$$

Физический смысл компенсационного эффекта первичной нуклеации согласно последней формуле состоит в том, что при увеличении концентрации активных центров  $Z_1$  увеличивается вероятность возникновения первичных зародышей, но с другой стороны, возрастает жесткость структуры переходного состояния в массе жидкости, что соответствует уменьшению энтропии активации  $\Delta S^\ddagger$ . В результате с увеличением загрязнения жидкости нерастворимыми микрочастицами скорость первичной гетерогенной нуклеации будет возрастать не пропорционально концентрации примесей, а значительно медленнее. Теоретически возможен случай полной компенсации, когда фактор  $A$  не зависит от концентрации примесей.

Хотя функциональная связь между  $Z_1$  и энтропией активации нами пока не установлена, многочисленные экспериментальные факты доказывают существование постулированного компенсационного эффекта первичной нуклеации.

## НЕКОТОРЫЕ ПОДХОДЫ К УПРАВЛЕНИЮ ПРОЦЕССАМИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРОДУКТОВ ВНУТРЕННИХ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

*Кнотько А.В.<sup>1</sup>, Гаршев А.В.<sup>2</sup>, Путляев В.И.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Химический ф-т МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup> Факультет наук о материалах МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

[knotko@inorg.chem.msu.ru](mailto:knotko@inorg.chem.msu.ru)

Процессы в твердых растворах, ведущие к образованию концентрационных неоднородностей (флуктуаций состава) или выделению новых фаз, являются перспективным методом модификации свойств неорганических материалов. В зависимости от механизма и глубины протекания, подобные превращения вызывают образование специфических микро- и наноструктур, во многих случаях улучшающих функциональные характеристики материала. Максимальная однородность распределения выделений в матричной фазе (важная для большого числа практических применений) может быть достигнута при гомогенном зародышеобразовании или в гомогенном (т.е. сопровождающемся небольшими атомными перестройками в большом объеме материала) твердофазном процессе. Для веществ, не имеющих, согласно фазовой диаграмме, возможности перехода без изменения состава в метастабильное состояние, в котором возможны гомогенные (в обозначенном выше значении этого термина) превращения, переход в указанное состояние может быть в ряде случаев осуществлен за счет диффузии в данное вещество компонента, коэффициент диффузии которого значительно выше, чем у других компонентов или формирование второй фазы затруднено кинетически (т.н. механизм внутренней твердофазной реакции). Наиболее легко реализуемы при этом реакции внутреннего окисления (или восстановления), в которых один из реагентов (или продуктов реакции) находится в газовой фазе, однако могут представлять интерес и реакции «твердое-твердое».

В представленной работе исследованы условия протекания внутреннего окисления в различных оксидных твердых растворах (на основе  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ , М - гескаферрита Sr, базальтового стекла, Mn - содержащих ферритов со структурой шпинели), различающихся как по структуре (от сильноанизотропных слоистых структур до стекла), так и по механизму внутреннего окисления (с диффузионной или реакционной лимитирующей стадией). При этом показано, что варьирование химического состава твердого раствора является эффективным методом управления процессом внутреннего окисления и микро(нано)морфологией получаемых композитных материалов.

В качестве примера реакций «твердое-твердое» были рассмотрены реакции ионного обмена в инертной матрице. Были сформулированы требования к таким матрицам, рассмотрена возможность использования в качестве таковых твердых растворов на основе кубического  $\text{ZrO}_2$ , NiO, CdO. Экспериментально изучена реакция между LiF и CaO в матрице твердого раствора NiO-CuO-Cu<sub>2</sub>O.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 02-03-33270а, 05-03-32693а и 08-03-00889а).

**ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КОМПЛЕКСОВ  
ПРОСТРАНСТВЕННО ЭКРАНИРОВАННЫХ ДИФЕНОЛОВ С ИОНАМИ  
Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) И Mn(II)**

*Ковальчук Т.В., Логинова Н.В, Гресь А.Т., Полозов Г.И.*  
Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь  
loginonv@gmail.com

Методом потенциометрии изучено комплексообразование ионов Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) и Mn(II) с производными пространственно экранированных серосодержащих дифенолов, амнофенолов и оснований Манниха в качестве лигандов в водно-этанольном растворе: 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(2-гидроксиэтилсульфанил)-1,2-дигидроксибензолом (I), 2-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфанил)уксусной кислотой (II), 2-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфинил)уксусной кислотой (III), 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(2-гидроксиэтилсульфинил)-1,2-дигидроксибензолом (IV), 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(2,3-гидроксипропилсульфанил)-1,2-дигидроксибензолом (V), 4,6-ди-*трет*-бутил-2-аминофенолом (VI), 2-анилино-4,6-ди-*трет*-бутилфенолом (VII), N-(3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксифенил)ацетамидом (VIII), N-(3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксифенил)-N'-фенилмочевинной (IX), 5-*трет*-бутил-3-(пирролидин-1-илметил)-1,2-дигидроксибензолом (X), 5-*трет*-бутил-3-(пиперидин-1-ил)-1,2-дигидроксибензол (XI), 5-*трет*-бутил-3-(азенон-1-илметил)-1,2-дигидроксибензолом (XII), 5-*трет*-бутил-3-(морфолин-1-илметил)-1,2-дигидроксибензолом (XIII), 5-*трет*-бутил-3-(4-метилпиперазин-1-илметил)-1,2-дигидроксибензолом (XIV). Установлено, что в условиях эксперимента в большинстве случаев образуются комплексы состава M(II):L=1:2. Рассчитанные на основании полученных экспериментальных данных величины общих констант устойчивости металлокомплексов с производными серосодержащих дифенолов и амнофенолов варьируются в интервале  $1,95 \cdot 10^5 - 7,41 \cdot 10^7$ , а с основаниями Манниха –  $2,14 \cdot 10^{10} - 1,51 \cdot 10^{16}$ .

Для синтеза и выделения в твердом состоянии комплексов Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Mn(II), образование которых установлено в водно-этанольном растворе методом потенциометрии, использована методика, описание которой приведено в [1]. После сливания растворов реагентов, если среди них присутствует соединение I–VII, через некоторое время происходит образование окрашенных кристаллических осадков. Для выделения из раствора металлокомплексов ионов Co(II), Ni(II), Zn(II) с лигандами I, II, V–VII и X–XIV реакционную смесь необходимо оставить для испарения растворителя. Кристаллические осадки комплексов Co(II), Ni(II), Zn(II) с лигандами I, V, VI, Ni(II), Zn(II) с VII и Zn(II) с II выделить не удалось. Вероятно, в таких системах низкая степень пересыщения относительно фазы металлокомплексов в растворе, обусловлена неблагоприятными условиями для смещения равновесия в сторону образования и кристаллизации комплексов, а также более высокой растворимостью комплексов по сравнению с лигандами. Кроме того, одной из причин затруднения кристаллизации комплексов могут быть более низкие значения констант их устойчивости. Следует отметить, что не удалось выделить в твердую фазу металлокомплексы с лигандами VIII и IX, образование которых в растворе зафиксировано методом потенциометрии. Такое подавление их кристаллизации из раствора может быть связано с тем, что хелатирующие группы аминофенолов образуют прочные водородные связи предпочтительнее участию в формировании кристаллической решетки металлокомплексов, что следует из анализа ИК-спектров.

1. N.V. Loginova, T.V. Koval'chuk, R.A. Zheldakova et al. *Centr. Eur. J. Chem.*, 2006, 4, 440–457.

## ДИФФУЗИЯ ФОСФОРА В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ СТЕКЛЕ ЖЕЛЕЗА

*Король А.В., Косилов А.Т., Миленин А.В. Данильченко М.Н.*

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

[avk.vrn@gmail.com](mailto:avk.vrn@gmail.com)

Разработка механизмов диффузионной подвижности атомов в металлических стеклах (МС) неразрывно связана с физическими модельными представлениями об их атомной структуре. В работах [1] было показано, что основой аморфной структуры служит плотноупакованный икосаэдрический перколяционный кластер, окруженный более рыхлой квазижидкой матрицей. Согласно предложенной модели диффузионная подвижность атомов в рыхлой структуре должна быть более высокой, чем в политетраэдрически упакованной. В настоящем сообщении проведено компьютерное моделирование процессов диффузии атомов фосфора в металлическое стекло железа.

Модель аморфного железа состояла из 70000 атомов Fe, размещенных в основном кубе случайным образом. После устранения наиболее сильных перекрытий атомам Fe сообщались скорости согласно распределению максвелла при температуре 2300 К и проводилось быстрое охлаждение системы со скоростью  $22 \cdot 10^{12} \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$  до температуры

0 К. Взаимодействие между атомами описывалось с помощью потенциала Пака-Доямы [2]. Формирование аморфной структуры в модели подтверждалось функцией радиального распределения атомов (ФРРА) и угловой координационной функцией (УКФ). После размещения слоя из 30000 атомов Р на поверхности железа, система подвергалась циклическому изотермическому отжигу при  $T = 1000 \text{ К}$ . Продолжительность одного цикла отжига составляла  $4,5 \cdot 10^{-12} \text{ с}$ . Взаимодействие атомов фосфора между собой и с атомами железа описывалось модифицированными потенциалами Джонсона и Борна- Майера соответственно [2,3]. После каждого цикла отжига система переводилась в равновесное состояние методом статической релаксации. Для статически релаксированных моделей рассчитывались основные термодинамические и структурные функции.

Отжиг сопровождался понижением потенциальной энергии системы. Анализ распределения атомов фосфора показал обмен местами атомов Fe и Р. Максимальная глубина проникновения атомов Р в аморфное железо составила 5-6 межатомных расстояний ( $\sim 15 \text{ \AA}$ ). Установлены закономерности перестройки атомной структуры МС в процессе диффузии атомов фосфора.

На основе статистико-геометрический анализ путем построения многогранников Вороного (МВ) установлено, что процесс отжига сопровождается снижением количества МВ (0-0-12-0), (0-1-10-2) и (0-3-6-4) и повышением количества МВ (0-6-0-8) и (0-4-4-6). Уже после  $750 \cdot 10^{-12}$  более 75 % атомов железа было задействовано на построение МВ (0-6-0-8), соответствующего ОЦК решетке железа. В системе произошла кристаллизация аморфного железа, что подтверждается анализом ФРРА и УКФ. Формирование центров кристаллизации происходило в объеме аморфного железа за пределами диффузионной зоны.

1. А.В. Евтеев, А.Т. Косилов, Е.В. Левченко. *ЖЭТФ*, 2004 **126**, 600-608
1. I.M. Torrens. *N.Y. Acad. Press*, 1972, 205-214
2. J.R. Jr. Beeler. *Adv. mater. Res.*, 1970, **4**, 295-476



## ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛА КОМПЛЕКСА ИЗОТИОЦИАНАТА МАРГАНЦА(II) С $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМОМ

Кочнев С. В.

Кузбасский государственный технический университет,  
650026, Кемерово, Россия, ул. Весенняя, 28,  
[Stemarko@bk.ru](mailto:Stemarko@bk.ru)

Практически все научные и технические достижения последнего времени (компьютерная техника, электронная микроскопия, квазикристаллы, высокотемпературные сверхпроводники и т. д.) непосредственно связаны с созданием новых кристаллических материалов. В то же время увеличивается доля кристаллических материалов, являющихся либо созданных на основе металлорганических координационных соединений. Сочетание в одной молекуле ионов металлов и органических лигандов позволяет изменять состав и строение координационных соединений и варьировать их функциональные свойства в широких пределах.

Целью данной работы являлось получение и физико-химическое исследование нового координационного соединения марганца(II) - изотиоцианата марганца(II) с  $\epsilon$ -капролактамом.

Выбор  $\epsilon$ -капролактама в качестве лиганда был обусловлен его невысокой стоимостью и доступностью как крупнотоннажного продукта химической промышленности. Вместе с тем, сведения о координационных соединениях, содержащих капролактамы, по данным Кембриджской структурной базы данных, ограничены.

Для синтеза комплекса к раствору тиоцианата марганца(II) прибавляли капролактамы в соотношении 1:4 и оставляли на 2-3 дня. Выпавшие кристаллы отделяли от маточного раствора вакуумным фильтрованием.

Изотиоцианат марганца (II) с  $\epsilon$ -капролактамом представляет собой прозрачные бесцветные кристаллы, соединение устойчиво на воздухе, хорошо растворимо в воде, спирте, ацетоне, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, температура плавления 137°C. Кристаллы изотиоцианата марганца(II) с  $\epsilon$ -капролактамом имеют моноклинную сингонию,  $a=6.9457(2)\text{\AA}$ ,  $b=17.7751(6)\text{\AA}$ ,  $c=12.8999(4)\text{\AA}$ ,  $\beta=104.2670^\circ$ ,  $V=1543.51(8)\text{\AA}^3$ ,  $Z=2$ ,  $\rho_{\text{выч}}=1.342\text{г/см}^3$ .

Строение соединения установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Интенсивности отражений измерены методом  $\varphi$ -сканирования узких ( $0.5^\circ$ ) фреймов до  $2\theta=50.0^\circ$ . Все измерения проведены по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8Apex, оснащенный двухкоординатным CCD детектором, при температуре 150.0(2) (для устранения конформационной разупорядоченности молекул капролактама) с использованием излучения молибденового анода ( $\lambda=0.71073\text{\AA}$ ) и графитового монохроматора. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELX-97. Атомы водорода молекул капролактама уточнены в геометрически рассчитанных позициях.

## ВЛИЯНИЕ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ

Лаврик Н.Л.

Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия  
[lavrik@ns.kinetics.nsc.ru](mailto:lavrik@ns.kinetics.nsc.ru)

Интерес к особым свойствам перекристаллизованной (талой) воды в связи с вопросами о здоровье среди населения России весьма значителен. Об этом свидетельствуют многочисленные научно-популярные статьи и заметки в различных газетах и журналах. Однако количество академических статей по свойствам перекристаллизованной воды лишь незначительно превышает 10. В настоящем сообщении приводятся данные, которые демонстрируют влияние перекристаллизации воды на ряд её физико-химических свойств. При этом данные относятся как к чистой (деионизованной), так и природной (технической) водам. Конкретные физико-химические свойства, по которым имеется информация в академических журналах, таковы: 1. Концентрация растворённых газов. 2. Величина рН. 3. Концентрация перекиси водорода. 4. Величина диэлектрической проницаемости. 5. Изменение спектра флуоресценции молекулы-зонда. 6. Концентрация тяжёлых изотопов водорода и кислорода. 7. Концентрация органических примесей. 8. Концентрация неорганических примесей. 9. Концентрации частиц дисперсной фазы. Общее резюме таково: все исследованные физико-химические свойства перекристаллизованной воды заметно отличаются от исходной.

1. Н.Л. Лаврик. Очистка воды от растворённых органических примесей методом замораживания. // Химия в интересах устойчивого развития. 2004, 12, 61-65.
2. Н.Л. Лаврик. Возможность очистки воды от примесей  $\text{CaCO}_3$  с помощью метода перекристаллизации при  $-17^\circ\text{C}$ . // Химия в интересах устойчивого развития. 2003, 11, 863-867.
3. Н.Л.Лаврик, В.В.Борискин, К.Л.Данилов, В.А.Бреднев. Изучение эффективности очистки воды от фенола методом неполного замораживания. // Химия в интересах устойчивого развития. 2008, 16(3) 307-312.
4. Н.Л.Лаврик. Талая вода с позиций физической химии. // Химия в интересах устойчивого развития. 2008, 16(3), 313-317.
5. Н.Л.Лаврик, В.В.Борискин, К.П.Данилов, В.А.Бреднев. Зависимость эффективности очистки воды от сульфатов металлов методом неполного замораживания. //Химия в интересах устойчивого развития. 2009, 17(1), 43-50.
6. К.Л.Данилов, Н.Л.Лаврик, В.А. Бреднев. Изучение зависимости сепарации изотопов водорода и кислорода во льду и незамёрзшей воде от объёма, скорости и степени замораживания воды при применении метода неполного замораживания. Биофизика. 2009, 54(5), 831-835.
7. Лаврик Н.Л. Эффективность очистки воды от частиц дисперсной фазы методом полного замораживания.// Химия в интересах устойчивого развития. 2001, 9(6), 727-730.

**САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ СИСТЕМЫ НА БАЗЕ  
ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ  
МЕТАЛЛОПОРФИРИН – ОСНОВАНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Ломова Т. Н.<sup>1</sup>, Моторина Е. В.<sup>1</sup>, Малов М. Е.<sup>2</sup>, Клюев М. В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия, Академическая, 1, [tnl@isc-ras.ru](mailto:tnl@isc-ras.ru)

<sup>2</sup>Ивановский государственный университет, Иваново, Россия, ул. Ермака, 39

Представлены результаты по термодинамике и кинетике формирования супрамолекул металлопорфиринов (X)<sub>n-2</sub>MP (X- однозарядный ацидолиганд, P – порфирин) с органическими основаниями, позволяющие определять рациональную структуру донорноакцепторных комплексов в зависимости от задач их предполагаемого использования в оптоэлектронике, катализе, аналитической химии. Получены самоорганизующиеся системы на базе смешанных комплексных соединений порфиринов с многозарядными катионами металлов (In, Cr, Zr, Hf, Mo, W), имеющих высокое сродство к молекулярным лигандам – компонентам лекарств и пищевых продуктов (имидазол и его производные), VOCs (пиридин, сероводород), пиридинилзамещенный фуллерен. Последний, как известно, может при определенных воздействиях акцептировать до шести электронов в составе донорноакцепторных комплексов. Показано, что использование мощных акцептора и донора электронной плотности соответственно фуллереносодержащих N-оснований и комплексов порфиринов с высокополяризуемой системой π-электронов пригодно для получения донорноакцепторных комплексов, способных к фотоиндуцированному разделению зарядов [1] и поэтому перспективных в качестве компонентов солнечных элементов и моделей фотосинтетической антенны. В реакции образования супрамолекулярного комплекса металлопорфирин-основание оба компонента выступают в прямо противоположной роли - производное фуллерена поставляет электронную пару N-атома, а металлопорфирин акцептирует электронную плотность с образованием донорноакцепторного комплекса. Реакция протекает как равновесный процесс с умеренно высокой константой.

В докладе рассматриваются количественные параметры супрамолекулярного комплексообразования металлопорфирин-основание, количественная характеристика промежуточных и конечных комплексов, расшифровка механизма ступенчатых реакций и принципы нахождения соединений, перспективных к использованию в качестве рецепторов оснований и материалов органических солнечных батарей.

Выполнено при частичной поддержке РФФИ, грант № 09-03-97556, Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № N и Ведомственной целевой программы Министерства образования и науки «Развитие научного потенциала высшей школы», проект № 2.2.1.1/2820.

1. Koeppel R., Troshin P., Luybovskaya R., Sariciftci N. Appl. Phys. Lett., 2005.87.

## О ТРЕХФАЗНОМ УРАВНЕНИИ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

*Магомедов М.Н.*

УРАН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,  
Махачкала, Россия, 367030, пр-т Шамиля 39-а, E-mail: [mahmag@dinet.ru](mailto:mahmag@dinet.ru)

Разработана статистическая решеточная модель простого вещества, в которой часть атомов ( $N - N_d$ ) локализована в ячейках виртуальной решетки, а другая часть атомов ( $N_d$ ) делокализована, т.е. они могут перемещаться по всему объему системы  $V$ . «Виртуальная решетка» состоит из  $N_v$  вакантных и  $N$  занятых одинаковых ячеек.

Исходя из парного потенциала межатомного взаимодействия Ми-Леннарда-Джонса:  $\varphi(r) = D [a (r_0/r)^b - b (r_0/r)^a] / (b - a)$ , получено аналитическое уравнение состояния  $P(T, v)$ . Здесь  $T$  – температура,  $v = V/N$  – удельный объем системы.

Для расчетов был выбран аргон, имеющий в твердой фазе ГЦК-структуру:  
 $m = 39.95$  a.m.u.,  $r_0 = 0.37555$  nm,  $D/k_b = 173.6$  K,  $a = 6$ ,  $b = 17$ .

где  $D$  и  $r_0$  – глубина и координата минимума потенциала,  $k_b$  – постоянная Больцмана.

Расчеты показали, что при средних температурах функция  $P(T, v)$  имеет две S-петли на изотермах, соответствующие по физическому смыслу фазовым переходам (ФП) кристалл-жидкость и жидкость-газ (левый рис.). При высоких температурах S-петля ФП жидкость-газ стягивается в критическую точку (на левом рис. показана кружком), со следующими параметрами:  $T_{cr} = 242$  K,  $V_{cr} = 353.37$  cm<sup>3</sup>/mol,  $P_{cr} = 32.28$  bar,  $Z_{cr} = P_{cr} v_{cr} / k_b T_{cr} = 0.567$ ,  $\lg(v_{cr} / v_0) = 1.195$ ,  $v_{cr} / v_0 = 15.668$ ,  $P_{cr} v_0 / D = 0.05044$ .

При низких температурах две S-петли ФП кристалл-жидкость и жидкость-газ сливаются в одну большую S-петлю, соответствующую ФП кристалл-газ. При очень высоких температурах S-петля ФП кристалл-жидкость стягивается в критическую точку (звездочка на правом рис.), с параметрами:  $T_{cr} = 17214$  K,  $V_{cr} = 21.824$  cm<sup>3</sup>/mol,  $P_{cr} = 388.24$  kbar,  $Z_{cr} = 5.92$ ,  $\lg(v_{cr} / v_0) = -0.0143$ ,  $v_{cr} / v_0 = 0.9676$ ,  $P_{cr} v_0 / D = 606.65$ .

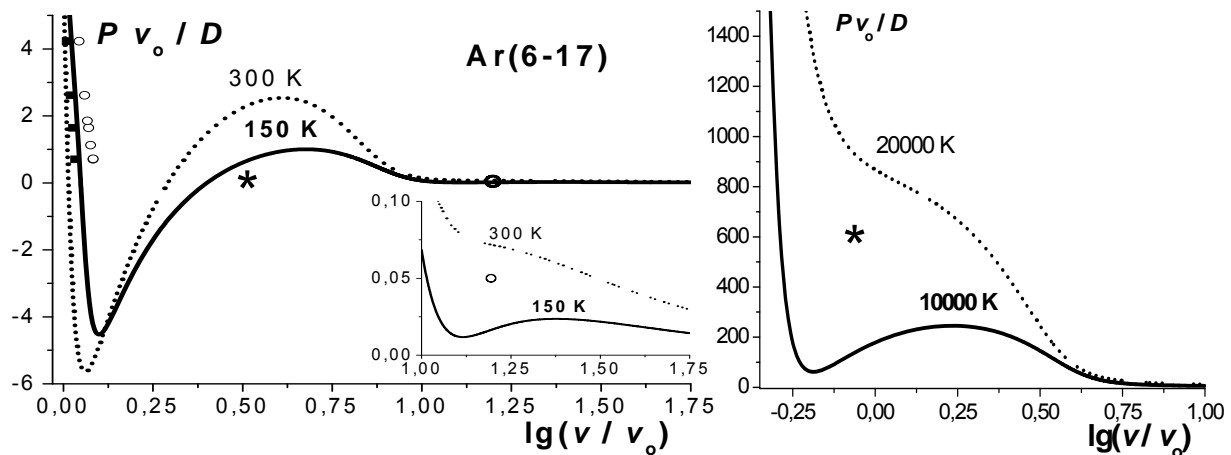


Рис. Рассчитанная зависимость нормированного давления:  $P v_0 / D$ , от нормированного объема:  $v / v_0$ , вдоль различных изотерм:

Справа – средние температуры: 150 K – сплошная и 300 K – пунктир. Кубики и кружки слева – экспериментальные параметры бинадали ФП кристалл-жидкость, звездочка и круг – экспериментальное и рассчитанное положение критической точки ФП жидкость-газ для аргона.

Слева – высокие температуры: 10000 K – сплошная линия и 20000 K – пунктир. Звездочка – рассчитанное положение критической точки ФП кристалл-жидкость.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № 2.1.19) и РФФИ (гранты № 09–08–96508-р-юг-а и № 10–02–00085-а).

## СИНТЕЗ КАЛИКС[4]АРЕН-БИС[ПОРФИРИНАТОВ ОЛОВА (IV)] И ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ИХ ОСНОВЕ

*Мамардашвили Г. М., Чижова Н. В., Мамардашвили Н. Ж.*

Институт химии растворов РАН, г. Иваново

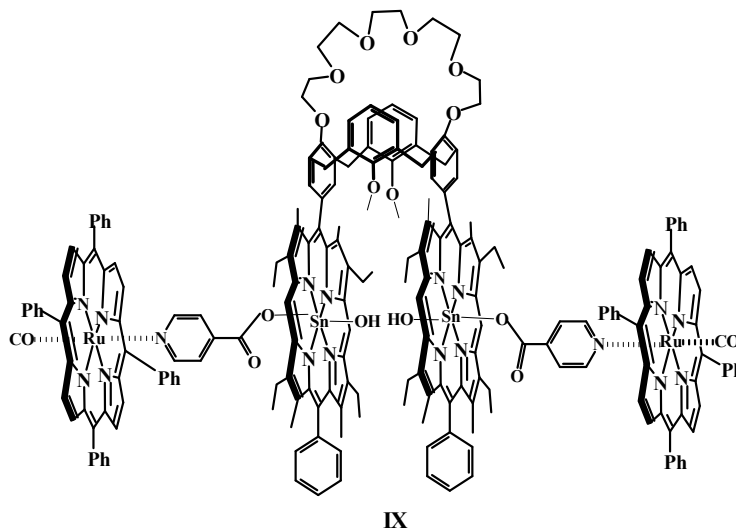
Методом смешанно-альдегидной конденсации диформилкаликс[4]арена, бензальдегида и дипиррометана с последующим комплексообразованием полученного каликс[4]арен-биспорфирина лиганда с хлоридом олова синтезирован каликс[4]арен-биспорфирилат олова Sn(IV) ( $\text{Sn}_2\text{D}(\text{OH})_4$ ) (I) и на его основе медленной кристаллизацией реакционной смеси из дихлорметана при соответствующем молярном соотношении реагентов получены гетероядерные порфириновые супрамолекулярные комплексы.

Гидроксо-группы, расположенные по обе стороны каждого порфирилатного фрагмента в I могут быть селективно замещены на другие кислородсодержащие субстраты. Скорость и степень замещения (моно- или ди-) зависят от кислотных свойств органических кислот, а также от т.н. «размерных эффектов».

Если с избытком бензойной кислотой мономерные порфирилаты олова (IV) образуют преимущественно дикарбоксилатные комплексы, то в случае каликс[4]арен-биспорфирилата I, замещение аксиальных гидроксо-групп происходит селективно, т.е. только с внешних сторон порфирилатного димера, поскольку молекула бензойной кислоты в силу пространственных ограничений не может проникнуть в межпорфириновую комплексообразующую полость димера.

При замещении гидроксо-групп на полифункциональные лиганды, содержащие как карбоксильные, так и аминогруппы, такие, например, как 4-пиридинкарбоновая кислота (L), появляется возможность самосборки порфириновых олигомеров, состоящих из порфирилатов с различными катионами металлов.

Методами электронной и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии установлено, что при взаимодействии  $\text{Sn}_2\text{D}(\text{OH})_4$ , 4-пиридинкарбоновой кислоты и тетрафенилпорфирилата рутения  $\text{RuP}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})$  образуется супрамолекулярный ансамбль  $(\text{CO})\text{RuP-L}^2\text{-Sn}_2\text{D}(\text{HO})_2\text{-L}^2\text{-RuP}(\text{CO})$  (II), состоящий из четырёх порфириновых единиц, имеющих ориентацию близкую к циклофановой. Состав супрамолекулярного олигомера II был подтверждён данными элементного анализа и ИК-спектроскопии образца.



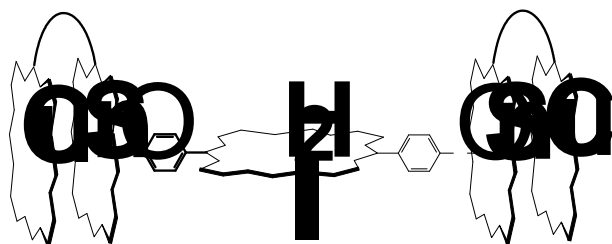
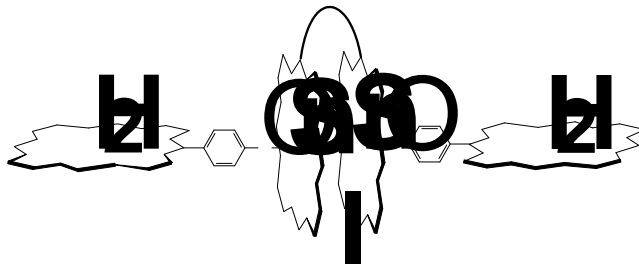
\*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 10-03-90000-Bel\_a, 09-03-00040-a и 09-03-97500-p\_центр\_a) и Программы №1 ОХНМ РАН "Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов".

## САМОСБОРКА ПОРФИРИНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ НА ОСНОВЕ КАЛИКС[4]АРЕН-БИСПОРФИРИНАТОВ И ГИДРОКСИФЕНИЛПОРФИРИНОВ

*Мамардашвили Г. М., Куликова О. М., Гаранина О. С.*

Институт химии растворов РАН, Иваново

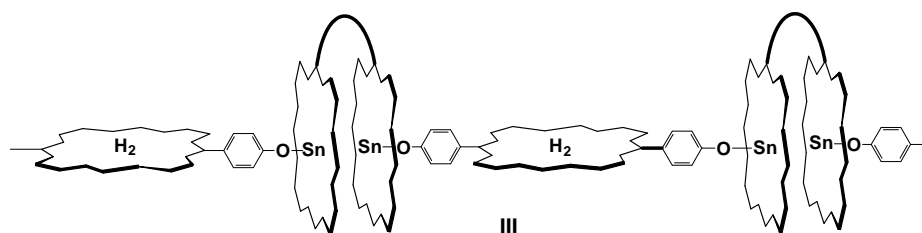
Дизайн самособирающихся супрамолекулярных ансамблей, основу которого составляют направленные взаимодействия любого вида, можно условно разделить на две категории: взаимодействия, приводящие к образованию полимерных веществ и к образованию олигомерных агрегатов. В настоящем сообщении рассмотрены процессы самосборки как дискретных, так и полимерных порфириновых систем на основе каликсарен-биспорфиринов. Если при взаимодействии мономерных порфиринов Sn(IV) с гидроксизамещёнными порфиринами дискретные тримерные порфириновые олигомеры образуются только с моногидроксизамещёнными макроциклами, то в случае каликсарен-биспорфиринов, за счёт экранирования отдельных реакционных центров, появляется возможность получения дискретных систем различного строения. Так, на основе каликсарен-биспорфиринов олова Sn(IV) ( $\text{Sn}_2\text{D}(\text{OH})_2$ ), синтезированного нами



методом смешанно-альдегидной конденсации диформилкаликсарена, бенальдегида и дипиррометана в присутствии хлорида олова, и моногидроксифенилпорфирина получен тетрамерный олигомер I. Результатом комплексообразования биядерного каликсарен-биспорфиринов (с одним

порфирином Sn(IV) и одним порфирином Cu(II)) с дигидроксипорфирином является порфириновый пентамер II. При взаимодействии ( $\text{SnP}(\text{OH})_2$ ) с дигидроксифенилпорфирином образуется полимер III.

Все полученные комплексы были охарактеризованы методами элементного анализа,  $^1\text{H}$  ЯМР-, ИК- и электронной спектроскопии.



\*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 10-03-90000-Bel\_a, 09-03-00040-а и 09-03-97500-р\_центр\_а), Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» (ГК № 02.740.11.0106 и № П 1105) и Программы №1 ОХНМ РАН "Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов"

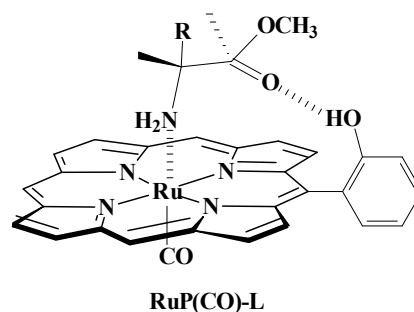
## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПОРФИРИНАТОВ РУТЕНИЯ С АМИНОКИСЛОТАМИ

Койфман М.О., Мамардашвили Н.Ж.

Институт химии растворов РАН, г. Иваново,  
e-mail:ngm@isc-ras.ru

Исследование взаимодействия порфириновых молекул с белковым окружением в биосистемах является одной из актуальных задач современной биохимии. Настоящая работа посвящена исследованию молекулярных комплексов арилпорфиринов рутения (RuP(CO)) с м. э. глицина,  $\alpha$ -аланина и лейцина (L).

Медленной кристаллизацией реакционной смеси из дихлорметана при соответствующем молярном соотношении реагентов получены супрамолекулярные комплексы порфиринов рутения с аминокислотами. Выделенные комплексы были охарактеризованы данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. Методами спектрофотометрического титрования и ЯМР  $^1\text{H}$  изучено состояние этих комплексов в растворе и определены константы их устойчивости.



Согласно данным, полученным для порфиринов цинка, наиболее прочные комплексы с аминокислотами и их эфирами образуют те макроциклы, у которых на периферии имеются определённые функциональные заместители, комплементарные функциональным группам молекул аминокислот. Так, например, способностью образовывать с  $\alpha$ -аминокислотами комплексы с двумя точками связывания обладают порфириновы цинка с гидроксильными или аминогруппами в *орто*-положениях *мезо*-фенильных фрагментов. Как показали наши исследования, связывающая способность порфиринов рутения аналогичного строения с м.э.  $\alpha$ -аминокислот имеет свои особенности.

Во-первых, распознавательная способность порфиринов рутения зависит не только от структурных особенностей порфиринового макроцикла и длины алкильного остатка (R) в аминокислоте, но и от расположения в макроцикле дополнительной карбонильной группы. Синтезированные нами порфириновы рутения (II) с гидроксильными и аминогруппами в *орто*-положениях *мезо*-фенильного фрагмента, существует в виде двух изомеров: изомера, у которого карбонильная и функциональная группы расположены по одну сторону макроцикла ( $\alpha,\alpha$ -) и изомера, у которого карбонильная и функциональная группы расположены по разные стороны ( $\alpha,\beta$ -). Двухцентровое связывание эфиров аминокислот имеет место только в случае  $\alpha,\beta$ -изомера.

Во-вторых, если связывающая способность порфиринов рутения по отношению к аминокислотам за счёт одной донорно-акцепторной связи, в общем случае, выше связывающей способности аналогичных порфиринов цинка, то вклады в устойчивость образующихся комплексов за счёт дополнительной водородной связи у обоих порфиринов практически одинаковые.

\*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 10-03-90000-Bel\_a, 09-03-97500-p\_центр\_a) и Программы №1 ОХНМ РАН "Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов".

САМООРГАНИЗАЦИЯ ПРИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ И СОЛЬВАТАЦИИ В СИСТЕМЕ  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -ВОДА-ЭТАНОЛ- L- $\alpha(\beta)$ -АЛАНИН ПРИ 298 К

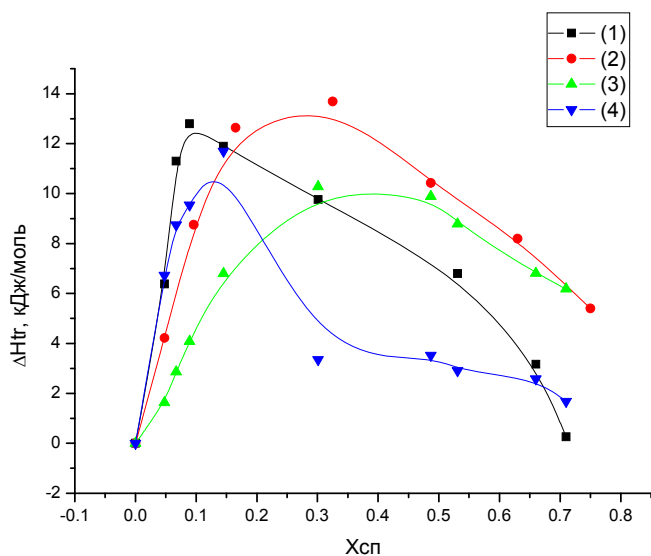
Вандышев В.Н., Молчанов А.С., Серебрякова А.Л.

Институт химии растворов РАН, Россия, Иваново, Академическая, 1.

E-mail: [vandychev@isuct.ru](mailto:vandychev@isuct.ru)

Получение термодинамических характеристик комплексообразования и сольватации реагентов позволяет провести детальный анализ термодинамики ионно-молекулярных межчастичных взаимодействий в сложных многокомпонентных системах.

Синтетические  $\beta$  и природные  $\alpha$ -аминокислоты находят применение в медицине при лечении заболеваний, связанных с нарушением обмена веществ. Молекулу  $\beta$ -аланина можно рассматривать, как структурный фрагмент кофермента аланина, пантотеновой кислоты, ансерина и карнозина.  $\beta$ -Аланин используют для синтеза аналогов биологически активных пептидов. Изменение физических условий и химического состава среды, в которой протекают процессы комплексообразования и сольватации, существенным образом влияет на степень связывания ионов металлов и может способствовать образованию новых химических форм комплексных частиц. Поэтому изучение термодинамических закономерностей процессов комплексообразования и сольватации в растворах природных и синтетических биомолекул, их самоорганизация в условиях различного сольватного окружения является актуальным для биокоординационной химии.



Калориметрическим методом впервые были измерены тепловые эффекты смешения водных растворов  $\text{NaAla}$  ( $\alpha$ ) с водно-этанольными смесями. Соли  $\alpha$ -аланината натрия (1,2007 моль/кг), как и для  $\beta$ -, были приготовлены растворением точной сухой навески  $\alpha$ -аланина в предва-

рительно стандартизованном бескарбонатном растворе щелочи  $\text{NaOH}$ . На основе экспериментальных данных рассчитаны и сравниваются стандартные энтальпии переноса двух электролитов в системе вода-этанол (см.рис). Изотермы переноса (1,2) для  $\alpha$  и  $\beta$ - солей носят экстремальный характер во всей исследованной

области концентраций по спирту. Ранее [1] были определены тепловые эффекты разведения (3) и взаимодействия растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  с водно-этанольными (4) и с растворами  $\text{NaAla}$ . ( $\beta$ ). На основании данных по тепловым эффектам смешения водных растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{NaAla}$  ( $\alpha$ ), полученных в настоящей работе, рассчитаны термодинамические характеристики комплексообразования и сольватации (переноса)  $\text{Ala}^-$  ( $\alpha$ ),  $[\text{CuAla}]^+$ , которые позволяют провести детальный и сравнительный анализ термодинамики ионно-молекулярных межчастичных взаимодействий в исследуемой системе.



Выявлено, что начальное увеличение концентрации этанола в водном растворе способствует значительному росту эндотермичности переноса и характерно для обеих солей. Показано, что природный аланинат-ион в большей степени реакционен с  $\text{Cu}^{2+}$  по сравнению с «синтетическим» ионом в области смешанного растворителя богатой спиртом, и менее реакционен в разбавленной области ( $X_{\text{сп}} < 0.10$  мол.доли).

1. Вандышев В.Н., Леденков С.Ф. // Журн.неорг.химии. 2010 (в печати)

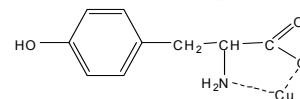
## ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ L-ТИРОЗИНА, $\beta$ -АЛАНИНА И ДОФАМИНА С ИОНАМИ МЕДИ (II)

*Молчанов А.С., Леденков С.Ф., \*Вандышев В.Н.*

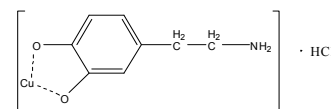
Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Россия, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7. E-mail: oxt705@isuct.ru

\*Институт химии растворов РАН, Россия, г. Иваново, ул. Академическая, 1.

В биохимических процессах, характеризующихся самоорганизацией и молекулярным узнаванием, существенную роль играет сольватное окружение взаимодействующих молекул и ионов. В этой связи представляет интерес рассмотреть влияние свойств растворителя на термодинамические параметры образования комплексных соединений некоторых биолигандов. Нами была изучена термодинамика комплексообразования L-тирозина,  $\beta$ -аланина и дофамина с ионами меди(II) в воде и водно-этанольных смесях. Калориметрическим и потенциометрическим методами определены молярные энтальпии взаимодействия биолигандов с ионом  $\text{Cu}^{2+}$ , константы устойчивости образующихся комплексов в бинарных растворителях, а также найдены термодинамические параметры сольватации исходных реагентов и комплексов.



Тирозин является прекурсором дофамина, выполняющего функции нейромедиатора *in vivo*. С ионами *d*-металлов он образует хелатные комплексы с пятичленными циклами, в которых участвуют амино- и карбоксилатная группы, гидроксигруппа в координации не задействована, по-видимому, из-за стерических затруднений. В растворах были обнаружены комплексы вида:  $[\text{CuHTyr}]^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{HTyr})_2]$ . По мере роста содержания этанола в растворе устойчивость монокомплекса возрастает, причем на графике функции  $\lg K_{\text{уст}} = f(X_{\text{EtOH}})$  для тирозинатного и глицинатного комплексов меди(II) симбатны. Одинаковый прирост устойчивости тирозинатного и глицинатного комплексов объясняется участием в координации одних и тех же донорных групп аминокислотных анионов. С использованием найденных констант кислотной диссоциации и данных по растворимости тирозина рассчитаны функции переноса  $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$  тирозинатного лиганда в водно-этанольных смесях. Установлено, что в этаноле анионы тирозината и аланината сольватированы слабее, чем в воде. Образование аланинатных комплексов  $[\text{CuAla}]^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{Ala})_2]$  в этаноле протекает более экзотермично, чем в воде, что объясняется десольватацией донорных групп лиганда в спиртовом растворителе.



Дофамин в комплексах с *d*-металлами координирован по атомам кислорода обеих гидроксигрупп, а координация удаленной аминогруппы затруднена. Компьютерное моделирование данных, полученных в ходе потенциометрического эксперимента, показало, что в растворе могут существовать комплексы вида

[Cu<sub>x</sub>H<sub>y</sub>Dop<sub>z</sub>], где (x:y:z=1:0:1; 1:0:2; 1:1:1; 1:1:2; 1:2:2). С повышением концентрации этанола устойчивость комплексов [Cu<sub>x</sub>H<sub>y</sub>Dop<sub>z</sub>] несколько возрастает.

Анализ полученных термодинамических данных позволяет сделать вывод, что изменение сольватного окружения донорных групп библигандов существенно отражается на процессе комплексообразования: десольватация донорных центров органических лигандов способствует образованию более прочных комплексов.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (2009-2013гг., госконтракт № 02.740.11.0253) и программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (2009-2010гг., проект 2.1.1/5593).

### ЭНТАЛЬПИЙНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОРГАНИЗОВАННЫХ СРЕД РАЗЛИЧНОГО ТИПА. РАСТВОРЫ ВОДА – ТВИН-80 И ВОДА – ГИДРОКСИПРОПИЛ-β-ЦИКЛОДЕКСТРИН

*Насардинова О.М.<sup>1</sup>, Осипов А.Е.<sup>2</sup>, Карцев В.Н.<sup>3</sup>, Кустов А.В.<sup>1</sup>, Батов Д.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский институт ГПС МЧС России, Россия

<sup>3</sup>Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Россия  
bdv@dsn.ru

Все виды жидких организованных сред автор работы [1] условно разделяет на два типа: «среды, содержащие организованные мицеллярные системы, образующие собственную микропсевдофазу, и среды, содержащие молекулы-рецепторы, обладающие внутренней полостью». Типичными представителями, имеющими большое практическое значение, систем первой группы являются, например, микроэмульсии, второй группы – структуры «гость – хозяин». Изучение свойств бинарных растворов является неотъемлемым этапом исследования межмолекулярных взаимодействий в сложных поликомпонентных системах.

В настоящей работе исследованы тепловые свойства водных растворов неионогенного мицеллообразующего ПАВ – твин-80 (сорбитан бис(полиоксиэтилен)–моноолеат) и гидроксипропил-β-циклодекстрина, молекула которого имеет внутреннюю полость. Выбор ПАВ обусловлен способностью неионогенных ПАВ, молекулы которых содержат несколько углеводородных или полиоксиэтиленовых цепочек эффективно сольбилизовать нерастворимые в воде соединения [2]. Выбор указанного циклодекстрина определен его относительно высокой растворимостью в воде. Измерены энтальпии разведения ( $\Delta_{dil}H$ ) и изобарные теплоемкости водных растворов указанных веществ в широкой области концентраций в интервале температур 288.15 – 313.15 К. Для определения величин  $\Delta_{dil}H$  использовался калориметр растворения с изотермической оболочкой, для измерения  $c_p$  - адиабатический калориметр конструкции [3].

Полученные данные использованы для расчета энтальпий растворения гидроксипропил-β-циклодекстрина и твин-80 в воде при высоких концентрациях неэлектролитов, а также парциальных энтальпийных и теплоемкостных свойств.

Обсуждается влияние природы, концентрации растворов и температуры на полученные термодинамические характеристики.

1. Штыков С.Н. Организованные среды как альтернатива традиционным растворителям. *Университеты*, 2003, № 2, 20-25.
2. Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. Пер. с англ. М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 528 с.
3. Куликов М.В. Дисс. ... канд. хим. наук. Иваново, 1984. 175 с.

## ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСИ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ–ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД

*Макаров Д.М., Егоров Г.И.*

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,  
Иваново, Россия, ул. Академическая, д. 1,  
e-mail: [dmm@isc-ras.ru](mailto:dmm@isc-ras.ru)

Для защиты клеток от повреждения при замораживании используют специальные вещества – криопротекторы. В этом качестве наиболее широкое применение нашли диметилсульфоксид (ДМСО) и этиленгликоль, которые относятся к эндоцеллюлярным криопротекторам, т.е. к веществам, которые способны проникать внутрь клетки. Они не только снижают температуру замерзания, но и разбавляют образующийся при кристаллизации «рассол», не давая белкам денатурироваться. Кроме этого эти вещества оказываются одновременно и баропротекторами, т.е. защищают клетки от воздействия высокого давления. Поэтому для прогнозирования процесса кристаллизации в растворах, с использованием повышенного давления, необходимы физико-химические данные используемых растворителей в состоянии высокого сжатия.

Данные индивидуальные растворители ранее были исследованы при повышенных давлениях, а смесь на их основе лишь при атмосферном давлении.

В докладе приводится обсуждение коэффициентов изотермической сжимаемости  $\kappa_T$ , коэффициентов объемного термического расширения  $\alpha$ , термических коэффициентов давления  $\beta$ , внутреннего давления  $P_{вн}$ , избыточных мольных объемов  $V^E$ , парциальных мольных объемов ДМСО  $\bar{V}_2$  и этиленгликоля  $\bar{V}_1$ , избыточных мольных энергий Гиббса, избыточных мольных энтальпий и избыточных мольных энтропий, рассчитанных из измеренных коэффициентов сжимаемости  $k = (v_0 - v)/v_0$  в интервале температур 278-323.15 К и давлений от атмосферного до 1000 бар. Погрешность при измерении  $k$  составляла  $1 \times 10^{-4}$ .

Найдено, что концентрационные зависимости термодинамических коэффициентов и парциальных мольных объемов компонентов монотонны. Обнаружено, что увеличение давления приводит к увеличению отклонения от идеальности энергии Гиббса, а также к уменьшению экзотермичности процесса смешения. Проведен анализ специфической и неспецифической энергии межмолекулярного взаимодействия в данной смеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 09-03-97501-р\_центр\_а)

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ ПРИ ТЕЧЕНИИ ПО «ХОЛОДНОЙ» ПОВЕРХНОСТИ

Николаев В.Ф.<sup>1</sup>, Егоров А.В.<sup>2</sup>, Николаев И.В.<sup>3</sup>, Султанова Р.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН

<sup>2</sup>Казанский государственный технологический университет

<sup>3</sup>Чемпион Технолоджис Раша и Каспиан Би.Ви

Разработан новый метод оценки температур застывания вязких технологических (индивидуальных или многокомпонентных) жидкостей, основанный на определении пути протекания серии фиксированных объемов исследуемой жидкости по канавкам-направляющим наклонной охлаждаемой панели при различных температурах (**Режим 1**). Конструкция установки показана на рис.1. Точность (сходимость и воспроизводимость) определения температуры застывания на данной установке превышает точность определения этого показателя по ГОСТ 20287-91 в 3 ÷ 5 раз. Дозирование образцов проводят одноканальным дозатором при различных температурах панели (рис.2).

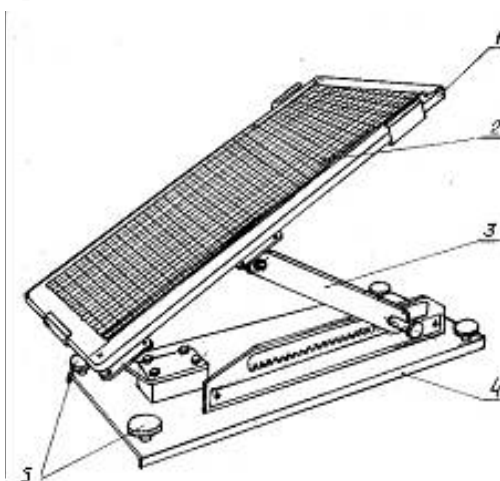
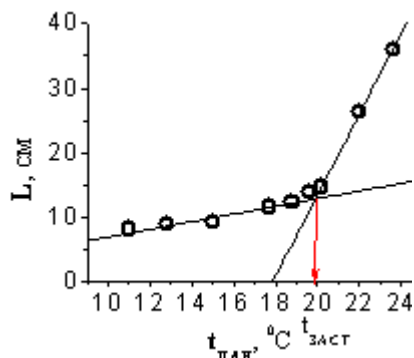


Рис.1. Установка для определения температур застывания, температур текучести и относительной текучести вязких технологических жидкостей

Рис.2. Определение температуры застывания парафинистой нефти (образец ЦППН г. Нефтекумск Ставропольский край) по точке пересечения двух линейных участков зависимости пути протекания  $L$  образца от температуры  $t_{\text{пан}}$  поверхности охлаждаемой панели (**Режим 1**).



**Режим 2.** Определение температуры текучести вязких технологических жидкостей по температуре начала течения образцов, нанесенных на предварительно охлажденную горизонтально установленную термостатируемую панель с последующим переводом ее в вертикальное положение и нагревом. **Режим 3.** Определение относительной текучести парафинистых нефтей и нефтепродуктов (масла, дизельные топлива) по длине пути протекания при фиксированной температуре наклонной панели ( $t_{\text{пан}} < t_{\text{заст}}$ ) для оценки эффективности различных депрессорных присадок к нефтям (при одинаковой дозировке присадок) или для определения оптимальной дозировки депрессорной присадки (варьируется дозировка). **Режим 4.** Определение относительной текучести смолистых жидкостей проводится в режиме, аналогичном режиму 3, с той разницей, что фиксируются времена протекания образцами заданного участка канавок-направляющих. **Режим 5.** Фракционная кристаллизация многокомпонентных углеводородных смесей проводится в режиме 3 с последующим анализом состава смеси по длине пути протекания образца.

1. Николаев В.Ф., Зотова А.М., Козлов А.И., Усольцева А.А. Установка для определения текучести вязких технологических жидкостей./ Заявка № 2006126108 от 03.07.2006, опубл. 27.01.2008.

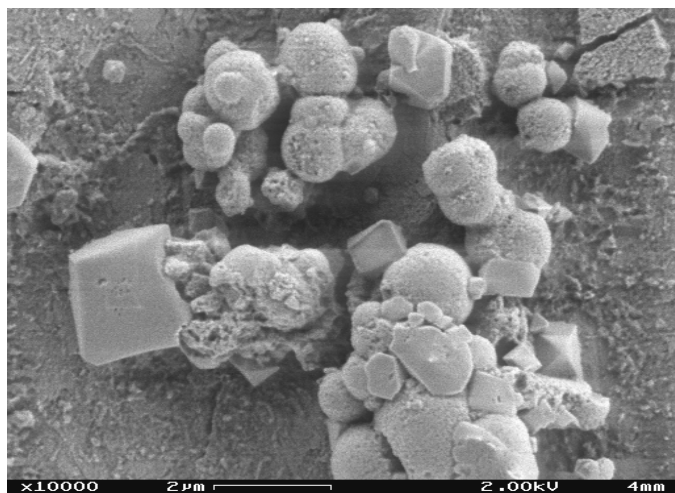
## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ФАЗ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТАМИ СО СТРУКТУРОЙ БУКИБОЛА

*Остроушко А.А., Тонкушина М.О., Колосов В.Ю.*

Уральский государственный университет им. А.М.Горького, Екатеринбург, Россия,  
620000, пр. Ленина, 51, alexandre.ostroushko@usu.ru

Полиоксометаллаты (ПОМ) с каркасно-слоистой структурой букибола (синонимы: фуллерен, кеплерат) стали известны около 10 лет назад [1, 2]. Уникальная структура с внутренней полостью и “окнами” дает перспективы создания новых сенсорных материалов, катализаторов, сорбентов, средств адресной доставки веществ. Поликсомолибдаты I и II были получены методом самосборки в водных растворах, аттестованы на соответствие строения заданному комплексом независимых методов (ЯМР, ЭПР, ИК, фотонно-корреляционная спектроскопия, спектрофотометрия, рентгеновский, нейтронографический анализ и др.):

$(\text{NH}_4)_{42}[\text{Mo}^{\text{VI}}_{72}\text{Mo}^{\text{V}}_{60}\text{O}_{372}(\text{H}_3\text{CCOO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]30\text{H}_3\text{CCOONH}_4 \cdot 250\text{H}_2\text{O}$  (I),  
 $[\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{252}(\text{CH}_3\text{COO})_{12}\{\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})\}(\text{H}_2\text{O})_{91}] \cdot \approx 150\text{H}_2\text{O}$  (II).



Данные рентгенографического анализа указывают, что помимо основной кристаллической фазы в образцах I и II возможно наличие ПОМ в аморфном состоянии. В ходе микроскопического (SEM, TEM) изучения морфологии порошкообразных твердофазных объектов обнаружено, что на самом деле ПОМ состоят из кристаллической и аморфной части (рис.). Аморфная часть при этом способна к образованию глобул с размерами от 100 и менее до 1000 и более нм.

Глобулы имеют чаще всего иерархическую структуру и, по-видимому, состоят в свою очередь из образований меньшего размера так называемых “везикул” (порядка 20-100 нм), ранее описанных исследователями [3, 4]. Указанные везикулы являются, судя по имеющимся литературным данным, пустотелыми образованиями. Одновременное наличие глобул и кристаллов указывает на то, что ПОМ способны как к кристаллизации, так и к агрегированию букиболов без образования кристаллической структуры в близких физико-химических условиях. Это может быть объяснено склонностью полианионов к агрегации [3, 4] при повышении концентрации растворов и невысокой энергией связи букиболов в кристаллической решетке. Об относительно низкой энергии образования решетки говорят соответствующие значения энтальпии растворения кристаллов в воде [5].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 10-03-00799), Рособразования (проект №1566) и в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

1. Müller A., Krickemeyer E. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998. V.37. No.24. p.3360.
2. Müller A., Shah S.S.Q.N. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999. 38. No. 21. p.p.3238-3241.
3. Kistler M.L., Liu T., Gouzerh P., Todea A.M. et al. // *Dalton Trans.* 2009. p.5094-5100.
4. Verhoeff A.A., Melissa L. K. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2007. PRL 99 – P.066104 1-4.
5. Ostroushko A.A., Tonkushina M.O. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V.55. No.5. p.808.

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И "СТАРЕНИЕ" ПРИМЕСЕЙ В МЕХАНИЗМЕ РОСТА КРИСТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

*Охрименко Т.М.*

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН  
Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 59;  
e-mail: Kuznetsov@ns.crys.ras.ru

Вопрос о роли примесей в реальном кристаллообразовании остается весьма актуальным в связи с накопленным за последние годы экспериментальным материалом по изучению ряда физических свойств кристаллов, выращиваемых из водных растворов скоростными методами. Оказалось, что электрические, оптические, рентгеноспектральные характеристики могут значительно колебаться не только в зависимости от условий выращивания кристаллов (квалификация реактива, pH раствора, температура кристаллизации, пересыщение, сектор роста и пр.), но и в пределах одной пирамиды роста. Последнее обстоятельство может быть связано с изменением характера взаимодействия растущей грани кристалла с фоновыми примесями вследствие комплексообразования и/или гидратации примеси, как в объеме раствора, так и на поверхности грани, приводящими к изменению эффективных коэффициентов распределения примесей в процессе роста кристалла.

В работе изучены спектры поглощения растворов гидрофталата калия  $C_8H_5O_4K$  (БФК) на спектрофотометре "Хитачи" при 298К и 313К в интервале 0,21-1,5 мкм как без специально введенных примесей, так и с примесями ионов  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  (в виде сульфатов). Концентрация примесей составляла 0,06; 0,6 и 1,2 масс.%. Предварительно валентность ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  подтверждалась соответствующими качественными реакциями. Измерялись как "свежеприготовленные" растворы (в течение 30-40 минут), так и растворы в зависимости от времени их "старения" (10-40 суток). Контрольными служили растворы аналогичных концентраций примесей в дистиллированной воде.

Установлено, что при 298К спектры "свежеприготовленных" растворов БФК с примесью  $Fe^{2+}$  имеют двойной пик  $\sim 1$  мкм ( $10000\text{см}^{-1}$ ), принадлежащий желто-зеленому иону  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ , относимый к переходу  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ , расщепленному  $\sim$  на  $2000\text{см}^{-1}$  вследствие эффекта Яна-Теллера. Однако уже через сутки эти полосы исчезали. Этот процесс возможно приостановить (но не остановить) увеличением pH раствора до 2-3. Спектры поглощения растворов с примесью ионов  $Fe^{3+}$  не имеют характерных полос в исследуемой части спектра. Спектры поглощения "свежеприготовленных" растворов с ионами  $Cr^{3+}$  в области от 0,3 до 0,7 мкм содержат две сильные полосы с максимумами при 0,424 и 0,598 мкм, интерпретируемые как переходы  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ ,  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ . "Старение" растворов начинается после первых 3 суток и проявляется в увеличении поглощения полос и в постепенном смещении их максимума в ультрафиолетовую область (0,418 и 0,586 мкм, соответственно). Этот процесс завершается в течение  $\sim 15$  суток, после чего спектры практически не меняются. Эти изменения объяснены с позиций комплексообразования, в результате которого комплексы состава  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  с течением времени переходят в комплексы состава  $[Cr(SO_4)_3]^{3-}$ . Повышение температуры, не изменяя характера описанных процессов, несколько сокращает время установления равновесия. Спектры поглощения растворов с указанными примесями в УФ-области аналогичны друг другу и не меняются со временем.

Полученные результаты сопоставлены с кинетикой роста, морфологией кристаллов и эффективными коэффициентами захвата примесей  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  в интервале концентраций.

## О НЕКОТОРЫХ ЯВЛЕНИЯХ САМООРГАНИЗАЦИИ В ПРОЦЕССАХ РОСТА Ni-P ПОКРЫТИЙ

*Петухов И.В., Медведева Н.А., Мушинский С.С., Набиуллина М.Р.*

Пермский государственный университет, г. Пермь, Россия, ул.Букирева, 15,  
[Petukhov-309@yandex.ru](mailto:Petukhov-309@yandex.ru)

При анализе топографии и микроструктуры, растущих Ni-P покрытий, а также при анализе спектров колебаний потенциала химического никелирования были установлены элементы самоорганизации процесса химического никелирования.

Покрытия осаждали из ацетатных растворов химического никелирования при температуре 343-363 К, в качестве восстановителя использовали гипофосфит натрия. Изучение микроструктуры и микрорельефа, растущих Ni-P покрытий показало, что в зависимости от условий осаждения их рост может осуществляться, как по механизму слоистого, так и по механизму нормального роста. Реализация механизма слоистого роста приводит к формированию сфероидов сильно вытянутых в плоскости подложки, реализация механизма нормального роста к образованию сфероидов со значениями отношений радиуса сфероида к его высоте  $\leq 10$ . Переход от первого механизма ко второму обусловлен снижением концентрации ионов никеля вблизи фронта роста и увеличением каталитической активности поверхности покрытия к анодной реакции окисления  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ . Этот переход вызван увеличением температуры, при которой происходило осаждение покрытий. Предельный вариант реализации механизма нормального роста - образование глобулярных дендритов с последующим «разложением» раствора химического никелирования.

В процессе химического никелирования при установившемся потенциале разомкнутой цепи ( $E_{oc}$ ) поддерживается баланс скоростей анодной реакции (анодное окисление  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) и катодных реакций (восстановление ионов никеля и водорода, образование фосфора). Скорость анодной реакции, в значительной мере, определяет суммарную скорость осаждения покрытия и значение  $E_{oc}$ . Катодные и анодные реакции оказывают взаимное влияние друг на друга, в ходе осаждения покрытия, отдельные участки поверхности блокируются загрязнениями и примесями, изменяется pH и концентрации компонентов в приповерхностном слое раствора, что вызывает нарушение баланса скоростей катодных и анодных процессов и колебания  $E_{oc}$ . Амплитуда и частота периодических колебаний потенциала определяется составом раствора и условиями осаждения. Для анализа регистрируемых колебаний проводилось преобразование временной зависимости потенциала в частотную зависимость методом быстрого преобразования Фурье с помощью пакетов программ MATLAB 7.4. и Origin 8. Установлено, что наиболее «низкочастотные» колебания (период колебаний  $\geq 100$  с) связаны с формированием слоистой структуры покрытий и изменением каталитической активности поверхности покрытия к реакции окисления  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ . Введение стабилизирующих добавок (тиомочевины и  $\text{PbCl}_2$ ), которые одновременно являются каталитическими ядами для процесса, повышает амплитуду колебаний (это увеличение может достигать 0,2 В), и усиливает «низкочастотные» колебания, связанные с изменением каталитической активности поверхности. Усиление колебаний особенно выражено, если поверхность электрода не обновляется за счет осаждения никеля (при отсутствии в растворе ионов никеля). Колебания с меньшими периодами (10-100 с) вызваны, преимущественно, протеканием катодных реакций выделения никеля и водорода. Таким образом, в периодических колебаниях  $E_{oc}$  и в изменении механизма роста покрытий в зависимости от условий осаждения проявляются элементы самоорганизации исследуемой системы.

## АНИЗОТРОПИЯ РОСТА ГРАНЕЙ МОДЕЛЬНЫХ ЗАРОДЫШЕЙ КРИСТАЛЛОВ

*Пугаев А.А., Рау Т.Ф., Рау В.Г.*

Владимирский государственный гуманитарный университет,  
Россия, г. Владимир, пр-т Строителей, 11,  
E-mail: [vgrau@mail.ru](mailto:vgrau@mail.ru)

В продолжение предложенного нами ранее метода послойного роста кристаллических зародышей модельных и реальных структур [1, 2] в докладе будут приведены конкретные результаты анализа числовых последовательностей роста координационных окружностей для плоских и пространственных периодических разбиений. Будут представлены феноменологические многоугольники и многогранники роста структур, полученные в компьютерном эксперименте при изменениях локальных правил присоединения кластеров (атомов, молекул, ассоциатов и пр.), приводящих к анизотропии скорости роста граней. Изменение правил достигается варьированием графа связности (графа соседства) кластеров. При этом в определенных случаях, изменение скорости роста граней приводит к «зарастанию» некоторых из них и к изменению равновесной формы роста (рис.1а). Предложенный механизм, контролируемый в компьютерном эксперименте, может быть использован для объяснения естественного роста реальных кристаллов при анизотропии внешних условий и для создания технологии направленного процесса выращивания структур определенной формы. Такие кристаллы, как например, имеющие ярко выраженную остроконечную форму (рис.2б), могут быть использованы в качестве иглы при работе электронного атомно-силового микроскопа.

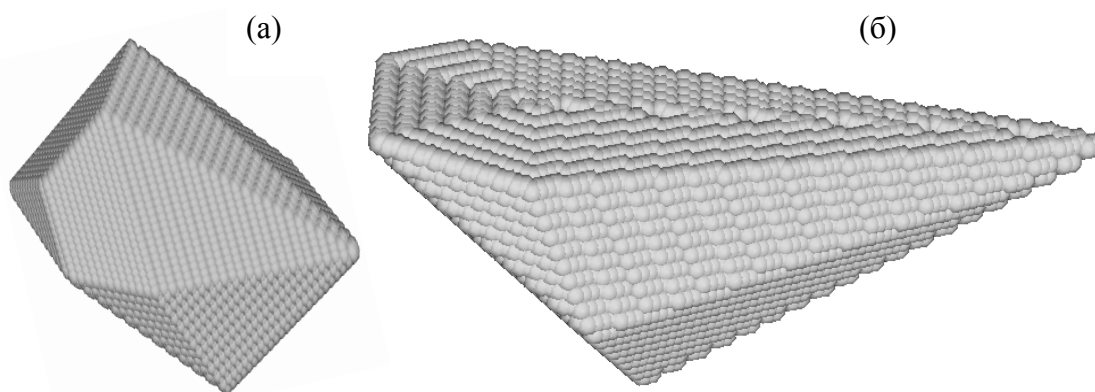


Рис.1. Равновесная форма модельного многогранника роста (а) и результат его анизотропного роста (б).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-02-00576).

1. Богатов В.С., Житков И.К., Малеев А.В., Пугаев А.А., Рау В.Г., Рау Т.Ф. // Материалы конференции «Тепломассоперенос и проблемы моделирования в ростовых процессах». Обнинск. 2005. С.622.
2. В.Г. Рау, А.А. Пугаев, Т.Ф. Рау // Кристаллография. 2006. Т.51. № 1. С. 8.



## ВЛИЯНИЕ Mo И Ru НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ СТЕКОЛ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

*Пыталев Д.С.<sup>1</sup>, Климин С.А.<sup>1</sup>, Saurant D.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Институт спектроскопии Российской академии наук, Троицк, Россия

<sup>2</sup>Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, Paris, France

[pytalev@isan.troitsk.ru](mailto:pytalev@isan.troitsk.ru)

Витрификация является одним из надежных способов утилизации жидких высокоактивных радиоактивных отходов. Однако процессы кристаллизации остеклованной формы могут ухудшить ее механические и химические свойства. Одной из причин кристаллизации стекла является присутствие в нем определенных химических элементов. В их число входят такие распространенные продукты деления, как металлы платиновой группы, редкоземельные элементы и молибден.

В данной работе нами исследуется кристаллизация стекла  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ , содержащего добавки  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  и  $\text{RuO}_2$ . Оно представляет собой упрощенную модель стекляной формы для иммобилизации высокоактивных радиоактивных отходов. Мы рассматриваем три серии образцов, полученных различными способами: 1) быстрое охлаждение от температуры расплава  $T_g$ ; 2) медленное охлаждение от температуры расплава  $T_g$  с постоянной скоростью  $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ ; 3) нагрев в течение двух часов при температуре  $T_g+20^\circ\text{C}$  (образование центров кристаллизации), а затем в течение 30 часов при  $750^\circ\text{C}$  (рост кристаллических зародышей). Отметим, что второй способ моделирует промышленный процесс витрификации, а третий направлен на увеличение скорости кристаллизации и тем самым упрощает характеризацию протекающих в стекле процессов.

Используя неодим близкий по своим свойствам (степени окисления и ионному радиусу) к минорным актиноидам (Am, Cm) в качестве редкоземельного зонда, нами было проведено спектроскопическое исследование этих стекол. Образцы, истолченные в порошок, использовались для приготовления таблеток с наполнителем KBr и помещались в криостат. В результате на основе низкотемпературных оптических спектров поглощения было установлено, что:

- 1) в отличие от обычного стекла во всех образцах второй и третьей серии выявлена кристаллическая фаза апатита  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , а в образцах третьей серии присутствуют также кристаллы повелита  $\text{CaMoO}_4$ ;
- 2) введение в состав стекла добавки  $\text{MoO}_3$  привело лишь к незначительному уменьшению кристаллической фазы апатита для образцов второй серии, в то время как для образцов третьей серии присутствие молибдена приводит к существенному росту кристаллов  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  и появлению кристаллов  $\text{CaMoO}_4$ .
- 3) рутений способствует кристаллизации стекла в фазе апатита, и практически не влияет на рост кристаллов повелита.

Д.С. Пыталев признателен за финансовую поддержку по гранту Президента Российской Федерации (МК-1329.2010.2).

## ОСОБЕННОСТИ САМООРГАНИЗАЦИИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ ОТНОСИТЕЛЬНО $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$

Разумкова И.А.

ГОУ ВПО «Тюменский государственный университет», г. Тюмень, Россия,  
625003 г. Тюмень, ул. Семакова, 10  
[razumkova@list.ru](mailto:razumkova@list.ru)

Актуальность изучения системы  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$  обусловлена разнообразием свойств соединений 3d-элементов (металлы, полупроводники, изоляторы, сверхпроводники). Близкие значения ионных радиусов Sc ( $r_{\text{Sc}^{3+}} = 0.0745$  нм) и Cu ( $r_{\text{Cu}^{1+}} = 0.0910$  нм) позволяют прогнозировать наличие у сульфидов областей твердых растворов, при изменении состава которых наступает изменение свойств фаз, что предоставляет возможность целенаправленно управлять свойствами материалов. Скандий Sc ( $3d^14s^2$ ), располагающийся в соответствии с ионным радиусом после лютеция  $r_{\text{Lu}^{3+}} = 0.0848$  нм, является электронным аналогом ряда редкоземельных элементов (РЗЭ) La, Gd и Lu [1].

Целью данной работы является установление особенностей самоорганизации промежуточного фазообразования в системе  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$  с экстраполяцией полученных данных на модель поведения в системах  $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$  (La, Gd, Lu).

Установлено, что в системах  $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$  происходит постоянная трансформация диаграмм состояний в согласованности с тетрадным эффектом в ряду РЗЭ. В системе с участием лантана образуется перитектически плавящееся соединение  $\text{CuLaS}_2$ ; с участием гадолиния –  $\text{CuGdS}_2$  и область гомогенности переменного состава ( $C_0$  – в области 10 – 30 мол. %  $\text{Gd}_2\text{S}_3$ ); с участием лютеция – соединения  $\text{Cu}_3\text{LuS}_3$  и  $\text{CuLuS}_2$ , каждый из которых существует в виде трех полиморфных модификаций [2].

В исследуемой системе  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$  зафиксировано образование двух фаз: состава 1:1  $\text{CuScS}_2$  (гексагональная сингония) и состава 3:1  $\text{CuSc}_3\text{S}_5$  (кубическая сингония).

В системах  $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$  (La – Lu) концентрационно образуются соединения в области 0 – 50 мол. %  $\text{Cu}_2\text{S}$ , которые повторяют структурные мотивы  $\text{Cu}_2\text{S}$ . В системе  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$  скандий и медь относятся к 3d-элементам (начала и конца ряда); радиус скандия  $r_{\text{Sc}^{3+}}$  скачкообразно меньше радиуса лютеция  $r_{\text{Lu}^{3+}}$ ; ядро скандия не экранировано 4f- орбиталями. Таким образом, скандий относится к комплексообразующим соединениям, способным образовывать новые фазы.

В системе  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$  поляризующее действие ионов скандия оказывается больше, чем у ионов меди, в результате чего формируется наиболее характерная фаза в соотношении исходных компонентов  $1\text{Sc}_2\text{S}_3:1\text{Cu}_2\text{S}$ , образующая эвтектику с  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Кроме того, указанная фаза с большим содержанием  $\text{Sc}_2\text{S}_3$  обладает симметричной структурой и относится к фазам типа шпинели, характерным для конца ряда РЗЭ  $\text{FeSc}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Fe}_4\text{Sc}_2\text{S}_7$ . Подобные фазы образуются в системах  $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ , в частности  $\text{MnSc}_2\text{S}_4$ . Следовательно, химия взаимодействия скандия с сульфидом меди отличается от химии взаимодействия РЗЭ, что подтверждается особенностями самоорганизации фазообразования.

1. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Cryst, 1976. А 32. Р. 751
2. Андреев О.В. Химия простых и сложных сульфидов в системах с участием s - (Mg, Ca, Sr, Ba), d - (Fe, Cu, Ag, Y), f - (La – Lu) элементов: дис. д-ра. хим. наук / О.В. Андреев; Тюм. гос.ун-т.– Тюмень, 1999. – 430 с.

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЖИРА ПРИ САМООРГАНИЗАЦИИ СУСПЕНЗИИ ИЗ СЕМЯН ЛЬНА

*Украинец А.И., Рашевская Т.А., Махонина М.Ю.*  
Национальный университет пищевых технологий  
01601 Украина, г. Киев, ул. Владимирская, 68  
e-mail: [marina2001@ukr.net](mailto:marina2001@ukr.net)

Многие эксперты считают, что до 80% населения Земли потребляет недостаточное количество полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК), которые представлены двумя классами: омега-3 (линоленовая, эйкозопентаеновая, декозогекаеновая) и омега-6 (линолевая). Именно эти кислоты обладают наибольшей биологической активностью: участвуют в переносе и обмене холестерина, синтезе простагландинов, поддерживают структуру клеточных мембран, необходимы для работы зрительного аппарата и нервной системы, положительно влияют на иммунитет. Отсутствие в пище ПНЖК представляет серьезную угрозу для здоровья человека. Линоленовую кислоту организм человека не синтезирует и должен получать готовой с пищей. Богатым источником этой кислоты является льняное семя (по некоторым данным содержание  $\omega$ -3 в нем в 2 раза больше, чем в рыбе). Его диетические и лечебно-профилактические свойства подтверждены научно-исследовательскими институтами различных отраслей медицины и обусловлены многокомпонентным составом льняного семени. Кроме жира (41 – 48 %) оно содержит протеин (18 – 33 %), углеводы (12 – 34 %), в том числе клетчатку, состоящую из полисахаридов, нерастворимых полимеров фенольного ряда, лигнина. Жир семян льна в основном представлен линоленовой (21 – 70 %), линолевой (29 – 59 %) и олеиновой (5 – 20 %) кислотами. Основу насыщенных жирных кислот составляет пальмитиновая (16 – 19 %).

Учитывая вышеизложенное, нами разработаны новый вид функционального сливочного масла с добавкой из семян льна и технология получения добавки, содержащей до 50% частиц на наноуровне. Комплексные исследования суспензии добавки из семян льна, подготовленной для внесения в сливочное масло, показали, что она является структурированной системой. Изучено формирование микроструктуры многокомпонентной водной суспензии добавки из семян льна, в результате самоорганизации которой проходит образование кристаллических элементов. Установлено, что она содержит частицы семян льна и структуры, имеющие вид глобул, ячеек и многогранников с четырьмя, пятью и шестью гранями. Вследствие действия межмолекулярных сил глобулы сближаются, образуя агрегаты. На формирование суспензии добавки из семян льна большое влияние оказывает жир – основная и одна из наиболее сложных компонент льняного семени. Микроструктурные исследования роли жировой фазы в формировании микроструктуры суспензии показали, что в процессе измельчения семян льна жиры из них выделяются фракционно. На первом этапе выделяется наиболее легкоплавкая фракция глицеридов, состоящая из ненасыщенных жирных кислот. С водной фазой суспензии она образует эмульсию типа жир/вода. Следующие фракции глицеридов, содержащие насыщенные жирные кислоты кристаллизуются: отдельные фракции – на поверхности структурных элементов, придавая им светло-желтый цвет, а самые высокоплавкие образуют кристаллы сферической формы темно-желтого цвета. Следует отметить, что на поверхности кристаллического слоя отдельных структурных элементов, преимущественно

многогранной формы, формируется слой жидкого жира, состоящий, по-видимому, из легкоплавких глицеридов, которые не могут кристаллизоваться в кристаллическом слое и отталкиваются на его поверхность фронтом кристаллизации.

На основании результатов исследования, установлено, что в процессе формирования микроструктуры суспензии добавки из семян льна проходит разделение жира на фракции, которые находятся в различном физическом состоянии – жидком, кристаллическом и эмульгированном.

## ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ ИОНОВ

*Аникин Г.В. , Плотников С.Н.*

Институт криосферы Земли СО РАН, Тюмень, Россия,  
plotnikov59@yandex.ru

Образование новой фазы при конденсации пересыщенного пара привлекает внимание и вызывает интерес в связи с необходимостью понимания и теоретического исследования фазовых переходов, происходящих не только в атмосфере, но и в различного рода технологических процессах. Нуклеация атмосферной влаги носит характер «Спускового механизма», высвобождающего колоссальное количество энергии, меняющего прозрачность атмосферы, приводящего в конвекционное движение воздушные массы, меняющего режим теплообмена с поверхностью океана.

В настоящей работе проведен анализ и расчет, на основании полученных ранее, [1,2], аналитических выражений для работы формирования зародышей новой фазы при нуклеации пересыщенных паров в присутствии электрического поля иона. Показано хорошее согласие расчетов с данными по моделированию кластеризации воды на ионах хлора методом Монте-Карло. Результаты расчетов также соответствуют современным экспериментальным данным по нуклеации на ионах, в пересыщенных парах, [3]. Рассчитана динамическая спинодаль (линия обращения работы образования зародыша в нуль) при нуклеации пересыщенных паров воды в электрическом поле иона.

Получены выражения зародышеобразования вблизи произвольного количества ионов, происходящего под влиянием их электрических полей, позволяющие определить работу образования критического зародыша при фазовом переходе первого рода. Выражения, позволяющие определить скорость образования зародышей и охарактеризовать другие аспекты кинетики зародышеобразования, будут представлены в последующих работах.

1. Г.В. Аникин, С.Н. Плотников. *Криосфера Земли*, 2004, **8**, 30-33.
2. Г.В. Аникин, С.Н. Плотников. *Журн. физ. химии*, 2005, **79**, 363-364.
3. H. Rabeony, P. Mirabel. *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 1815-1819.

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ШЛАКОВЫХ РАСПЛАВОВ

*Белецкая В.А., Румянцева Е.Л., Кузьменко В.В.*  
Белгородский государственный университет,  
г. Белгород, Россия, 308015, ул. Победы, 85,  
<http://www.bsu.edu.ru>

Шлаковые расплавы являются по своему составу силикатно-оксидными, а по строению в основном ионными и микрогетерогенными. В общем случае они состоят из простых катионов первой группы, анионов кислорода, а также комплексных анионов.

Объектом исследования являлся внепечной шлак Оскольского электрометаллургического комбината, содержащий CaO=54,20%, MgO=9,71%, SiO<sub>2</sub>=26,28%, MnO=0,02%, S=0,36%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=0,45%, FeO=1,17%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=7,81%.

Основность силикатно-оксидного расплава выражается ионной долей свободного кислорода N(O<sup>2-</sup>), в расплаве, содержание которого составило 0,263, следовательно раствор можно считать высокоосновным.

Мольная доля N(SiO<sub>2</sub>) в расплаве шлака ОЭМК не превышает 0,25, из чего следует, что в данном расплаве образуются линейные цепи сложных кремнекислородных анионов.

Концентрация анионов в расплаве находится в соотношении:

$$N(\text{SiO}_4^{4-}) > N(\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}) > N(\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}) > N(\text{Si}_4\text{O}_{13}^{10-}) \\ 0,5 > 0,142 > 0,040 > 0,011$$

Средняя молекулярная масса силикатных анионов шлака ОЭМК – 122.

Проведенные микроскопические исследования показали, что даже при резком охлаждении шлакового расплава степень его закристаллизованности достаточно высока. На микрофотографии внепечного шлака четко фиксируются округлые кристаллы ларнита (рис.1) с областью стабильного существования от комнатной температуры до 670 - 705° С.

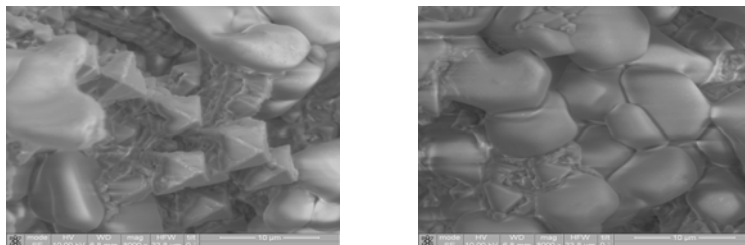


Рис.1. Микрофотография внепечного шлака

При нормальных условиях ларнит может сохраняться в шлаке за счет добавок-стабилизаторов, образующих с β-C<sub>2</sub>S твердые растворы, например, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO. Кристаллизуется β-C<sub>2</sub>S в виде овальных кристаллов с характерным полисинтетическим двойникованием.

На этой стадии в результате дополнительного введения оксида кальция наблюдается вытеснение Mg<sup>2+</sup> из монтчеллита, сопровождающееся кристаллизацией мервинита. Кристаллы мервинита похожи на кристаллы ларнита, т.е. имеют округлую форму. Периклаз существует в свободном виде, что подтверждает рентгенофазовый анализ. Кристаллы периклаза, имеющие форму четырехгранных пирамид, основанием которых служит поверхность шлака, располагаются рядами.

Таким образом, кристаллическая структура охлажденного шлакового расплава имеет неоднородное, зональное строение.

## КРИТЕРИИ МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ

Кидяров Б.И.<sup>1</sup>, Рожков А.Ф.<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск, Россия, 630090<sup>2</sup>Институт геологии и минералогии СО РАН,  
Новосибирск, Россия, 630090 просп. ак. Коптюга, 3.

E-mail: rozkov@uiggm.nsc.ru

Основными механизмами роста кристаллов из жидкой фазы являются нормальный и послойный, которые предопределяются величиной критерия Джексона ( $\alpha = \Delta H_m / R \cdot T_m$ ), зависящего от температуры ( $T_m$ ) и теплоты плавления ( $\Delta H_m$ ) [1]. Было показано, что чем выше величина  $\alpha$ , тем менее шероховатыми, и более гладкими являются грани растущих кристаллов, и соответственно тем выше их совершенство [2]. По этому критерию вещества можно разделить на низкоэнтропийные («нэ»,  $\alpha < 1.7$ , нормальный механизм роста), среднеэнтропийные («сэ»,  $1.7 < \alpha < 2.2$ , смена механизма роста), высокоэнтропийные (послойный механизм роста, «вэ»,  $\alpha > 2.2$ , когда устойчивый рост ограненных кристаллов заведомо гарантирует получение их в совершенном состоянии) [1].

В данной работе сопоставлены величины  $\Delta H_m$  и  $T_m$  для различных групп элементарных и простых неорганических веществ, а также показана зависимость  $\alpha$  от состава расплава (раствора), и температуры кристаллизации в бинарных и многокомпонентных системах [3]. На рис для примера построено множество  $\{\Delta H_m - T_m\}$  для элементов и силицидов. Видно четкое разделение элементов на две группы: А («вэ»), и В – металлы («нэ»). В тоже время большинство неорганических соединений, как и силицидов (Рис.) располагаются выше полосы А, и относится к «вэ». Тем не

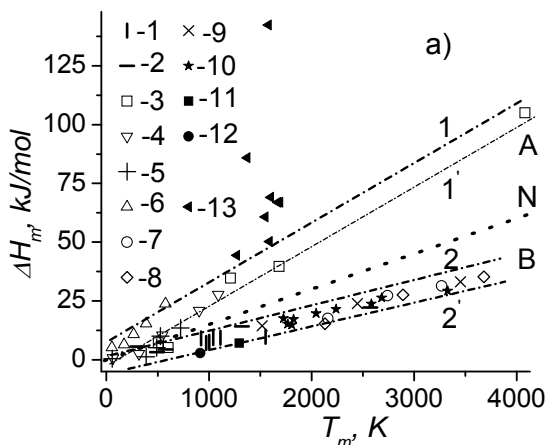


Рис. Нечеткое множество  $\{\Delta H_m - T_m\}$  элементов и силицидов: N-  $\alpha=1.7$ . Символы: 1 – щелочно-земельные металлы, 2 – группа бора, 3 – группа углерода, 4-группа азота, 5 – группа кислорода, 6-группа фтора, 7-подгруппа хрома, 8- подгруппа марганца, 9-группа железа, 10- подгруппа ванадия, 11- Nd, 12– Pu, 13- силициды.

менее, частичная диссоциация соединений при их плавлении предопределяет многокомпонентный состав расплава [3], и непригодность критерия  $\alpha$  для оценки морфологической устойчивости роста кристаллов. В этом случае необходимо учитывать также теплофизические и термодинамические критерии Маллинза и Секерки, учитывающие и другие параметры твердой и жидкой фазы, и прежде всего состав расплава и температурный градиент на фронте кристаллизации [3].

Перечислена более полная сводка свойств конденсированных фаз, знание которой необходимо для оценки морфологической устойчивости, и понимания закономерностей роста совершенных кристаллов тех или иных конкретных веществ из жидкой фазы [3].

1. Джексон К.А. // Рост кристаллов. Т.11. Ереван: Изд-во ЕГУ. (1975) С.198-203.
2. Van der Eerden J.P. // Faraday discuss. V. 95 (1993) P.65-70.
3. Кидяров Б.И. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения.- (2009). № 3. С.100-104.

## ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ПРИ РОСТЕ КРИСТАЛЛОВ БОРАТОВ ИЗ РАСПЛАВА

*Рожков А.Ф.<sup>1</sup>, Кидяров Б.И.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Институт геологии и минералогии СО РАН,  
Новосибирск, Россия, 630090 просп. ак. Коптюга, 3. E-mail: rozkov@uiggm.nsc.ru

<sup>2</sup> Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск, Россия, 630090

При кристаллизации из расплавов, растворов и превращениях в твердой фазе обычно наблюдается возникновение межфазных электрических потенциалов (ЭП,  $\Delta U_m$ ) на фронте кристаллизации, акустической, электронной и электромагнитной эмиссии, в том числе характеристического излучения в радиочастотной, инфракрасной, или видимой области спектра ( $\sim 180$ , 3, 0.5 мкм) [1-2]. Исследования ЭП при росте кристаллов частично уже использованы при диагностике и контроле процесса подготовки и роста кристаллов ВВО ( $BaB_2O_4$ ) из жидкой фазы [3]. В данной работе поведение ЭП рассмотрено при росте кристаллов LBO ( $LiB_3O_5$ ), и CLBO ( $CsLiB_6O_{10}$ ) методом Чохральского из флюса  $Li_2MoO_4$ .

Величины ЭП зависят от температуры  $T$ , переохлаждения  $\Delta T$ , скорости охлаждения  $R$ , и состава расплава [1] и составили  $\sim 5$ -20 милливольт в случае LBO, и  $\sim 250$ -300 милливольт при кристаллизации CLBO. Эти величины всегда флуктуируют с нестабильным периодом  $\sim 1$ -5 сек в пределах от десятков микровольт (LBO) до  $\sim 5$  мВ CLBO (Рис.). При кристаллизации ВВО  $\Delta U_m$  достигало  $\sim 80$  милливольт с ее изменением при нестабильностях скорости роста до  $\sim 5$  милливольт [3]. На рис для примера приведена временная развертка  $\Delta U_m$ , наблюдаемая при быстром сбросе температуры расплава на  $0.2$  °С. Такой сброс температуры обычно не приводит к резкому нарушению фронта кристаллизации. Однако четко видно в начале заметное понижение  $\Delta U_m$ , а затем длительное и ступенчатое его повышение до некоторой новой стационарной величины, несколько превышающей начальное значение  $\Delta U_m$ . Основной причиной таких изменений и флуктуаций  $\Delta U_m$  являются изменение как  $\Delta T$ , так и флуктуации скорости роста на фронте кристаллизации [1, 3]. То - есть первоначальный сброс  $\Delta U_m$  на рисунке явно обусловлен понижением температуры, а его ступенчатое возрастание - началом послышного роста кристалла.

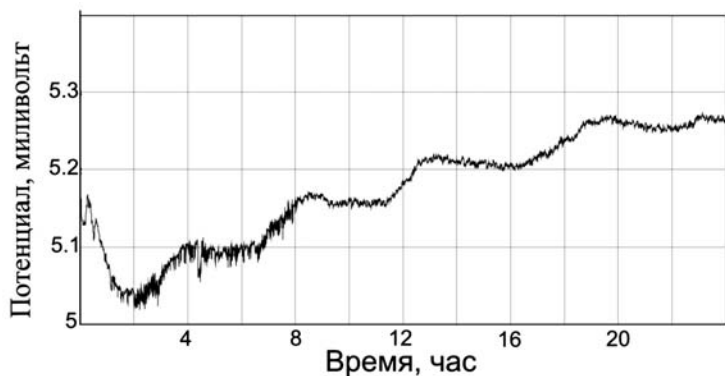


Рис. Релаксация межфазного потенциала твердое - жидкое  $\{\Delta U_m - \tau\}$  после снижения температуры на  $0.2$  °С. Раствор-расплав LBO +  $MoO_3$ ,  $T = 765$  °С.

Отмечено, что анализ электрических явлений при кристаллизации необходимо проводить в совокупности как для поведения  $\Delta U_m$ , так и особенностей эмиссии других видов энергии при зарождении и росте кристаллов [2].

1. Мельникова А.М. // Кристаллография. 1969. Т.14, №3. - 548-563.
2. Кидяров Б.И., Николаев И.В., Кожаро А.П. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. - 2005. № 2. С.70-73.
3. Tsvetkov E.G., Tyurikov V.I. // Int. J. Mod. Physics B. 2002. V.16, №28/29. P.4373-4379.

**АНАЛИЗ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ СУПРАМОЛЕКУЛ  
КАЛИКС[n]АРЕН  $\cap$  РАСТВОРИТЕЛЬ (n=4;5) С ПОМОЩЬЮ ПОВЕРХНОСТЕЙ  
ХИРШФЕЛЬДА**

<sup>1</sup>Плевина Е.В., <sup>2</sup>Суров О.В., <sup>2</sup>Воронова М.И., <sup>2</sup>Мамардашвили Н.Ж., <sup>1,2</sup>Захаров А.Г.

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Иваново, Россия, 153460, пр. Ф.Энгельса, 7

<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов,  
Иваново, Россия, 153045, ул. Академическая, 1

E-mail: [ovs@isc-ras.ru](mailto:ovs@isc-ras.ru)

Детальное сравнение молекулярных кристаллических структур редко бывает простым, а быстрый рост количества опубликованных структур вызывает потребность их быстрого сравнения и сопоставления при выявлении схожести и различия. Анализ кристаллической упаковки, особенно для целей дизайна и инженерии кристаллов, требует подхода, рассматривающего молекулу в целом.

Анализ с использованием поверхностей Хиршфельда (Hirshfeld Surfaces) – быстро развивающийся метод отображения межмолекулярных взаимодействий между молекулами внутри молекулярного кристалла с учетом электронных плотностей соседних атомов (<http://www.hirshfeldsurface.net>). Эти поверхности могут отражать набор параметров, включая расстояния до атомов и между атомами (которые очень полезны для визуализации близких контактов) внутри и снаружи поверхности Хиршфельда и даже такие параметры, как индекс формы, который позволяет визуализировать упаковку молекул посредством различных контуров и цветов поверхности. За счет такой визуализации поверхности Хиршфельда очень информативны в отображении межмолекулярных взаимодействий между молекулами внутри молекулярного кристалла, что позволяет быстро понять природу и тип таких взаимодействий (C-H $\cdots$ π, O-H $\cdots$ O, H $\cdots$ H и т.д.) даже для сложных супрамолекулярных систем. Соответствующее двумерное отображение («отпечатки пальцев») дает количественный анализ природы и типа взаимодействия, что особенно важно в структурах, которые содержат одни и те же или структурно подобные молекулы.

Каликс[n]арены – [I<sub>n</sub>]-циклофаны, синтезируемые конденсацией пара-замещенных фенолов и формальдегида в присутствии основания или кислоты. Каликс[n]арены (n = 4; 5) обычно находятся в чашеобразной конформации *корона* в результате образования циклической водородной связи между гидроксилами нижнего обода. Такая хорошо сформированную полость способствует комплексообразованию с катионами металлов и связыванию небольших нейтральных «гостей», в том числе молекул растворителей.

В докладе приводится анализ опубликованных в литературе кристаллографических данных (Crystallographic Information Files) по комплексам каликс[n]аренов (n = 4; 5) с растворителями с использованием поверхностей Хиршфельда. Предлагаемый подход позволяет углубить понимание межмолекулярных взаимодействий при структурной организации ассамблей больших молекул.



## ПОВЕДЕНИЕ РАЗМЕРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ ПРИ НАЛИЧИИ ОБЪЕМНЫХ ДЕФЕКТОВ

*Сдобняков Н.Ю., Базулев А.Н., Самсонов В.М., Ванюшева Т.А., Хохлова Ю.В.*

Тверской государственный университет, Тверь, Россия

[nsdobnyakov@mail.ru](mailto:nsdobnyakov@mail.ru)

Проблема нахождения размерной зависимости поверхностного натяжения твердых наночастиц тесно связана с проблемой их термодинамической стабильности. Как было показано нами в работе [1], выбор между стабильностью и нестабильностью определяется «игрой» между объемной упругой энергией наночастиц и ее избыточной («поверхностной») энергией. Метод ТТВ был впервые применен к исследованию размерной зависимости удельной свободной энергии малых ГЦК кристаллов, включая нанокристаллы [2]. Следует отметить, что в наших предыдущих расчетах мы предполагали, что в структуре кристаллов отсутствуют вакансии. Известно, что в компактированных нанокристаллических материалах могут содержаться три типа дефектов: отдельные вакансии, вакансионные агломераты или нанопоры, образующиеся в тройных стыках кристаллитов и большие поры на месте отсутствующих кристаллитов. Таким образом, очевидно, что наличие объемных дефектов может существенно влиять на величину избыточной свободной энергии  $\Psi$  и поверхностного натяжения  $\sigma$ . Путем случайного уменьшения числа атомов в решетке нанокристаллов алюминия, нами моделировалось наличие в ней объемных дефектов – вакансий. Установлено, что даже при малой доли объемных вакансий наблюдается существенное уменьшение макроскопического значения  $\sigma_\infty$ , а с увеличением доли объемных вакансий в размерной зависимости наблюдаются сильные осцилляции.

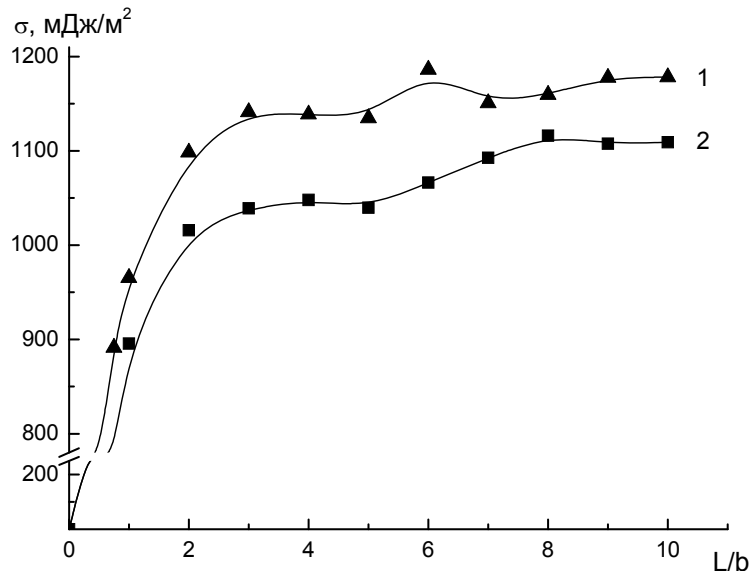


Рис. . Размерная зависимость поверхностного натяжения для нанокристаллов алюминия при наличии объемных дефектов с различной долей атомов в кристаллической решетке (кривая 1 – 94%, кривая 2 – 88%),  $b$  - период решетки.

1. V.M. Samsonov, N. Yu. Sdobnyakov. *CEJP*, 2003, **1**, 344-354.
2. Н.Ю. Сдобняков и др. *Изв. ВУЗов: Химия и хим. технология*, 2003, **46**(5), 90-94.

## ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ СКИН-СЛОЯ НА РАЗМЕРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ

Сдобняков Н.Ю., Репчак С.В., Базулев А.Н., Соколов Д.Н., Самсонов В.М.

Тверской государственной университет, Тверь, Россия

[nsdobnyakov@mail.ru](mailto:nsdobnyakov@mail.ru)

Впервые формула для размерной зависимости температуры плавления  $T_m(r)$  малой частицы была предложена еще Томсоном:  $T_m(r) = T_m^\infty (1 - 2\sigma v / Lr)$ , где  $L$  - удельная теплота плавления массивного твердого тела,  $v$  - удельный объем,  $\sigma$  - поверхностное натяжение. В дальнейшем был получен ряд соотношений для температуры плавления наночастиц, в частности, учитывающие толщину скин-слоя расплава  $\delta$ . С использованием соотношения для температуры кристаллизации  $T_c(r) = T_m(r)(1 - v_s(\sigma_s - \sigma_l) / L\delta)$  [1] при условии учета температурных зависимостей  $\sigma_s$ ,  $\sigma_l$ , нами были рассчитаны размерные зависимости температуры кристаллизации наночастиц металлов (см. рис. 1). Для размерной зависимости температуры плавления мы использовали выражение, полученное нами в работе [2]. Отметим, что для сопоставления расчетных значений температуры кристаллизации с экспериментальными данными необходимо учитывать размерные зависимости поверхностного и межфазного натяжений, удельной теплоты плавления твердой наночастицы.

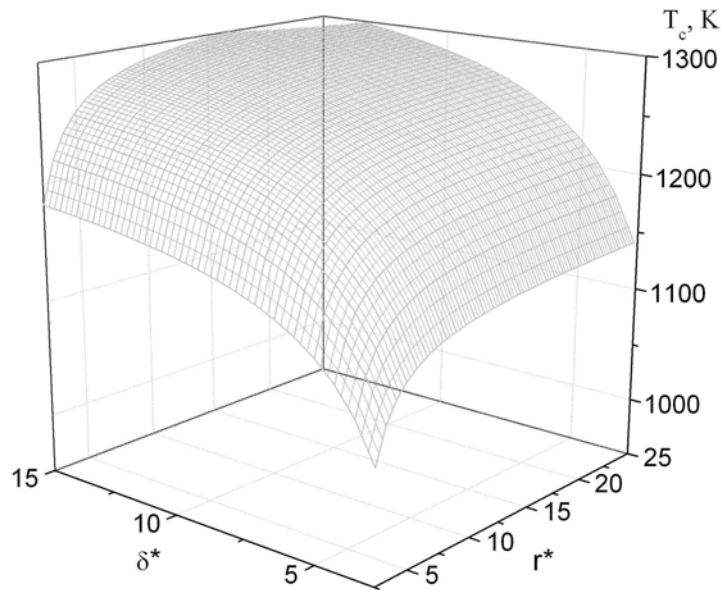


Рис. 1. Размерная зависимость  $r^* = r/a$  температуры кристаллизации наночастиц меди при различных значениях толщины скин-слоя  $\delta^* = \delta/a$ ,  $a$  - эффективный диаметр.

1. П.М. Валов, В.И. Лейман. *ФТТ*, 1999, **41**(2), 310-318.
2. V.M. Samsonov, O.A. Malkov. *CEJP*, 2004, **2**(1), 90-103.

## КИНЕТИКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВА МЕДЬ-НИКЕЛЬ ИЗ ПОЛИЛИГАНДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

*Виноградов С.Н., Севостьянов Н.В.*

Пензенский государственный университет, Пенза,  
hms@pnzgu.ru

При электроосаждении сплавов на основе металлов имеющих значительную разницу стандартных электродных потенциалов нередко возникает сложность с преодолением потенциальной разницы. Эта проблема осложняется в случае элементов с практически равной комплексообразующей способностью, таких как меди и никель.

Для решения подобных задач применяется подход полилигандных электролитов. При образовании смешанных координационных соединений взаимное влияние лигандов приводит к определенным изменениям в структурных характеристиках комплексов, термодинамических параметрах и кинетических характеристиках. Тем самым создаются возможности сознательного управления условиями, контролирующими процессы электроосаждения металлов [1].

С целью сближения потенциалов разряда меди и никеля предложена комбинация лигандов сульфосалицилат ион и аммиак. В результате образования смешанных комплексов потенциалы выделения меди и никеля сдвигаются в сторону электроотрицательных значений. Этот сдвиг более резко выражен у меди, что приводит к уменьшению разности потенциалов.

Кинетика выделения меди и никеля в сплав исследована методом парциальных кривых. Анализ кривых показал, что парциальная кривая разряда никеля в сплав растёт с большей скоростью, при увеличении катодной плотности тока, это определяет изменение состава сплава с преимущественным увеличением содержания никеля в сплаве.

Парциальные кривые разряда комплексных ионов меди и никеля в сплав показывают, что до катодного потенциала  $-1145\text{ мВ}$  комплексные ионы меди разряжаются в сплав с незначительной сверхполяризацией, а комплексные ионы никеля выделяются в сплав с большой сверхполяризацией. Отрицательнее потенциала  $-1145\text{ мВ}$  комплексные ионы меди и никеля выделяются в сплав с незначительной деполяризацией. Вероятно, смена поляризации выделения комплексных ионов меди и никеля в сплав наблюдается в результате изменения перенапряжения восстановления в сплав на различной основе. В области низких значений рабочих катодных плотностей токов протекает осаждение сплава на основе меди, с увеличением рабочей катодной плотности тока осаждаются сплавы на основе никеля.

Разработанный электролит позволяет осаждать блестящие, износостойкие покрытия с низким значением переходного электросопротивления. Покрытие медноникелевым сплавом можно применять не только в традиционных областях защиты от коррозии, но и для декоративных целей. Низкие и стабильные значения переходного электрического сопротивления и высокие значения износостойкости, позволяют использовать покрытие данным сплавом для слаботочных электрических контактов.

1. Андриющенко Ф.К., Орехова В.В. О некоторых кинетических закономерностях катодных реакций в электролитах на полилигандной основе. – В кн.: Тр. I Укр. Респ. Конф. По электрохимии, ч. 1. Киев, 1973, с. 182–189.

**КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ АГРЕГАТОВ ПРОИЗВОДНОГО АКТИНОЦИНА, СОДЕРЖАЩЕГО В АМИДНЫХ ГРУППАХ РАДИКАЛЫ 4'-БЕНЗО-15-КРАУН-5, В ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ**

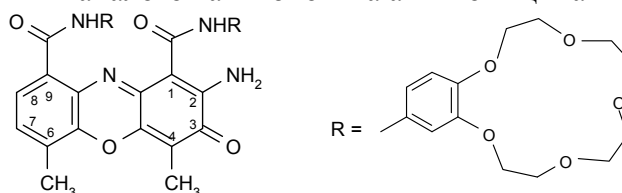
Морошкина Е.Б.<sup>1</sup>, Седова О.Б.<sup>2</sup>, Урусова Т.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова,  
Кострома, Россия

[sedova\\_olga\\_fmfm@mail.ru](mailto:sedova_olga_fmfm@mail.ru)

Производное актиноцина (I), содержащее в амидных группах радикалы 4'-бензо-15-краун-5, было синтезировано в ряду краун-содержащих производных актиноцина в процессе поиска активных аналогов антибиотика актиномицина D [1]:



Было установлено, что это соединение обладает наибольшей противоопухолевой активностью [2]. В то же время оказалось, что оно способно в водных растворах в зависимости от природы и концентрации катионов металлов образовывать ассоциаты различного типа, которые по их спектральному поведению можно отнести к H- и J-агрегатам. Последние обладают оптической активностью [3].

В настоящей работе с помощью UV-спектроскопии и кругового дихроизма исследована кинетика образования агрегационных форм соединения I. Переход димерной формы в H-форму наблюдается в диапазоне концентрации ионов K<sup>+</sup> - (0.01-0.1)M и является обратимым. Скорость перехода возрастает с уменьшением ионной силы раствора. Временная зависимость образования H-формы имеет несигмоидальную форму. Переход H-формы в J-подобную форму наблюдается в диапазоне концентрации ионов K<sup>+</sup> - (0-0.02)M. Скорость перехода увеличивается с уменьшением концентрации соли. Временная кривая имеет сигмоидальную форму. Время инициации перехода зависит как от концентрации ионов K<sup>+</sup>, так и от концентрации соединения I. Переход необратим. В присутствии ионов Na<sup>+</sup> переход из димерной формы в H-форму не фиксируется, что связано с очень большой скоростью образования H-формы в этих условиях. Переход из H- в J-форму имеет место во всем диапазоне ионных сил и его скорость возрастает с увеличением концентрации соединения I. Временная кривая образования J-агрегата в этих условиях имеет несигмоидальную форму. Полученные результаты свидетельствуют о разном механизме образования агрегационных форм в присутствии ионов K<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup>. В работе предложены модели структуры ассоциатов соединения I, образованных в разных условиях за счет межмолекулярных взаимодействий краун-группировок.

1. Е.Н. Глибин, Д.В. Овчинников, Н.Г. Плеханова. *Ж орг. химии*, 1997, **33**, 1573-1577.
2. Н.П. Яворская, И.С. Голубева, И.Ю. Кубасова и др. *Хим.-фарм. ж.*, 2001, **35**, 15-18.
3. Е.В. Moroshkina, Е.А. Kvachadze, D.V. Ovchinnikov, E.N. Glibin. *Rus. J. Phys. Chem.*, 2005, **79**, S54-S59.

## АССОЦИАЦИЯ В СМЕСЯХ ГЛИКОЛЕЙ С ВОДОЙ

Сергиевский В.В., Рудаков А.М., Ананьева Е.А.

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия

[vsereg@mail333.com](mailto:vsereg@mail333.com)

Гликоли неограниченно смешиваются с водой. Результаты исследований [1] свидетельствуют о том, что для большинства гликолей наблюдается положительное отклонение от закона Рауля. Можно полагать, что при образовании рассматриваемых растворов доминируют процессы молекулярной ассоциации.

Целью работы явился анализ закономерностей ассоциации по зависимостям давления пара над смесями воды с гликолями от концентрации компонентов. Анализ проведен с использованием уравнений модели, развиваемой авторами на основе кластерных представлений. Ранее было показано [2], что при ассоциации в системе одного из компонентов справедливо следующее уравнение

$$P = P_s^0 x_s \exp(A_1 x_s^{r+1}) + P^0 x \exp\left(\frac{A_1}{r} (1 + r x_s) \cdot x^r\right),$$

где  $P_s^0$  и  $P^0$  - давление насыщенного пара над чистыми растворителем и растворенным веществом,  $x_s$  и  $x$  - мольная доля растворителя и растворенного вещества,  $r = D_1/A_1$ ,  $D_1$  и  $A_1$  - дисперсия и математическое ожидание распределения ассоциатов по стехиометрическим числам ассоциации в стандартном состоянии. В таблице приведены результаты описания экспериментальных данных по активности воды в растворах диолов при  $T = 298.15$  К как для случая, когда растворителем является вода, так и для случая, когда растворителем является диол. Как следует из приведенных результатов по средним ошибкам,  $s$ , и стандартным отклонениям,  $\sigma$ , более предпочтителен вариант, когда растворителем является диол. Молекулы воды слабо ассоциированы, и степень ассоциации резко уменьшается с ростом концентрации диола.

Растворитель	Вода					Диол				
	$A_1$	$r$	$D_1$	$s, \%$	$\sigma$	$A_1$	$r$	$D_1$	$s, \%$	$\sigma$
В-во										
1,2-Propanediol	0.1	1.1	0.1	1.4	0.006	0.1	1.2	0.1	1.2	0.006
1,2-Butanediol	0.5	0.1	0.0	2.0	0.008	1.2	3.6	4.1	2.1	0.007
1,3-Butanediol	0.2	0.1	0.0	2.6	0.006	0.6	3.3	1.8	0.9	0.005
1,4-Butanediol	0.2	-0.1	0.0	1.9	0.006	0.7	5.0	3.3	0.9	0.004
2,3-Butanediol	0.4	0.5	0.2	2.7	0.006	0.6	2.0	1.1	0.9	0.003
1,2-Pentanediol	0.6	-0.1	-0.1	4.4	0.016	2.0	4.5	8.9	1.9	0.011
1,4-Pentanediol	0.4	0.1	0.0	2.7	0.009	1.1	3.6	3.8	0.8	0.005
1,5-Pentanediol	0.5	-0.1	0.0	3.3	0.011	1.3	4.3	5.8	1.9	0.006
2,4-Pentanediol	0.5	0.1	0.1	4.1	0.014	1.2	3.4	4.1	0.5	0.002
1,2-Hexanediol	0.7	-0.2	-0.2	2.9	0.017	2.6	5.2	13.6	3.7	0.019
2,5-Hexanediol	0.5	0.0	0.0	4.1	0.014	1.4	4.2	5.8	0.9	0.005
1,7-Heptanediol	0.7	-0.2	-0.2	4.5	0.017	2.5	5.1	12.9	3.0	0.020

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Кадры инновационной России» (Государственный контракт № П2274).

1. С. Marcolli, T.P. Atmos. Chem. Phys., 2005, 5, 1545–1555.
2. Рудаков А.М., Скоробогатько Д.С., Сергиевский В.В. Инженерная Физика, 2007, 2, 32-35.

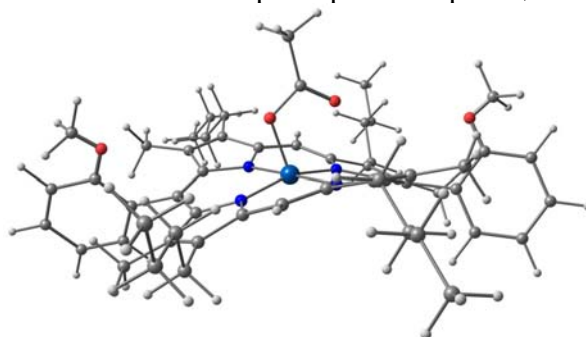
**ПРОЦЕСС ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО  
САМОСОБИРАЮЩЕГОСЯ КОМПЛЕКСА НА ОСНОВЕ  
5,15-ДИ-(орто-МЕТИЛОКСИФЕНИЛ)–2,8,12,18-ТЕТРАМЕТИЛ-3,7,13,17-  
ТЕТРАБУТИЛПОРФИНАТА КОБАЛЬТА(III) С ОРГАНИЧЕСКИМИ  
ПЕРОКСИДАМИ В *o*-КСИЛОЛЕ**

*Симонова О.Р.<sup>1</sup>, Зайцева С.В.<sup>1</sup>, Койфман О.И.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>УРАН Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия. [ors@isc-ras.ru](mailto:ors@isc-ras.ru).

<sup>2</sup>Ивановский химико-технологический университет, Иваново, Россия.

Высокая реакционная способность порфиринов высокочarged катионов металлов в химических и биологических процессах позволяет использовать данные соединения для создания сенсорных и каталитических систем. С этой целью был изучен процесс взаимодействия самособирающегося имидазолсодержащего комплекса порфирина кобальта с органическими пероксидами в *o*-ксилоле. Установлен механизм и определены кинетические характеристики реакции.



Показано, что варьирование концентрации основания способствует изменению состава реагентов и управляет скоростью процесса. Квантово-химическим методом РМЗ оптимизированы молекулы реагентов и интермедиатов реакции межмолекулярного взаимодействия. Оценены деформационные искажения макроцикла порфирина кобальта, самособирающегося комплекса, как в свободном состоянии, так и в ходе реакции. Отмечено влияние структуры и степени деформации порфиринового макроцикла на параметры процесса межмолекулярного взаимодействия.

Работа поддержана программой Российской академии наук “Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов”, № 1 ОХНМ РАН 2010г., грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 09-03-00736-а

**УТОЧНЕНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ  
СИСТЕМ НЕОГРАНИЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  
С ТЕМПЕРАТУРНЫМ МАКСИМУМОМ И МИНИМУМОМ**

*Сидоров Е.В.<sup>1</sup>, Пикун М.В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Владимирский государственный университет, Владимир, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Москва, Россия, [ferromag@inbox.ru](mailto:ferromag@inbox.ru)

В настоящей работе рассматриваются системы с температурным максимумом или минимумом, который соответствует сплаву, содержащему все три компонента системы. В этой точке поверхности солидуса и ликвидуса соприкасаются, и указанный

сплав не имеет интервала кристаллизации. Подобные системы рассмотрены в ряде работ [1-5]. В работах [1-3] показана трехкомпонентная система А-В-С с потенциальным максимумом, причем двойные системы не имеют температурных максимумов. В работах [4-5] также рассматриваются тройные системы А-В-С с температурным максимумом и минимумом, но при этом во всех трех двойных системах имеются максимумы и минимумы соответственно. Однако, максимумы в двойных системах никак не связаны с максимумом в тройной системе, а минимумы не связаны с минимумом в тройной системе.

Во всех перечисленных трехкомпонентных системах на изотермических сечениях вблизи температурного экстремума должны образовываться замкнутые кольцеобразные двухфазные области, где сосуществуют твердая и жидкая фазы.

Анализ известных литературных трехкомпонентных систем неограниченных твердых растворов с температурным экстремумом показал, что при данных конструкциях этих диаграмм состояния не выполняется правило фаз Гиббса. Для выполнения правила фаз Гиббса необходимо, чтобы при температурном минимуме в диаграмме тройной системы на поверхности ликвидуса были три складки, образованные линиями соприкосновения поверхностей ликвидуса и солидуса, идущими от точки тройного минимума к точкам минимумов в трех краевых диаграммах двойных систем. В случае температурного максимума в диаграмме тройной системы на поверхности ликвидуса должны быть ребра, образованные линиями, идущими от точки тройного максимума к точкам максимумов в трех краевых диаграммах двойных систем.

1. Г. Мазинг. Тройные системы. ОНТИ.НКТП. Л-М., 1935, 142 с.
2. В.Я. Аносов, С.Я. Погодин. Основные начала физико-химического анализа. М-Л. Изд. АН СССР, 1947, 875 с.
3. Ф. Райнз. Диаграммы фазового равновесия в металлургии. Пер. с англ. М. Металлургиздат, 1960, 375 с.
4. В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. Основы физико-химического анализа. М. Наука, 1975, 503 с.
5. Д.А. Петров. Двойные и тройные системы. М. Металлургия, 1986, 255 с.

## ЭТАПЫ ПОСТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МНОГОГРАННИКА РОСТА АНТРАЦЕНА В КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИ

*Скворцов К.В., Рау Т.Ф., Богаткина Е.А., Рау В.Г.*

Владимирский государственный гуманитарный университет, Владимир, Россия  
vgrau@mail.ru

На основании информации, полученной из Кембриджского банка структурных данных [1], решена задача моделирования кристаллообразования структуры антрацена (РЕФКОД «ANTCEN») с заведомо известными данными о пространственной группе, параметрах элементарной ячейки и координатах атомов. В рамках метода дискретного моделирования упаковок [2] и генерации структур роста [3] данная задача поэтапно и алгоритмически решена следующим образом.

- Производится построение областей Вороного-Дирихле для каждого атома с последующим объединением атомных полиэдров в молекулярный «домен» Дирихле.

- Кристаллическая структура представляется как разбиение пространства на невыпуклые (в общем случае) молекулярные домены Дирихле, определяющие, в свою очередь, граф соседства молекул по площадям соприкасающихся граней.

- Произвольно выбирается затравочный домен и строится последовательно (от наноструктуры [4] до макрообъекта) многогранник послойного роста по вершинам и связям растущего графа.

При определении соседей по величине критического значения размеров площади соприкосновения, можно менять граф, а значит, и рассчитываемый по нему многогранник роста. Поэтому различным вариантам выбора топологии графа соседства будет соответствовать семейство (спектр) многогранников роста. Этот спектр, с одной стороны, можно рассматривать как интегральную характеристику упаковки молекул, а с другой стороны, если в спектре удастся найти многогранник, соответствующий реальной форме роста кристалла, можно говорить о том, что отвечающий этому многограннику граф соседства определяет структурообразующие межмолекулярные контакты. В докладе будут приведены результаты расчетов по определению спектра многогранников роста антрацена. Интересной задачей является исследование обнаруженной корреляции между Ван-дер-Ваальсовыми контактами (и водородными связями) в структуре антрацена, представленными в КБСД и связями, которые позволяет наблюдать компьютерная модель кристаллообразования в приведенном методе, что подтверждает оправданность использования данной модели.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №08-02-00576).

1. Cambridge Structural Database. Version 5.29. University of Cambridge, UK.
2. Малеев А.В., Рау В.Г., Потехин К.А. и др. *Докл. АН СССР*, 1990, 315, 6, 1382.
3. Рау В.Г., Журавлев В.Г., Рау Т.Ф., Малеев А.В. *Кристаллография*, 2002, 47, 5, 793.
4. Рау В.Г., Никитин О.Р., Скворцов К.В., Ломтев Л.А. *Известия института инженерной физики*. Серпухов, 2009, №3 (13), С.25-29.

## ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ МЕ(II)-СИНТЕТИЧЕСКИЙ СОРБЕНТ

*Смирнова Л.Г., Красильникова С.В., Аль Ансари С.В.*

Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия

Целью работы явилось установление закономерностей физико-химических характеристик процесса сорбции ионов кобальта (II) и никеля (II) на синтетических катионитах (КБ-4, КУ-2, амбер-лайт, сульфуголь). Диапазон исследованных концентраций солей от 0,1 до 3,0 моль/л в температурном интервале от 20 до 80 °С. Измерение концентрации ионов проводилось методом титриметрии с использованием ЭДТА в присутствии мурексида. По полученным данным были построены изотермы, адекватно аппроксимируемые в рамках модели Ленгмюра.

Исследовалось влияние рН среды на сорбционные процессы. Установлено, что оптимальные интервалы рН для сорбции хлоридов никеля(II) и кобальта(II) находятся в слабокислой области. Определены величины предельной сорбции на исследуемых катионитах. Установлено, что большей по сравнению с амбер-лайтом и сульфуголем,



сорбционной способностью по отношению к ионам  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  обладают катиониты КБ-4 и КУ-2.

По величинам предельной сорбции ионов при различных температурах на разных катионитах были определены величины энергий активации сорбционного процесса. Для катионитов КУ-2, КБ-4 как для  $\text{Co}(\text{II})$ , так и для  $\text{Ni}(\text{II})$  они равны 2,9 кДж/моль, а для амбер-лайта и сульф-фоугля в случае  $\text{Co}(\text{II})$  4,6 кДж/моль, для  $\text{Ni}(\text{II})$  - 6,1 кДж/моль. Сорбенты КУ-2-8, КБ-4, КУ-1, представляющие собой сополимеры стирола и дивинилбензола, извлекают ионы кобальта и никеля активными гидроксогруппами сорбента. Лимитирующей стадией процесса является комплексообразование на активных группах сорбента, причём для таких сорбентов, как сульфуголь, КУ-2, КУ-2-8 участие в образовании комплексов принимают сульфогруппы, а для КУ-1 - гидроксильные группы. Были также определены следующие сорбционные характеристики: константа равновесия, характеристическая энергия сорбции и энтальпия взаимодействия сорбат-сорбент.

Работа выполнена при финансовой поддержке МарГУ (грант по заданию Федерального агентства по образованию (Темплан НИР ГОУВПО «МарГУ» на 2010-2012 гг.)

### ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНДО- И ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СИСТЕМЫ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

*Соболев А.Ю., Александров В.Д.*

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры,  
Макеевка Украина, [trashover@ukr.net](mailto:trashover@ukr.net)

В работе методами дифференциального термического анализа и термического анализа исследованы фазовые превращения плавление-кристаллизация в индивидуальных кристаллогидратах  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и их смесях.

Исследования проведены на специально изготовленной компьютеризированной установке, в основе которой лежит блок АЦП. Запись данных осуществлялась одновременно по 8 каналам. Каждый образец исследовался по 15-30 раз для установления достоверности и повторяемости результатов. Контроль над циклическим процессом осуществлял блок ЦАП. Обработка данных осуществлялась при помощи SCADA Trace Mode.

Массы образцов варьировались от 0,4г до 4г, диапазон температур составил  $-20^{\circ}$  -  $+70^{\circ}\text{C}$ . Изучено влияние на предкристаллизационные переохлаждения массы образцов, скорости нагрева и охлаждения.

На чистых гидратах выявлены эффекты влияния перегрева на переохлаждение. На основе анализа эндо- и экзотермических эффектов выявлен автономный характер процессов плавления и кристаллизации,

Изучены предкристаллизационные переохлаждения в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Рассчитаны некоторые термодинамические параметры системы.

Результаты работы трактуются с точки зрения молекулярного и кристаллического строения кристаллогидратов.

**ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ  
 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O - Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ,  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O - Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$  и  
 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O - Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$**

*Александров В.Д., Фролова С.А., Постников В.А., Соболев О.В., Горбань С.В.,  
Остапенко В.В., Дончук А.В.*

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры,  
ул. Державина 2, г. Макеевка, Донецкая область, Украина, 83600

E-mail: [cluck@mail.ru](mailto:cluck@mail.ru)

Учитывая важность знаний диаграмм состояния на основе кристаллогидратов солей натрия для создания теплоаккумулирующих материалов (ТАМ), в данной работе методами термоциклирования изучена кинетика кристаллизации бинарных смесей кристаллогидратов тиосульфата и сульфата, сульфата и сульфита, тиосульфата и сульфита натрия. Предпринята попытка построить самостоятельные диаграммы состояния между указанными кристаллогидратами и тройную диаграмму  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O - Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O - Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$  на основе новых и с учетом ранее полученных результатов. С этой целью все смеси в системах исследовались в условиях, в которых индивидуальные кристаллогидраты  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  (СН-10),  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  (ТСН-5) и  $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$  (СитН-7) имели достаточно хорошие переохлаждения.

Диаграмма состояния  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O - Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  соответствует диаграмме состояния эвтектического типа. Вид диаграммы состояния А+В с эвтектикой обычно имеет место в случае, когда компоненты А и В имеют разные кристаллические решетки. В нашем случае кристаллогидраты ТСН-5 и СН-10 имеют моноклинные решетки. По-видимому, образование диаграммы эвтектического типа следует искать в резком отличии формы элементарных ячеек одинаковой сингонии. Так, например, объем элементарной ячейки СН-10 ( $1532,8 \text{ \AA}^3$ ), примерно в 1,6 раза больше объема ячейки ТСН-5 ( $964,3 \text{ \AA}^3$ ), а соотношение осей (по параметру  $a$ ) составляет для СН-10 1,09:1:1,24, а для ТСН-5 0,275:1:0,35. Диаграмма состояния  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O - Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$  не похожа на традиционные диаграммы и имеет довольно оригинальный вид с «самостоятельными» линиями ликвидус и солидус, не сходящимися при температурах плавления отдельных кристаллогидратов, ни в точке предполагаемой эвтектики. Вид диаграммы состояния системы  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O - Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ , возможно обусловлен подобием моноклинных кристаллических решеток компонентов, а также схожестью кривых растворимости солей  $Na_2SO_4$  и  $Na_2SO_3$  в воде. Диаграмма состояния  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O - Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$  – диаграмма состояния с эвтектикой. Аналогично системе  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O - Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  оба вещества имеют моноклинную решетку, и по-видимому, образование диаграммы эвтектического типа здесь следует искать в резком отличии форм элементарных ячеек одинаковой сингонии и «самостоятельным» характером поведения молекул  $Na_2SO_3$  и  $Na_2S_2O_3$  в водных растворах.

На основании исследований трех двойных систем  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O - Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ,  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O - Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ ,  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O - Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$  построены тройная развернутая диаграмма состояния кристаллогидрат  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  — кристаллогидрат  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  – кристаллогидрат  $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$  и собранная диаграмма состояния, которые позволяют наглядно видеть метастабильные состояния этих систем, тенденции изменения линий ликвидус, солидус, минимальных температур начала кристаллизации, области синтеза индивидуальных кристаллогидратов  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ,  $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$  и  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  и их смесей из водных растворов.

**ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТЕЙ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА КРИСТАЛЛОВ ДИСИЛИКАТА ЛИТИЯ В СТЕКЛЕ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ДИСИЛИКАТА ЛИТИЯ И В СТЕКЛАХ СМЕЩЕННОГО СОСТАВА В СТОРОНУ УВЕЛИЧЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ**

Сычева Г.А.

Институт химии силикатов имени И.В.Гребенщикова Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Россия  
Sycheva\_galina@mail.ru

В работе исследованы температурные зависимости скоростей зарождения и роста кристаллов дисиликата лития в стекле стехиометрического состава дисиликата лития (стекло 1) и двух стеклах литиевосиликатной системы смещенного состава в сторону увеличения содержания диоксида кремния до 74 мол.% (стекло 2) и 76.6 мол.% (стекло 3). Составы стекол 2 и 3 лежат в области метастабильной ликвации в литиевосиликатной системе. Определение стационарной скорости зарождения кристаллов,  $I_{cm}$ , проводилось методом проявления: предварительной термообработки стекла при низкой температуре  $T$ , с последующим проявлением при более высокой температуре проявления  $T_{пр} > T$  до размеров, фиксируемых оптическим микроскопом [1]. Значение  $I_{cm}$  определялось из экспериментально найденных зависимостей числа кристаллов  $n(t)$  как тангенс угла наклона стационарного участка этих зависимостей от времени выдержки стекла при каждой температуре выдержки.

Скорость роста кристаллов определялась методом закалки образцов. С помощью оптического микроскопа Jenaval в объеме образца находили кристаллы максимального размера и измеряли их размеры. В случае сферических частиц (стекла 2 и 3) скорость их роста  $U$  определялась из соотношения  $U = dR_{max}/dt'$ , где  $t'$  - время выдержки стекла при температуре проявления. В случае эллипсоидов вращения (стекло 1)  $U$  определялась по изменению среднего радиуса, определяемого как полусумма большего и меньшего радиуса эллипсоида.

Параметры зарождения и роста кристаллов дисиликата лития в стеклах 1-3 приведены в таблице.

№ стекла	Содержание SiO <sub>2</sub> , мол.%	$I_{cm}(T_m)$ , мм <sup>-3</sup> ·мин <sup>-1</sup>	$T_m$ , °С зарождение	$U(T_m)$ , мкм/мин	$T_m$ , °С рост	$\Delta T = T_{mЗАР} - T_{mРОСТ}$ , °С
1	66.5	160	460	10.0	730	270
2	74	80	470	1.8	720	250
3	76.6	60	472	2.0	718	246

Как видно из таблицы, смещение состава стекла в сторону увеличения содержания диоксида кремния уменьшает стационарные скорости зарождения и роста кристаллов. Температурные зависимости скоростей зарождения и роста кристаллов разнесены по температурной шкале в среднем на 260 °С.

Полученные данные по зарождению и росту кристаллов помогают найти оптимальные составы и температурно-временные режимы для получения стеклокристаллических наноматериалов в литиевосиликатной системе, в том числе фотоструктурированных.

1. Г.А. Сычева. *Ж. физ. и хим. стекла*, 2009, **35**, 798-811.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В РАСПЛАВАХ ПРИ РОСТЕ ОДИНОЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ И В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СЛОЕ

Таран Ю.А.

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ), Москва, Россия, проспект Вернадского, 86, e-mail: [capsula2@mail.ru](mailto:capsula2@mail.ru)

Наиболее рационально экспериментально определять скорости зарождения и роста кристаллов в прозрачных и непрозрачных одно- и многокомпонентных расплавах, используя предлагаемую универсальную методику. Суть её в том, что в одном эксперименте фиксируют два независимых явления (индукционный период, предшествующий началу кристаллизации, и изменение во времени степени кристалличности или скорость перемещения межфазной границы). Затем из двух независимых математических описаний определяют скорости зарождения  $w_3$  и роста  $v_n$  кристаллов. Для исследованных индивидуальных веществ и бинарных систем, образующих непрерывный ряд твердых растворов и с диаграммой фазового равновесия эвтектического типа, сложно получить зависимости скоростей зарождения и роста кристаллов от переохлаждения расплава в широком диапазоне его изменения. В качестве экстраполяционных уравнений для обработки зависимостей  $w_3$  и  $v_n$  от переохлаждения использовали известные из теории кристаллизации выражения, апробированные для однокомпонентных расплавов. Названные кинетические параметры определяли, проводя параллельно в сопоставимых условиях эксперименты методом кристаллизации в капиллярах, где фиксировали рост кристаллов в условиях образования поликристаллического фронта («стесненный» процесс роста кристаллов), как это имеет место в реальных (производственных) условиях, и в условиях образования и роста одиночных кристаллов практически в бесконечном объеме расплава в тонком слое, на специально созданной нами установке. На ней для каждого вещества и при каждом переохлаждении, которое поддерживалось с погрешностью  $0,1^\circ\text{C}$ , эксперимент повторяли 50 раз. При этом удавалось непосредственно измерить скорости зарождения и роста одиночных кристаллов размером  $\sim 1\text{мкм}$ . За счет зависимости показателей преломления света от температуры и концентрации расплава удавалось даже фиксировать ориентировочные толщины слоев изменения температур и концентраций вокруг растущего кристалла. Кроме того, получали кривую накопления центров кристаллизации в пределах наблюдаемого участка слоя расплава. Это достигалось за счет получения видеоряда инструментальной (с увеличением  $\times 10^3$ ) записи двумерного изображения образования и роста кристаллов в тонком слое расплава, его компьютерной обработки по специально созданной программе и одновременного проведения записи температуры в образце. После обработки каждого кадра видеоряда (при необходимости его фрагментов) и видеоряда в целом, что реализовывалось с помощью компьютера и разработанного нами соответствующего программного обеспечения, можно было выводить на периферийные устройства не только динамическую картину процесса («фильм») о зарождении и росте кристаллов в тонком слое расплава, фрагментировать его в любой точке пространства и времени и получать зависимости: накопления центров кристаллизации, роста любой точки кристалла, получать, обрабатывать, интерполировать скорости зарождения и роста кристаллов. Скорости роста кристаллов, полученные в капиллярах, ниже аналогичных скоростей для роста одиночных кристаллов. Скорости же зарождения центров кристаллизации, определяемые фиксацией появления первого центра, совпадают.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МАССООБМЕНА МЕЖДУ ЖИДКОЙ И ТВЕРДОЙ ФАЗАМИ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАКАОЛИНА В ЦЕОЛИТЫ ТИПОВ LTA И FAU

*Травкина О.С., Кутепов Б.И., Павлов М.Л.*

Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимии и катализа РАН,  
Уфа, Россия, [simchanka@mail.ru](mailto:simchanka@mail.ru)

Химический состав метакеолина отличается от состава цеолитов А, Х, Y отсутствием натрия, а от состава цеолитов X и Y ещё и недостатком кремния, поэтому кристаллизацию метакеолина в цеолит А мы проводили в растворах гидроксида или алюмината натрия, а в цеолиты X и Y в растворах силиката натрия.

Существенное отличие кристаллизации цеолитов с использованием метакеолина от кристаллизации из силикаалюмогидрогелей заключается в том, что твердая и жидкая фазы реакционной смеси присутствуют с самого начала синтеза и коренным образом отличаются между собой химическими составами.

При исследовании влияния продолжительности выдержки метакеолина при 30, 60 и 80°C в водных растворах гидроксида и силиката натрия на кинетику изменения концентрации натрия, алюминия и кремния в жидкой фазе реакционной смеси установлено, что в течение всей выдержки концентрация натрия, в растворе снижается. Одновременно с переходом натрия в твердую фазу, из метакеолина в раствор переходят ионы алюминия и кремния, концентрация которых постепенно повышается, достигает максимальных величин, а затем медленно снижается.

Нами показано, что уже при 30°C происходит интенсивный массообмен между твердой и жидкой фазами реакционной смеси, причиной которого является химическое взаимодействие метакеолина с полигидрооксикомplexами натрия. При этом начинается превращение метакеолина в рентгеноаморфный алюмосиликат натрия.

Таким образом, изучен массообмен между жидкой и твердой фазами реакционной смеси при кристаллизации метакеолина в порошкообразные цеолиты А, X или Y.

Установлено, что собственно кристаллизации предшествует стадия образования рентгеноаморфного алюмосиликата натрия, который формируется при взаимодействии метакеолина с полигидрооксикомplexами натрия. Скорость этой стадии увеличивается при повышении температуры и концентрации гидроксида натрия в жидкой фазе реакционной смеси. Обязательным условием последующей кристаллизации образовавшегося алюмосиликата является близость его химического состава к составу синтезируемого цеолита. Одновременно происходит частичное растворение метакеолина. Однако полного растворения не наблюдается. При увеличении температуры происходит кристаллизация, в которой участвуют находящиеся в растворе комплексы алюминия и кремния. Всё это свидетельствует о том, что образование центров кристаллизации происходит на границе раздела твердой и жидкой фаз реакционной смеси.

## КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ТЕТРАЙДОМЕРКУРАТОВ(II) КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНА(III) $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМОМ

*Тихомирова А. В., Черкасова Т. Г.*

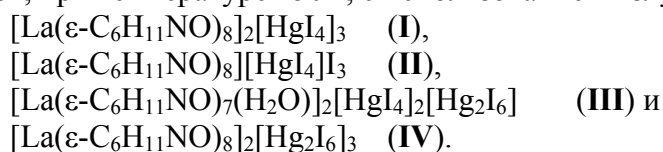
Кузбасский государственный технический университет, Кемерово, Россия  
[ctg.htnv@kuzstu.ru](mailto:ctg.htnv@kuzstu.ru)

Интерес к тетраидомеркуратам комплексов металлов с органическими лигандами основан не только на том, что некоторые координационные соединения

ртути проявляют термохромные свойства [1,2], но, прежде всего, на многообразии структур, которые возможно получить из одних и тех же реагентов.

В Кембриджском банке структурных данных (КБСД) наиболее часто упоминаются соединения, содержащие как распространённые анионы  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ ,  $[\text{HgI}_3]^-$  и  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$  [3], так и более редкие анионы полимерного строения [4,5].

Были получены монокристаллы и проведено рентгеноструктурное исследование четырёх соединений (на четырёхкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащённым двухкоординатным CCD детектором с низкотемпературной приставкой Kriosflex, при температуре 150К, с использованием излучения молибденового анода):



Соединения (I) и (II) кристаллизуются в тетрагональной сингонии, пр.гр.  $P4_2/n$  и  $I\bar{4}$ , соответственно. Для комплекса (I)  $a=18.59320(10)\text{\AA}$ ,  $c=19.5782(3)\text{\AA}$ ,  $\beta=90^\circ$ ,  $V=6768.32(12)\text{\AA}^3$ ,  $Z=2$ ,  $\rho_{\text{выч}}=2.067 \text{ г/см}^3$ . Для комплекса (II)  $a=13.2245(10)\text{\AA}$ ,  $c=20.0310(3)\text{\AA}$ ,  $\beta=90^\circ$ ,  $V=3503.17(6)\text{\AA}^3$ ,  $Z=2$ ,  $\rho_{\text{выч}}=2.022 \text{ г/см}^3$ . Кристаллы вещества (III) моноклинные (пр.гр.  $P2_1/n$ ,  $a=20.1202(6)$ ,  $b=14.0569(4)$ ,  $c=46.3228(12)\text{\AA}$ ,  $\beta=93.4770(10)^\circ$ ,  $V=13077.3(6)\text{\AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $\rho_{\text{выч}}=2.274 \text{ г/см}^3$ ). Причём комплексы (II) и (III) получены путём длительного разложения комплекса (I) с перегруппировкой тетраयोдомеркурат-иона. Кристаллы вещества (IV) – триклинные (пр.гр.  $P\bar{1}$ ,  $a=12.5021(3)\text{\AA}$ ,  $b=14.6436(3)\text{\AA}$ ,  $c=21.4695(4)\text{\AA}$ ,  $\alpha=84.2300(10)^\circ$ ,  $\beta=87.2230(10)^\circ$ ,  $\gamma=74.9970(10)^\circ$ ,  $V=3776.30(14)\text{\AA}^3$ ,  $Z=1$ ,  $\rho_{\text{выч}}=2.452 \text{ г/см}^3$ ) и получены при другой концентрации и массовом соотношении реагентов.

Все комплексы имеют координационные связи М-О, что подтверждается результатами рентгеноструктурного и ИК спектроскопического анализов. ИК спектр соединения снят на инфракрасном Фурье-спектрометре Perkin-Elmer 2000 для образцов в виде таблеток с матрицей КВг. В ИК спектре наблюдается смещение  $\nu(\text{CO})$   $\varepsilon$ -капролактама в низкочастотную область.

Проведён рентгенофазовый анализ на дифрактометре ДРОН-УМ1 на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Анализ дифрактометрических данных не выявил наличия примесей исходных веществ.

1. J.A.A.Ketelar. *J. Phys. Chem*, 1964, **68**, № 2. P. 327.
2. J.A.A.Ketelar. *Faraday Trans*, 1978, **7**, № 5. P. 874.
3. F.N.Allen. *Acta Crystallogr*, 2009, **58**, P.380.
4. P.H.Svensson, L.Kloo. *Inorg. Chem*, 1999, **38**, P. 3390.
5. Т.Г.Черкасова, Ю.В.Аносова, Т.М.Шевченко. *Журн. неорганич. химии*, 2004, **49**, № 1. С. 22 – 25.

## КИНЕТИКА РОСТА КЛАСТЕРОВ В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ФУЛЛЕНА $\text{C}_{60}$

*Тропин Т.В.<sup>1</sup>, Авдеев М.В.<sup>1</sup>, Коробов М.В.<sup>2</sup>, Кизима О.А.<sup>2,3</sup>, Аксенов В.Л.<sup>4</sup>*

<sup>1</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup>Киевский государственный университет им. Т. Шевченко, Киев, Украина

<sup>4</sup>Российский научный центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

[tiv@nf.jinr.ru](mailto:tiv@nf.jinr.ru)

Процессы образования и роста кластеров в растворах фуллерена  $\text{C}_{60}$  интересны как с точки зрения прикладных задач, так и фундаментальных исследований [1].

Коллоидные растворы  $C_{60}$  в полярных азот-содержащих растворителях (например, N-метил-2-пирролидон (NMP) и пиридин [2]) 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 растворы  $C_{60}$ /NMP и  $C_{60}$ /Пиридин, в которых наблюдается медленный рост крупных кластеров из макромолекул  $C_{60}$  сферической формы и фиксированного размера, представляются удобным объектом для описания методами теории нуклеации [2].

В настоящей работе рассматриваются модели для описания роста кластеров в растворах  $C_{60}$ /NMP и  $C_{60}$ /Py. В дополнение к базовому подходу теории нуклеации в предложенных моделях учитывается образование между молекулами фуллерена и растворителя новых связей, что приводит к ограничению роста кластеров. Кинетические уравнения теории модифицированы двумя разными способами. В первом случае экспоненциальное слагаемое добавляется в выражение для производной по времени функции распределения кластеров по размерам  $f(n,t)$ . Во втором – экспоненциальным образом уменьшаются вероятности изменения размеров кластеров. В обоих случаях используется общий параметр модели  $\tau$  – характерное время образования комплексов  $C_{60}$ -растворитель. Сравнение результатов моделей выполняется с экспериментальными данными малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН), динамического светорассеяния (ДСР), электронной микроскопии, а также экстракции мономеров  $C_{60}$  из раствора  $C_{60}$ /NMP в гексан. Данные по экстракции предоставляют возможность сопоставления результатов модели с экспериментом по шкале времени. По результатам сравнения выбирается наиболее подходящая модель для описания кинетики кластерообразования в рассматриваемых растворах. На основании экстраполяции зависимости среднего размера образующихся в растворе кластеров от  $\tau$  до экспериментально наблюдаемых величин, получена оценка значения  $\tau$ . Обсуждаются результаты предложенного подхода, в том числе полученная эволюция функции распределения кластеров по размерам от времени.

1. В.Н. Безмельнитцын, А.Б. Елецкий, М.В. Окунь. *УФН*, 168, 1195-1220, 1998.
2. М.В. Авдеев, В.Л. Аксенов, Т.В. Тропин. *ЖФХ*, 2010 (в печати).

## РАВНОВЕСНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ КЛАСТЕРОВ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ В ЖИДКОСТИ И ИХ ДЕЗИНТЕГРАЦИЯ ПРИ ТЕЧЕНИИ РАСПЛАВОВ

*Малышев В.П., Толымбеков М.Ж., Турдукожаева А.М., Кажикенова А.Ш., Акуов А.М.*  
Химико-металлургический институт, Республика Казахстан,  
100009, г. Караганда, ул. Ермакова, 63. E-mail: [vpmamn@nursat.kz](mailto:vpmamn@nursat.kz)

На основе концепции хаотизированных частиц [1] источником образования виртуальной твердой фазы в жидкости служат частицы с энергией меньше теплоты плавления  $\Delta H_m$  – так называемые кристаллоподвижные частицы. Их доля находится через распределение Больцмана по непреодолению названного барьера. При этом выявилась необходимость учета надкластерных образований – ассоциатов элементарных кластеров, что в итоге позволило найти достаточно универсальное выражение для температурной зависимости вязкости [2]

$$\eta = \eta_r (T_r / T)^a,$$

где  $\eta_r$ ,  $T_r$  – реперные координаты вязкости и температуры,  $a$  – степень ассоциации кластеров, которая в результате обработки экспериментальных данных оказалась

способной варьировать от единицы до сотен и тысяч в зависимости от природы расплава, в том числе в гетерогенной области (ниже ликвидуса).

В свою очередь, как прямая обработка данных, так и сглаженных по предложенной зависимости приводит к получению в соответствии с уравнением Френкеля значений энергии активации вязкого течения порядка сотен и тысяч кДж/моль. Эти значения намного превышают энергию самой сильной ковалентной связи и могут рассматриваться только как отнесенные к молю ассоциатов. Знание степени ассоциации  $a$  после обработки экспериментальных данных позволяет делением энергии активации на эту степень определить истинную энергию активации вязкого течения

$$E_{\text{кл}} = U / \bar{a},$$

которая оказалась для самых различных расплавов равной в среднем 12-14 кДж/моль, т.е. на уровне энергии ван-дер-ваальсовского притяжения, которая только и преодолевается при течении расплава. Тем самым подтверждается надкластерная природа виртуальной твердой фазы в жидкости и открывается возможность количественного анализа ассоциатов.

1. Малышев В.П., Бектурганов Н.С., Турдукожаева А.М., Сулейменов Т. Основные понятия и зависимости в концепции хаотизированных частиц // Вестник инженерной академии. – 2009. – № 1. – С. 71-85.
2. Малышев В.П., Толымбеков М.Ж., Турдукожаева А.М., Кажикенова А.Ш., Акуов А.М. Применение обобщенной полуэмпирической модели вязкости расплавов на основе концепции хаотизированных частиц для шлаковых систем // Расплавы. – 2010. – № 1. – С. 76-84.

## ОЦЕНКА ОБЩЕГО ЧИСЛА И ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ КЛАСТЕРОВ ВИРТУАЛЬНОЙ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ В ЖИДКОСТИ

*Турдукожаева А.М., Малышев В.П.*

Химико-металлургический институт, Республика Казахстан,  
100009, г. Караганда, ул. Ермакова, 63. E-mail: [vpmamn@nursat.kz](mailto:vpmamn@nursat.kz)

Равновесное существование динамически неустойчивых (виртуальных) зародышей твердой фазы в жидкости определяет начальные условия процессов кристаллизации. Вообще же статистическое присутствие подобных кластеров делает возможным рассмотрение их как виртуальной твердой фазы в жидкости с соответствующей границей раздела и числом носителей.

На основе ранее предложенной авторами концепции хаотизированных частиц [1], объединяющей твердое, жидкое и газообразное состояния по виртуальному присутствию в них трех различных по энергии теплового движения частиц – кристаллоподвижных, жидкоподвижных и пароподвижных, с помощью распределения Больцмана найдены общая доля  $P_{crm}$  и распределение  $n$ -частичных кластеров  $P_{crm,n}$  из кристаллоподвижных частиц (не способных преодолеть барьер плавления  $\Delta H_m$ ) [2]

$$P_{crm} = 1 - \exp[-\Delta H_m / (RT)],$$

$$P_{crm,n} = P_{crm}^n (1 - P_{crm}).$$

В расчете на моль вещества общее количество  $n$ -частичных кластеров составит ( $N_A$  – число Авогадро)

$$N_{k,n} = N_A P_{crm,n} / n,$$

а их полная сумма (начиная с двухчастичных кластеров) –



$$N_{\Sigma,k} = N_A \sum_{n=2}^{\infty} N_{k,n} = N_A (1 - P_{crm}) \sum_{n=2}^{\infty} P_{crm}^n / n.$$

В предположении округлости формы кластеров из частиц радиусом  $r$  площадь поверхности одного  $n$ -частичного кластера выразится как

$$F_{k,n} = 4\pi r^2 (6n/\pi)^{2/3}, \text{ м}^2,$$

а всех  $n$ -частичных кластеров – как  $F_{\Sigma,k,n} = F_{k,n} \cdot N_{k,n}$ . Тогда общая площадь кластеров примет вид

$$F_{\Sigma,k} = 4\pi r^2 N_A (1 - P_{crm}) (6/\pi)^{2/3} \sum_{n=2}^{\infty} P_{crm}^n / n^{1/3}, \text{ м}^2/\text{моль}.$$

Расчеты показывают, что эта площадь составляет порядка  $10^4$ - $10^5$  м<sup>2</sup>/моль, а число кластеров  $\sim 10^{22}$  кластер/моль. Выявлен для некоторых веществ экстремальный характер зависимостей  $N_{\Sigma,k}$  и  $F_{\Sigma,k}$  от температуры.

1. Малышев В.П., Бектурганов Н.С., Турдукожаева А.М., Сулейменов Т. Основные понятия и зависимости в концепции хаотизированных частиц // Вестник инженерной академии. – 2009. – № 1. – С. 71-85.
2. Малышев В.П., Турдукожаева А.М. Равновесная самоорганизация наноразмерных кластеров твердой фазы в жидкости // Энциклопедия инженера-химика. – 2009. – № 4: – С. 2-8; № 5: – С. 2-6; № 6: – С. 5-11.

## КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И КАРБОНАНОТРУБОК

*Усенко А.А.<sup>1</sup>, Корсканов В.В.<sup>1</sup>, Карпова И.Л.<sup>1</sup>, Титов Г.В.<sup>1</sup>,  
Динжос Р.В.<sup>2</sup>, Шевченко Ю.В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,  
02160, Харьковское шоссе 48, Киев, Украина, E-mail: ihvs@ukrpack.net

<sup>2</sup>Николаевский Госуниверситет им. Сухомлинского, 54030,  
Никольская 24, Николаев, Украина

Полимерные наноккомпозиты (ПНК) на основе полипропилена (ПП) и карбонанотрубок (КНТ) были получены путем совмещения дисперсии карбонанотрубок в ксилоле с раствором полимера в ксилоле при температуре кипения растворителя (417К). Далее смесь обрабатывали ультразвуком на протяжении 60 минут. Образцы ПНК формировали на тефлоновой подложке, и высушивали до постоянного веса. Массовое содержание КНТ в ПНК составляло 0, 0.5, 1, 2, 5, 10 и 20%.

Кинетику неизотермической кристаллизации при скоростях охлаждения 1, 2, 5, 10 и 20 К/мин. изучали с помощью модифицированного дифференциального сканирующего калориметра Perkin Elmer DSC 2, с использованием пакета прикладных программ фирмы IFA GmbH.

Показано, что частицы КНТ являются активными нуклеационными центрами для кристаллизации ПП. Эффект нуклеации усиливается с увеличением содержания КНТ в ПНК.

Экспериментальные данные обрабатывали в рамках стандартного уравнения Колмогорова – Аврами.

Обнаружено, что увеличение скорости охлаждения приводит к изменению механизма кристаллизации ПНК, что проявляется в изменении показателя  $n$ . При содержании КНТ превышающем порог перколяции наблюдается замедление процесса

кристаллизации в следствие стерических ограничений образованию регулярных складок на поверхности кристаллов..

Оптимальные условия для кристаллизации и скорость преобразования достигаются при массовом содержании КНТ в ПНК 1%.

Анализ экспериментальных результатов показал, что формирование ПНК протекает по механизму роста кристаллитов ПП, который сопровождается вытеснением частичек КНТ на их периферию. Эти выводы подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа и теплофизическими исследованиями плавления данных ПНК.

## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА НА САМООРГАНИЗАЦИЮ СТРУКТУРЫ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ RbCl–H<sub>2</sub>O

Федотова М.В.<sup>1</sup>, Гаврилова Е.Л.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,  
Россия, Иваново, ул. Академическая, 1

<sup>2</sup>ГОУВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Россия, Иваново, пр. Энгельса, 7, [mvf@isuct.ru](mailto:mvf@isuct.ru)

Известно, что особенности самоорганизации структуры водно-электролитных систем во многом определяют физико-химические свойства различных химических и биологических систем, а также протекание ряда природных и технологических процессов. Вместе с тем, несмотря на огромное количество экспериментальных и теоретических структурных исследований, до сих пор молекулярный механизм, управляющий этими процессами, остается предметом многочисленных обсуждений. В частности, это относится к водным растворам солей рубидия, структурные параметры которых мало описаны в литературе. Для этих систем проблема получения и интерпретации структурных данных связана как с неустойчивостью комплексов, формируемых ионом Rb<sup>+</sup>, так и с экспериментальными трудностями, такими как сильная флуоресценция иона рубидия, возникающая при облучении образца рентгеновским излучением с наиболее часто используемыми длинами волн [1].

В докладе представлены результаты теоретического исследования влияния концентрации (2–6 М) на самоорганизацию структуры бинарной системы RbCl–H<sub>2</sub>O в стандартных условиях (298 К, 0.1 МПа). Структурные характеристики систем получены методом интегральных уравнений в атом-атомном (RISM)-приближении и методом молекулярной динамики. На основании полученных данных определена концентрационная граница существования тетраэдрической структуры воды в растворах (4 М) и установлены концентрационные закономерности структурообразования системы RbCl–H<sub>2</sub>O. Показано, что с ростом концентрации от 2 М до 6 М наблюдается координационная дегидратация ионов, которая сопровождается усилением ионной ассоциации. Так, при концентрировании системы число молекул воды в ближнем окружении катиона уменьшается на 23.2%, а в ближнем окружении аниона – на 21.8%. При этом в растворах всех концентраций велика вероятность образования контактных ионных пар, доля которых возрастает с увеличением содержания электролита в 2.6 раза. Вместе с тем, другой тип ассоциатов – гидраторазделенных ионных пар – в более разбавленных растворах (2 М, 3 М, 4 М) не обнаружен. Однако, как показали результаты расчетов, они начинают формироваться при высоких концентрациях соли (5 М и 6 М). Наблюдаемые структурные изменения свидетельствуют о быстрой эволюции ионной подсистемы раствора, в соответствии с

которой структура растворов с высокой концентрацией ( $> 4$  М) будет определяться остаточными фрагментами гидратных сфер или перекрывающимися гидратными сферами ионов и ассоциатами различного вида.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-03-97507-р-центр-а).

1. Ohtaki H., Radnai T. // Chem. Rev. 1993. V. 93. N 3. P. 1157-1204.

## **ИЗУЧЕНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ПОДСИСТЕМЫ ВОДЫ В ЕЕ БОГАТОЙ ФАЗЕ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ ВОДА-скСО<sub>2</sub>-КСl В УСЛОВИЯХ ИЗОБАРИЧЕСКОГО НАГРЕВА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

*Опарин Р.Д., Федотова М.В.*

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,

Россия, Иваново, ул. Академическая, 1

[r.oparin@mail.ru](mailto:r.oparin@mail.ru), [mvf@isuct.ru](mailto:mvf@isuct.ru)

Флюидные тройные системы типа вода-скСО<sub>2</sub>-соль представляют значительный интерес с геохимической точки зрения как модельные системы, содержащие наиболее распространенные компоненты природных флюидов. Они также находят широкое применение в сверхкритических технологиях экстракции, фракционирования или переработки опасных химических отходов. Для понимания и расшифровки природных процессов и развития современных технологий требуются фундаментальные исследования физико-химического поведения флюидных систем в широких интервалах концентраций, температур и давлений.

В докладе представлены результаты ИК-спектроскопического исследования системы вода-скСО<sub>2</sub>-КСl (богатая фаза воды) в диапазоне температур  $T=313-633$  К ( $p=25$  МПа) для широкого интервала концентраций соли. На основе анализа полученных спектральных характеристик было изучено влияние концентрации электролита и температуры на самоорганизацию локальной структуры подсистемы воды в ее богатой фазе. Установлено, что при  $T=313$  К парциальная плотность подсистемы воды уменьшается при переходе от однокомпонентной системы (вода) к бинарной (вода-скСО<sub>2</sub>) и далее, к тройной (вода-скСО<sub>2</sub>-КСl) с увеличивающейся концентрацией соли. Значительное понижение парциальной плотности подсистемы воды наблюдается также с ростом температуры, что вызвано уменьшением плотности ее богатой фазы в исследованных системах. Однако, обнаружено, что добавление соли замедляет этот процесс. Это связано с увеличением числа взаимодействий между молекулами воды и гидратированными ионами, и, как следствие, с сокращением числа молекул объемной воды. Таким образом, увеличение содержания электролита в системе препятствует переходу молекул воды в богатую фазу СО<sub>2</sub> и, напротив, молекул СО<sub>2</sub> в богатую фазу воды (эффект высаливания). Установлено, что при низких температурах увеличение содержания электролита в системе приводит к увеличению доли водородно-связанных  $n$ -меров воды низкого порядка за счет уменьшения доли  $n$ -меров высокого порядка. Это объясняется тем, что рост концентрации соли приводит к уменьшению количества молекул объемной воды и увеличению числа молекул воды в ближнем окружении ионов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-03-97507-р-центр-а).

## САМООРГАНИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ ВОДНОГО РАСТВОРА ХЛОРИДА ЛИТИЯ В ОКОЛО- И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ПО ДАННЫМ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

*Кручинин С.Е., Федотова М.В., Фролов А.И.*

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,  
Россия, Иваново, ул. Академическая, 1,  
[mvf@isuct.ru](mailto:mvf@isuct.ru)

Флюидные системы на основе воды широко распространены в природе и активно используются в различных сверхкритических технологиях, отвечающих требованиям «зеленой химии». Для расшифровки природных процессов и развития современных технологий необходимы фундаментальные исследования свойств флюидов для установления механизма их структурной самоорганизации в широких интервалах температур и давлений. Однако на сегодняшний день нет единого мнения о том, как ведут себя ионы в около- и сверхкритической воде. Многочисленные обсуждения вызывают особенности ионной гидратации. Мало известно об ионной ассоциации и кластерообразовании в около- и сверхкритических условиях, с проявлениями которых обычно сталкиваются в технологических процессах.

В докладе представлены результаты компьютерного моделирования методом молекулярной динамики особенностей самоорганизации структуры 0.24 *m* водного раствора LiCl в околокритических условиях (573 К) с различной плотностью (1 г/см<sup>3</sup> и 0.74 г/см<sup>3</sup>) и сверхкритических условиях (1073 К, 0.74 г/см<sup>3</sup>). Моделирование было выполнено в пакете GROMACS 3.3.3 в NVT ансамбле с периодическими граничными условиями и шагом по времени 1 фс. Кубическая ячейка содержала 10 ионов Li<sup>+</sup>, 10 ионов Cl<sup>-</sup> и 2300 молекул воды. Время выхода системы на равновесие составляло 100 пс, а время основного моделирования – 5 нс. Для воды была использована SPC/E модель. Параметры потенциала взаимодействий ион-вода были взяты из набора OPLS. Для учета электростатических взаимодействий использовалось суммирование по Эвальду с применением быстрого Фурье-преобразования.

Согласно результатам моделирования, при переходе раствора из стандартных условий (298 К, 0.1 МПа, 1 г/см<sup>3</sup>) в около- и далее, в сверхкритические условия наблюдается значительное уменьшение числа Н-связей между молекулами воды ( $\Delta n_{\text{OH}} = -30\%$ ), а также термическая дегидратация катиона ( $\Delta n_{\text{LiO}} = -21.4\%$ ) и аниона ( $\Delta n_{\text{ClH}} = -44\%$ ). Одновременно происходит увеличение числа молекул свободной воды и усиление ионной ассоциации. Например, число контактных ионных пар при изменении температуры от стандартной до сверхкритической увеличивается в 2.27 раза. Полученные данные показывают наличие в около- и сверхкритических условиях ионных кластеров с топологией, зависящей от плотности флюида. Так, при  $T=573$  К и  $\rho=1$  г/см<sup>3</sup> в растворе обнаружен ионный кластер со стехиометрией Li<sub>3</sub>Cl<sup>+</sup>, который при уменьшении плотности до 0.74 г/см<sup>3</sup> трансформируется в кластер меньшей размерности Li<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>. Последний сохраняется и при дальнейшем увеличении температуры до 1073 К. Установлено, что в сверхкритических условиях все ионы образуют либо ионные пары, либо входят в состав кластера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-03-97507-р-центр-а).

## КОЭФФИЦИЕНТ АККОМОДАЦИИ КАК ПАРАМЕТР, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ ЗНАЧИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ФЛУКТУАЦИЙ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ ПЕРВОГО РОДА

*Черевко А.Г.<sup>1</sup>, Ильин Е.М.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Сибирский государственный университет телекоммуникаций и информатики,  
Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Управление перспективных межвидовых исследований и специальных проектов,  
Москва, Россия  
[cherevko@mail.ru](mailto:cherevko@mail.ru)

Показано, что при фазовом переходе пар – жидкость термодинамические температурные флуктуации критических кластеров, связанные с тепловым излучением (ТФ), могут быть значимыми для процесса нуклеации только в определенном диапазоне температур. Этот диапазон определяется не только теплофизическими характеристиками жидкой фазы, но и таким кинетическим параметром, как коэффициент аккомодации. При анализе ТФ принято, что распределение их амплитуд является нормальным [1]. В отличие от известных авторов работ, например [2, 3], учтено время корреляции  $\tau$  ТФ. Значимость ТФ определяется одновременным выполнением двух критериев: 1) среднеквадратическое значение ТФ превышает переохлаждение ( $\delta T \geq \Delta T$ ), 2) время корреляции превосходит время эффективного столкновения молекул пара с кластером  $\tau \geq \tau_c / \gamma$ , здесь  $\tau_c$  – среднее время столкновения молекул пара с критическим кластером,  $\gamma$  – коэффициент аккомодации. ТФ не играют роли, несмотря на размер критического кластера, т.е. при любых переохлаждениях (пересыщениях), если энергетические потоки, переносимые к кластеру излучением  $J_r$  и молекулами  $J_m$ , удовлетворяют соотношению,  $J_r / J_m > g$ , где  $g$  – размер кластера индифферентного к температурным флуктуациям [4, 5] (рисунок а).

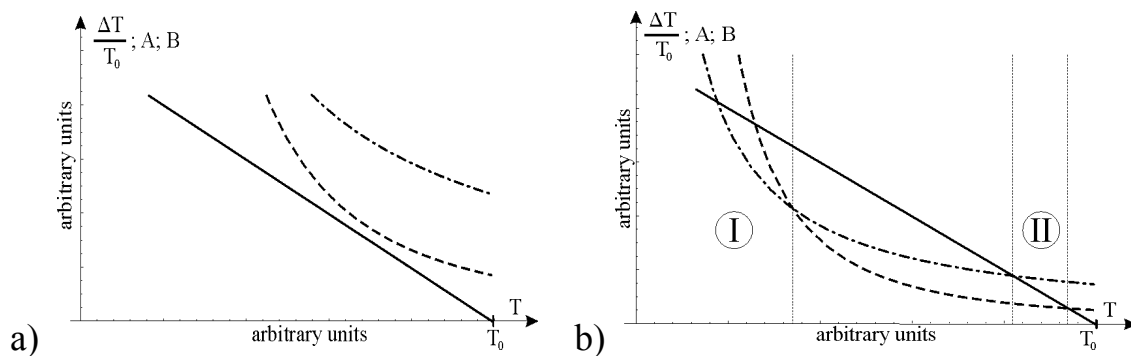


Рисунок. Влияние коэффициента аккомодации на диапазон чувствительности системы к ТФ. ТФ значимы – II: сплошная прямая,  $\Delta T / T_0$ , находится между штрихпунктирной кривой В, и штриховой кривой А)  $\gamma_a > \gamma_b$ .

1. R. McGraw, R.A. LaViolette. *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**, 8983-8993.
2. F.M. Kuni, A.P. Grinin, A.K. Shchekin. *Physica A*, 1998, **252**, 67-84.
3. E. N. Rybin. *Colloid Journal*, 2003, **65**, 230-236.
4. A.G. Cherevko. *High Temperature*, 2007, **45**, 575-577.
5. A.G. Cherevko. *Colloid Journal*, 2009, **71**, 869-876.

## ПОЛУЧЕНИЕ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИЗОТИОЦИАНОАТОХРОМАТНЫХ(III) КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНА(III) И ИНДИЯ(III)

*Черкасова Е.В., Горюнова И.П.*

Кузбасский государственный технический университет, Кемерово, Россия

[ctg.htnv@kuzstu.ru](mailto:ctg.htnv@kuzstu.ru)

Двойные комплексные соединения (ДКС) являются перспективными прекурсорами для получения функциональных материалов и нанокompозитов. Монокристаллы ДКС составов  $[\text{La}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$  (I) и  $[\text{In}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$  (II) получены при медленном испарении на воздухе смесей разбавленных водных растворов исходных веществ.

Ионный комплекс I (рис.) образует кристаллы триклинной сингонии, пр.гр. P1;  $a=14,2763(8)$ ,  $b=14,6431(8)$ ,  $c=17,0529(7)$  Å,  $\alpha=92,4(0)^\circ$ ,  $\beta=91,06(0)^\circ$ ,  $\gamma=108,68(0)^\circ$ ,  $V=3372,28(24)$  Å<sup>3</sup>,  $z=2$ ,  $\rho_{\text{выч.}}=1,423$  г/см<sup>3</sup>.

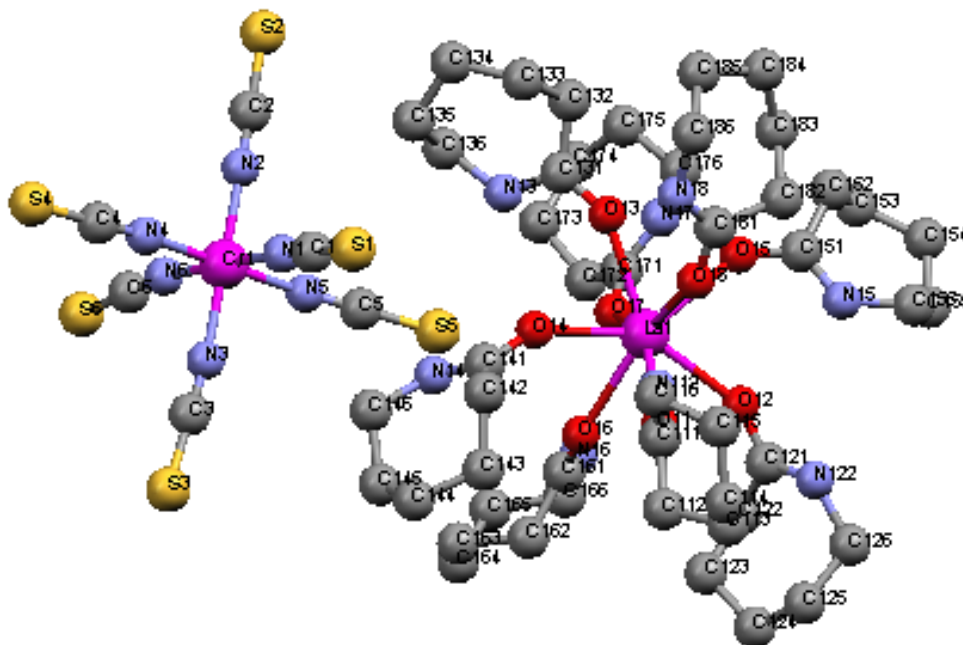


Рис. Фрагмент структуры комплекса I.

Анион  $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$  имеет типичное строение с октаэдрической координацией атома хрома. Связь «жесткой» кислоты  $\text{Cr}^{3+}$  с роданидной группой осуществляется через «жесткий» атом азота. Координационный полиэдр иона лантана(III) представляет собой искаженную квадратную антипризму, в которой лантан находится в окружении восьми атомов кислорода полностью упорядоченных  $\epsilon$ -капролактамовых лигандов.

Кристаллы комплекса II триклинной сингонии, пр.гр. P1;  $a=8,172(3)$ ,  $b=14,549(5)$ ,  $c=14,748(5)$  Å,  $\alpha=116(3)^\circ$ ,  $\beta=103,16(3)^\circ$ ,  $\gamma=97,25(4)^\circ$ ,  $V=1472,2(9)$  Å<sup>3</sup>,  $z=1$ ,  $\rho_{\text{выч.}}=1,600$  г/см<sup>3</sup>. Структура ионная, центральные атомы хрома и индия имеют искаженное октаэдрическое окружение. В катионе атом индия окружен атомами кислорода диметилсульфоксида и молекул воды. Две из четырех органических молекул разупорядочены. В анионе экваториальные плоскости атома хрома образованы атомами азота изотиоцианатных групп, аксиальные плоскости - атомами азота аминогрупп.

## ПРОЗРАЧНЫЕ КОМПАКТЫ НА ОСНОВЕ ФТОРИДОВ ЦЗЭ И РЗЭ

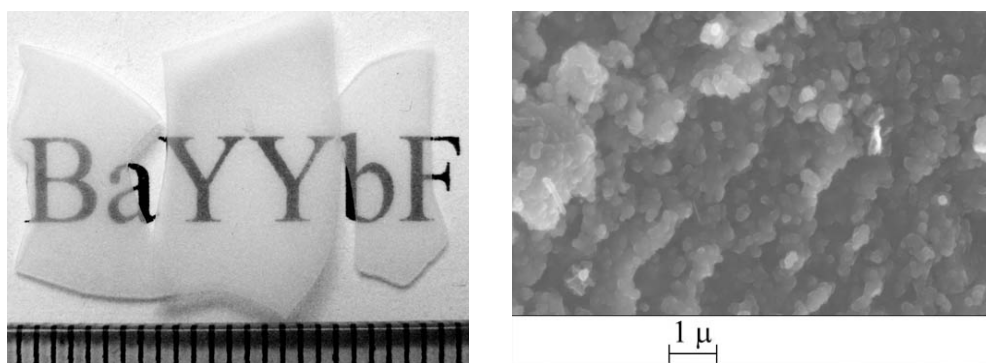
Воронов В.В., Ермаков Р.П., Кузнецов С.В., Маякова М.Н.,  
Осико В.В., Федоров П.П., Чернова Е.В.  
Институт общей физики им.А.М.Прохорова РАН, г.Москва

Синтезированы и охарактеризованы прозрачные компакты фторидов ЦЗЭ и РЗЭ с номинальным составом  $Ba_4R_3F_{17} \cdot nH_2O$  ( $R = La-Yb$ ;  $n \approx 3$ ) [1]. Прозрачные компакты были получены методом соосаждения из нитратных растворов. Процесс синтеза включал в себя приготовление растворов нитратов бария и РЗЭ из нитратов или соответствующих оксидов с задаваемым соотношением Ba:R и последующее по капельное добавление нитратного раствора во фторсодержащий раствор. В результате смешивания получали взвесь, которую отстаивали, декантировали и нейтрализовывали водным раствором аммиака, а затем промывали дистиллированной водой и сушили при температуре менее  $100^\circ C$ .

Высушенные осадки прозрачны как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота. Синтезируемые фазы кристаллизуются в кубической гранцентрированной решетке типа флюорита, хотя по литературным данным для безводных фаз устойчивой является гексагональная ромбоэдрическая решетка. Анализ данных термогравиметрии для образцов  $Ba_4R_3F_{17} \cdot nH_2O$  ( $R=Y, Yb$ ) дал  $n = 2.5$  и  $n = 3.2$ , соответственно. Основная потеря веса заканчивается при нагреве до  $200^\circ C$ . Несмотря на существенное содержание воды, компакты не трескались и не теряли прозрачности при погружении в жидкий азот. Природа воды, не кристаллизующейся при  $77 K$ , дополнительно исследуется.

Согласно данным сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии и анализа уширения линий на рентгенограммах, образцы обладают иерархической структурой: первичные наночастицы размером 30-40 нм объединяются в агломераты с характерным размером около 150-200 нм, которые самоупаковываются в параллельные слои толщиной порядка 500 нм.

Анализ спектров пропускания образцов, подвергнутых дополнительной сушке в вакууме, свидетельствует об увеличении пропускания при температуре сушки  $90^\circ C$  и о резком уменьшении пропускания при температуре сушки  $180^\circ C$ . Хранение образцов на воздухе на протяжении 4 месяцев не изменяет их прозрачность и приводит к появлению дополнительных пиков поглощения на длине волны около 1400 нм.



1. С.В. Кузнецов, П.П. Федоров, В.В. Воронов, К.С. Самарина, Р.П. Ермаков, В.В. Осико. *Журнал неорганической химии*, 2010, 55(4), 536-545.

## ИНТЕНСИФИКАЦИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ УДАЛЕНИЯ ИОНОВ ЖЕСТКОСТИ И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДЫ

Мясников С.К., Чирякова А.П.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Москва, 119991, Ленинский просп., 31;

E-mail: [msk@igic.ras.ru](mailto:msk@igic.ras.ru)

Развитие промышленности вызывает рост водопотребления и водоотведения. В связи с этим все более актуальными становятся проблемы очистки воды от ионов жесткости и тяжелых металлов. Наиболее распространенные методы очистки воды основаны на обработке её реагентами, образующими с соответствующими металлами малорастворимые соединения.

В настоящей работе исследовали влияние температуры и пересыщения на индукционный период при гомогенном и гетерогенном зарождении кристаллов карбоната кальция из пересыщенных растворов. Кинетику снятия пересыщения и образования новой фазы отслеживали по изменению рН. Экспериментальные данные были использованы для расчета значений поверхностной энергии  $\sigma$  (межфазного натяжения) и энергии активации  $E$  для нуклеации. Полученная для гомогенной кристаллизации величина  $\sigma = 84$  мДж/м<sup>2</sup> согласуется с имеющимися в литературе данными для кристаллизации карбоната кальция в форме кальцита. Значения  $E$  для гомогенной нуклеации и гетерогенной кристаллизации на частицах необработанного и облученного силиката кальция, составили соответственно 142.3; 95.7 и 63.2 кДж/моль. Экспериментально показано, что ультразвуковое воздействие на затравочные частицы не только увеличивает их удельную поверхность за счет механического измельчения, но и активирует эту поверхность, снижая энергетический барьер для нуклеации.

С помощью кондуктометрического метода была исследована кинетика нуклеации гидроксида магния. Эксперименты по влиянию пересыщения и температуры на индукционный период позволили оценить значения межфазного натяжения (143 и 53 мДж/м<sup>2</sup>) и энергии активации (75.5 и 34 кДж/моль) соответственно для гомогенной и гетерогенной кристаллизации на затравочных частицах гидроксида магния.

Опыты по умягчению жесткой природной воды с использованием активированных ультразвуком частиц показали, что суммарная концентрация ионов кальция и магния в образцах, полученных из артезианской скважины, снижается с 150-200 мг/л до 20-30 мг/л.

Процесс гетерогенной кристаллизации можно использовать для очистки воды от ионов тяжелых металлов. Исследована кинетика удаления ионов меди и никеля из воды с применением ионометрического и титриметрического анализа. Показано, что при использовании затравочных частиц карбоната меди концентрация ионов меди снижается с 10 до < 1 мг/л (ниже ПДК) уже на первой минуте. Исследование кристаллизации гидроксида никеля показало, что при использовании в качестве затравки облученных частиц силиката никеля концентрация ионов никеля падает с 20 до 3 мг/л за 15 мин.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 09-03-00842.



## ТЕПЛОВАЯ ГРАДИЕНТНАЯ КАТАСТРОФА И ЭНТРОПИЙНЫЕ СВОЙСТВА ФРОНТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ПЕРЕОХЛАЖДЕННОМ РАСПЛАВЕ

Шабловский О.Н.

Гомельский государственный технический университет,  
Беларусь, 246746, г. Гомель, проспект Октября, 48  
E-mail: shabl@gstu.by

Проблема макроскопического роста из первичной жидкости (расплав, раствор) требует исследования морфологической устойчивости и тепломассопереноса на фазовой границе кристаллизации (ФГК). В докладе представлены результаты исследования задачи об изменении формы линии / поверхности роста кристалла из однокомпонентного переохлажденного расплава. По мере увеличения переохлаждения расплава усиливается роль локально – неравновесного теплопереноса, поэтому применяем релаксационную модель Максвелла. ФГК моделируем поверхностью сильного разрыва, на которой выполнены условия динамической совместности – следствия интегральных законов сохранения. Сформулируем основные результаты. Дана интерпретация тепловой градиентной катастрофы как предвестника появления боковой ветви дендрита. Указаны три основных типа катастроф, которые соответствуют вырожденным состояниям на линии / поверхности роста: «звуковая» точка; точка остановки ФГК; неограниченная скорость изменения нормального теплового потока. Дано аналитическое описание эволюционных свойств фазовых границ: двумерный и трехмерный случаи; стационарная и нестационарная формы; полубесконечный и конечный размеры. Изучены условия появления на ФГК острой кромки и линии излома образующей, из которых в последующем развиваются боковые ветви дендрита. Установлены закономерности производства энтропии  $\sigma$  в зависимости от основных параметров процесса. Выполнен анализ экстремального характера скорости эволюции локально – неравновесной системы «переохлажденный расплав - кристалл» к ее локально – равновесному состоянию.

Принципиальное значение имеет относительная величина производства энтропии  $\delta\sigma$ . Процедура построения  $\delta\sigma$  – нетривиальная задача, требующая в каждом отдельном случае учета важных особенностей поведения ФГК. В качестве примера отметим здесь появление точки перегиба в окрестности вершины дендрита, который в начальном состоянии имеет: а) носик, вытянутый в направлении роста; б) расщепление вершины (носик втянут внутрь). В этих процессах тип экстремума  $\delta\sigma$  определяется многовариантным образом и зависит прежде всего от величины параметра неравновесности  $\Gamma \sim \gamma|N|K$ , где  $\gamma$  – время релаксации теплового потока,  $N$  – скорость роста,  $K$  – средняя кривизна фронта затвердевания. В случае колебаний вершины квазиплоской ФГК около своей оси симметрии наблюдается цикличность появления двух типов экстремума,  $(\delta\sigma)_{\min}$  и  $(\delta\sigma)_{\max}$ . Обнаружены асимметричные свойства поведения  $\delta\sigma$  и другие важные закономерности. Представлены примеры качественного и количественного описания рассмотренных явлений. Данная работа является продолжением исследований [1,2].

1. Шабловский О.Н. // Прикладная физика. 2007, №3, С.29–37.
2. Шабловский О.Н. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2008. №11, С.106–112.

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СМЕСЕЙ В СИСТЕМЕ БЕНЗОЛ – ДИФЕНИЛ

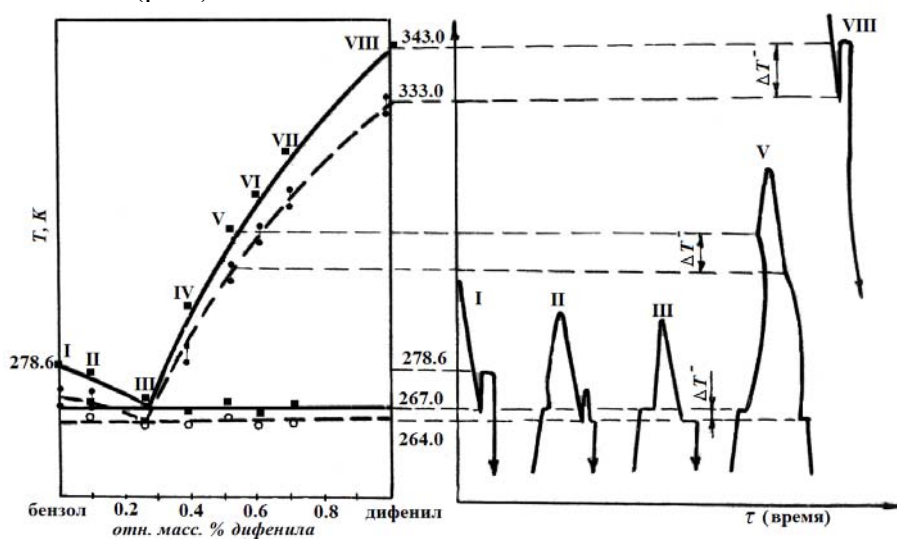
Александров В.Д., Щебетовская Н.В.

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры  
ул. Державина, 2, г. Макеевка, Донецкая обл., Украина, 86123[schebnat@mail.ru](mailto:schebnat@mail.ru)

Методом циклического термического анализа исследованы процессы плавления и кристаллизации образцов в системе бензол (1 - x) – дифенил (x – вес. доли), где x = 0.00 (I); 0.10 (II); 0.27 (III); 0.40 (IV); 0.50 (V); 0.60 (VI); 0.70 (VII), 1.00 (VIII).

Испытывали по 5 образцов каждого состава массой 0.7 г. На каждом образце записывали до 10 термоциклов нагревания и охлаждения в непрерывном режиме. Скорость охлаждения составляла 0.08 – 0.10 К/с. На бензоле и дифениле подробно изучено влияние перегрева жидкой фазы относительно температуры плавления и установлены условия изменения характера кристаллизации квазиравновесного (КРК) без переохлаждения к неравновесно – взрывному (НКРК) с переохлаждением, в зависимости от величины перегрева жидкой фазы относительно температуры плавления. Установлена зависимость переохлаждений  $\Delta T^-$  от перегрева  $\Delta T^+$  как для чистых компонентов, так и их смесей.

На основании экспериментальных данных построена диаграмма состояния бензол – дифенил, которая практически совпала с литературной, с нанесением минимальных температур  $T_{\min}$  начала кристаллизации. Тем самым, определена метастабильная область переохлаждений смесей при нормальных условиях кристаллизации (рис.).



Учитывая результаты экспериментальных исследований, проведенных нами ранее на системах бензол – нафталин, дифенил – нафталин, в работе представлена тройная диаграмма состояния бензол – дифенил – нафталин в развернутом и собранном виде. На концентрационном треугольнике тройной системы бензол – дифенил – нафталин приведены проекции изотерм, а также вычислен ориентировочный весовой состав тройной эвтектики.

Результаты трактуются с точки зрения структурных особенностей молекул бензола, дифенила и их смесей в твердой и жидкой фазах.

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ДВУХ- И ТРЕХМЕРНЫХ МЕЗОФАЗ В НОВЫХ ТЕРМОТРОПНЫХ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ СИСТЕМАХ

*Щербина М.А., Бакиров А.В., Чвалун С.Н.*

Институт синтетических полимерных материалов РАН  
имени Н.С. Ениколопова, Москва, Россия. 117393. ул. Профсоюзная, д.70.  
e-mail: maxim.shcherbina@physics.org

Исследование общих закономерностей процессов самосборки и самоорганизации, основанных на молекулярном распознавании эндо– и экзорецепторов и спонтанном образовании функциональных надмолекулярных структур вследствие слабых нековалентных взаимодействий (ван-дер-ваальсовы и электростатические силы, водородные связи и т.п.), является одной из важнейших проблем современной науки о полимерах. Для разработки методов дизайна и направленного синтеза самоорганизующихся систем необходимо систематическое исследование структуры и свойств модельных групп и классов соединений, различающихся химическим строением мезогенных группировок, изучение влияния различных факторов (структура полимерной цепи, фторофобный эффект, длина и количество алкильных окончаний) на процессы самосборки в веществе. Нами проведен сравнительный анализ фазового поведения дендронов нескольких поколений на основе галловой кислоты с различной длиной и строением алкильных окончаний, полимеров, к которым такие дендроны присоединены, а также дендронов с на основе бензолсульфоновой кислоты с симметричным и несимметричным присоединением иона.

Обнаружено многообразие фаз, образованных такими соединениями: двумерные - упорядоченная и неупорядоченная гексагональная, моноклинная; трехмерные - кубические  $Pm\bar{3}n$ ,  $Im\bar{3}m$ , бикотинюальная  $Ia\bar{3}d$ , тетрагональная. Такое многообразие, однако, подчиняется нескольким достаточно простым правилам. Для секторообразных монодендронов характерна упорядоченная колончатая фаза, которая при увеличении температуры переходит в неупорядоченную колончатую в кооперативном процессе, включающем последовательное “плавление” алифатических окончаний и мезогенных групп. Увеличение жесткости цилиндров колончатой фазы, например, за счет фторофобного эффекта (дендроны с частично фторированными окончаниями) приводит к термотропному переходу в трехмерную кубическую решетку за счет взаимной организации флуктуаций диаметра колонн. Конусообразные дендроны формируют сферические мицеллы, которые организуют обычно кубические фазы различной симметрии. В зависимости от степени полимеризации, полимеры с такими дендронами в качестве боковых заместителей образуют либо сферические мицеллы (при СП меньше критической) с неупорядоченной конформацией основной цепи, либо цилиндры.

Изученные материалы можно использовать для создания ион-селективных мембран, чувствительных сенсоров и актуаторов, создания нанотемплатов, и т.д.

## ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА КИНЕТИКУ ВНЕДРЕНИЯ ВИСМУТА В МЕДНЫЙ ЭЛЕКТРОД

*Щербинина О.Н., Попова С.С.*

Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета, Россия, г. Энгельс, пл. Свободы 17  
e-mail: [tep@techn.sstu.ru](mailto:tep@techn.sstu.ru)

Магнитное поле - достаточно доступный и дешевый вид энергетического воздействия, используемый для получения материалов с заданными свойствами, что является одной из основных задач в области химии твердого тела. Однако механизм влияния данного вида воздействия на процессы кристаллизации остается не ясным и требует детального исследования. Имеющиеся в литературе гипотезы порой противоречат друг другу. Согласно [1], при действии постоянного магнитного поля имеет место стремление к однотипности структуры, что говорит о подавлении побочных процессов и преобладании, какого-то одного, преимущественного направления в образовании форм с более мелкой кристаллической структурой, которые более равномерно и упорядоченно распределяются по площади кристалла.

Цель наших исследований состояла в установлении взаимосвязи между фазовыми превращениями в пленочных матричных Cu-Vi электродах и диффузионно-кинетическими характеристиками сплавообразования при катодном внедрении Vi в медь, 99,99 мас.% Cu, из водных 0,007 и 0,014М растворов  $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3$  после обработки в магнитном поле, при потенциалах  $-0,3 \div -0,6$  В (шаг 0,05 В) и температуре  $20^\circ\text{C}$ . Время каждого опыта составляло 45 минут. Растворы готовили из перекристаллизованного реактива. Потенциал измеряли относительно стандартного хлорсеребряного электрода сравнения. Площадь рабочей поверхности Cu электрода составляла  $2 \text{ см}^2$ . В работе использовали потенциостат П-5848 в комплекте с самопишущим потенциометром КСП-4. После обработки растворов  $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3$  в магнитном поле плотность тока катодного внедрения висмута на Cu электроде возрастает в несколько раз. При этом возрастает и время достижения состояния насыщения поверхности электрода восстанавливающимися атомами висмута (область минимума на  $i, t$  - кривых), когда в твердом растворе  $\text{Vi}(\text{Cu})$  начинается процесс образования интерметаллического соединения  $\text{Vi}_x\text{Cu}$ . На всех этапах процесса зависимость плотности тока от потенциала имеет периодический характер. Необычным оказался и ход бестоковых хронопотенциограмм. После размыкания цепи потенциал сохранял высокое значение и смещался в отрицательную сторону. Эффект усиливался по мере снижения концентрации раствора. Согласно представлениям о связи ориентационного эффекта молекул воды в адсорбированном слое с работой выхода электрона, после обработки раствора в магнитном поле происходит смещение поверхностного потенциала воды  $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$  в отрицательную сторону вследствие внедрения висмута в металл электрода. Известно, что максимальное значение  $\chi_{\text{H}_2\text{O}(\text{Me})}$  при потенциале нулевого заряда составляет 0,4 В (скачок потенциала, связанный с ориентацией адсорбированных диполей воды  $\Delta\chi = -\chi_{\text{H}_2\text{O}(\text{Me})}$  при  $\varepsilon = 0$ ). Рентгенофазовый и лазерный эмиссионный спектральный анализы определили присутствие в Cu-электроде помимо твердого раствора Vi, оксидов  $\alpha\text{-Vi}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Vi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_x\text{Vi}_2\text{O}_3$ .

1. Кузьмина Л.В., Федорова Н.М., Крашенинин В.И.// Физико – химические процессы в неорганических материалах: доклады 9- й Междунар. конференции / Кем. ГУ. – Кемерово: Кузбассвузиздат, 2004.- Т.1. –С. 293- 295.

## ИЗМЕНЕНИЯ АКТИВНОСТИ ZnO И ZnS В ПРОЦЕССЕ ХИМИЧЕСКОЙ ТРАНСПОРТНОЙ РЕАКЦИИ

*Тадевосян Л.Г., Григорян Г.Л.*

Ереванский государственный университет,  
0049 Ереван, Армения, Алека Манукяна 1,  
E-mail: lusinet@freenet.am.

Химические транспортные реакции некоторых кристаллических соединений, которые осуществляются с помощью паров  $H_2O_2$ , могут иметь широкое практическое применение. Эти новые реакции в отличие от существующих имеют определенные преимущества. Тот факт, что они протекают при низких температурах, в некоторых случаях начиная от комнатных, дает возможность использовать их для получения монокристаллических тонких пленок для модификации разных поверхностей.

Эксперименты проводились на стеклянной вакуумно-проточной установке. Проходя через реактор пары  $H_2O_2$  при данной скорости взаимодействуют с твердым веществом на поверхности, образуя промежуточное соединение (ПС), которое частично проходя в газовую фазу выходит из реактора. Кинетические закономерности изучены используя метод накопления продуктов.

Изучение кинетических закономерностей накопления ПС – транспортирующего вещества, в газовой фазе в реакции паров  $H_2O_2$  с твердым ZnO и ZnS показали, что выше 283 К наблюдается резкий спад скорости переноса вещества. А это может происходить в том случае, когда повышение температуры приводит к изменению состояния поверхности. В данной работе изучено состояние поверхности ZnO и ZnS под влиянием паров пероксида водорода и попытались находить тех условий, при которых изменение поверхности будет минимальным.

В качестве источника паров пероксида водорода и воды использовали 85% водный раствор  $H_2O_2$  марки “ос.ч.”, оксид и сульфид цинка 99.999% чистоты компании Aldrich использовали в виде таблеток. Процесс изучали в температурном интервале 273÷323 К, ( $H_2O_2:H_2O=1:3$ ) при парциальном давлении пероксида 7,5 Па ( $P_{общ}=30$  Па). Время прохождения смеси через реактор варьировали от  $1.2 \div 6 \cdot 10^{-2}$  с.

За изменением состояния поверхности образцов следили с помощью рентгенофазного анализа и электронным микроскопом до и после реакции. Для обоих образцов наблюдается изменение поверхности, но это более выразительно в случае ZnS.

Дифрактограмма образца ZnS подтверждает, что основные пики ZnS в ходе процесса не меняются, новые пики не появляются, только резко уменьшается их интенсивность. По видимому, под влиянием реакции, поверхностный слой ZnS переходит в аморфное состояние, из за чего понижается как интенсивности пиков дифрактограммы, так и скорость переноса вещества. Отметим, что при аналогичных условиях при протекании реакции поверхность ZnO существенно не меняется.

Таким образом, полученные данные показывают, что при низкотемпературных химических транспортных реакциях под воздействием паров пероксида водорода на поверхности образца образуются новые соединения, которые мешают транспорту основного вещества.

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМОСБОРКА ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ  
АМИДНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ *p*-ТРЕТ-БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ  
С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ**

*Юшкова Е.А., Стойков И.И., Антипин И.С., Коновалов А.И.*

Химический институт им. А.М.Бутлерова КГУ, Казань, РФ, ул. Кремлевская, 18,  
[melange2004@mail.ru](mailto:melange2004@mail.ru)

Создание программируемых супрамолекулярных систем, обладающих возможностью хранения на молекулярном уровне, чтения и обработки на супрамолекулярном уровне информации, записанной в виде пространственных (структурных) и временных (динамических) характеристик молекул и супермолекул, является одним из перспективных направлений современных исследований в супрамолекулярной химии. Как правило, подобные системы образуются в результате нековалентной самосборки функциональных строительных блоков, характеризующихся строго определенными размерами, формой и способностью к молекулярному распознаванию и самосборке.

В качестве молекулярной платформы для конструирования синтетических рецепторов в настоящее время широко используются *p*-трет-бутилтиакаликс[4]арены. Модификация *p*-трет-бутилтиакаликс[4]арена открывает возможность применения этих макроциклов для создания систем, способных к самоорганизации, то есть спонтанной генерации при заданных условиях полимолекулярных ассоциатов (супрамолекулярной архитектуры) из отдельных составных компонентов.

Была изучена способность тетразамещенных по нижнему ободу амидными фрагментами *p*-трет-бутилтиакаликс[4]аренов в трех конфигурациях - конус, частичный конус, 1,3-альтернат взаимодействовать с катионами щелочных металлов, *p*- ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) и *d*- ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ) элементов методами пикратной экстракции, динамического светорассеяния и атомно-силовой микроскопией.

Методом динамического светорассеяния установлено, что изученные *p*-трет-бутилтиакаликс[4]арены, содержащие амидные фрагменты, образуют ассоциаты с катионами серебра в органической фазе. Выявлено, что *p*-трет-бутилтиакаликс[4]арен, содержащий пирролидинные фрагменты, в конфигурации конус способен как к самоассоциации, так и к агрегации с катионами лития с образованием димеров ( $d = 1$  нм,  $MM = 2.4$  кДа). Методом атомно-силовой микроскопии было показано, что большинство наноразмерных ассоциатов *p*-трет-бутилтиакаликс[4]аренов с катионами металлов представляют плоские и круглые частицы.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (№ п1107 от 26 августа 2009 г.), Российского фонда фундаментальных исследований (09-03-00426-а) и программы грантов Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - докторов наук (МД-2747.2010.3).

## ПАРАМЕТРЫ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ПРИ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ НА ПРОЦЕССЫ СВС СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ

*Бусурин С.М., Бусурина М.Л.*

Учреждение Российской академии наук Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия,  
busurin@ism.ac.ru

Получение материалов с широким спектром свойств, а также разработка технологий и методик, позволяющих регулировать свойства конечного продукта, является актуальной и перспективной задачей. К настоящему времени метод *самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС)* хорошо освоен не только для получения таких классических СВС-материалов как карбиды и бориды металлов, интерметаллиды, но и для соединений сложных оксидов (ферритов, ниобатов, хромитов, марганитов и др.). Поскольку процесс синтеза оксидов химически очень сложный и включает несколько стадий, как последовательных, так и параллельных. То изменяя или исключая какую-либо стадию можно добиться формирования определенного того или иного продукта с тем или иным требуемым свойством. В данной работе на примере ферритов  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , а также титаната  $\text{SrTiO}_3$  изучается два варианта воздействия на систему СВС, одно из которых химическое, а другое физическое с целью модификации свойств конечных порошковых материалов. *Химическое воздействие* подразумевает введение новых химических компонентов (замещение, допирование) в исходную систему с целью либо изменить параметры процесса, либо состав конечного продукта. Под *физическим воздействием* предложено понимать воздействия в процессе синтеза полей физической природы: электрическое, магнитное, гравитационное, а также звуковых и электромагнитных волн. В работе показано, что во всех случаях при приложении электрического поля (ЭП) в процессе СВС наблюдалось изменение параметров (скорости и температуры) процесса на 15-20 % в сторону увеличения. Для конечного продукта системы  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  появлялись более крупные частицы до 10 мкм для образцов, синтезированных в ЭП, в отличие от небольших кристаллитов 3-5 мкм образцов, полученных в обычных условиях синтеза. Некоторые микроструктурные особенности наблюдались и в других системах. Синтез всех систем проходил с использованием перхлората натрия, который вводился как сверхстехиометрическая добавка для повышения экзотермичности системы, поскольку синтез оксидов основан на окислении металлического порошка. Регулируя соотношение между горючим (порошок железа, титана) и окислителем (перхлорат) для всех систем были подобраны оптимальные режимы синтеза для получения требуемого продукта. Некоторых изменений в морфологии удалось добиться, замещая ионы железа ионами марганца в феррите  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  и изменяя соотношение  $\text{Sr/Ti}$  в  $\text{SrTiO}_3$ . В результате наблюдалось изменение основных свойств и характеристик синтезированных материалов. Для ферритов, синтезированных в ЭП наблюдалось увеличение намагниченности насыщения и снижение коэрцитивной силы. Химическое воздействие для системы  $\text{SrTiO}_3$  привело к улучшению проводящих свойств, а для  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  магнитных свойств.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-181.2009.8

## ИЗУЧЕНИЕ ГОМОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ СЕРЫ В ПРОТОЧНОМ ТЕРМОКОНДЕНСАЦИОННОМ РЕАКТОРЕ

*Валиулин С.В., Карасев В.В., Онищук А.А., Комаровских А.Ю., Бакланов А.М.*  
Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия  
valiulin@kinetics.nsc.ru

Исследование механизма образования наночастиц серы представляет значительный интерес. Сера в виде ультрадисперсного порошка может быть перспективна при производстве полимеров, в сельском хозяйстве и медицине. Использование наночастиц лития и серы в конструкции аккумуляторов для портативных электроустройств может увеличить их ёмкость в 2 раза по сравнению со стандартными литий - ионными батареями.

Эффективность применения серы в виде ультрадисперсного порошка, во многом определяется методом его генерации. Обычно наночастицы серы получают путём химических реакций в растворе, при этом чистота финального продукта определяется чистотой растворителя и эффективностью отделения продукта от растворителя и побочных продуктов реакции. Термоконденсационный метод позволяет полностью избавиться от этих проблем.

В настоящей работе экспериментально исследован процесс образования аэрозоля серы в проточном термодиффузионном реакторе при гомогенной нуклеации пара.

Счётную концентрацию и распределения по размерам аэрозоля на выходе из реактора измеряли тремя методами: диффузионным спектрометром аэрозоля ДСА, фотоэлектрическим счётчиком аэрозольных частиц АЗ-10 и с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-100SX, который в дополнение позволял определять структуру наночастиц. Отбор образцов для микроскопии выполняли вакуумным пробоотборником. С использованием методики рентгенофазового анализа определяли кристаллическую структуру наночастиц серы, на порошковом рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA. Для экспериментального определения положения зоны нуклеации в реакторе применяли метод отсечки пересыщения [1]. Для визуализации процесса была использована методика светорассеяния на аэрозольных частицах лазерного луча, направленного вдоль оси трубки-реактора. Радиальный и аксиальный профили концентрации пара находили из решения уравнение массопереноса.

В результате были определены: профили температуры и концентрации паров, скорость конденсации пара на внутреннюю поверхность реактора, эволюция спектра размеров наночастиц, местоположение зоны нуклеации как функции от координаты вдоль реактора. Установлено, что состав аэрозоля соответствует наиболее стабильному состоянию серы – орторомбической модификации. Определена скорость нуклеации как функция пересыщения и температуры. Так, для температуры 345 К получена величина критического пересыщения равная 120, скорость нуклеации составила  $10^4 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-01-12028\_офи\_м).

1. Е.Н. Рыбин. Журн. физ. химии, 1976, **50**, №3, С. 769 – 771.



## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ЗАКАЛКЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

*Дрозин А.Д., Дудоров М.В., Роцин В.Е., Гамов П.А.*

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия  
steel@met.susu.ac.ru

Целью работы явилось создание математической модели процессов кристаллизации при затвердевании переохлажденного эвтектического расплава, учитывающей динамическое изменение характеристик расплава. Теоретическое описание таких процессов приобрело большое значение, в частности, в связи с развитием производства металлов в аморфном состоянии методом закалки расплавов.

Имея в виду применение изучаемых закономерностей к процессам аморфизации эвтектических сплавов системы Fe – В, рассматривался двухкомпонентный расплав компонентов А и В. При охлаждении такого расплава возможно выделение кристаллов чистого компонента А и химического соединения  $A_{n_A}B_{n_B}$  ( $n_A$  и  $n_B$  – соответствующие стехиометрические коэффициенты).

Анализ процессов, протекающих при моментальном переохлаждении расплава до низких значений температуры, можно разбить на две стадии:

1. Процессы образования новой фазы на микроскопическом уровне (определение интенсивности зародышеобразования).

2. Процессы образования новой фазы на макроскопическом уровне. Построение математической модели, учитывающей:

а) образование зародышей новой фазы;

б) их рост;

в) связанное с этим изменение концентрации компонентов расплава.

Для описания кристаллизации использовали методику вычисления количества зародышей новой фазы с учетом протекания гетерофазных химических реакций [1]. Достоинством использованного подхода является возможность определения количества образующихся зародышей и их размеров для каждой из фаз в произвольный момент времени, что позволяет рассчитывать значения концентраций компонентов на любом временном интервале [2].

В результате выполнено математическое описание процессов зарождения и роста зародышей в переохлажденном эвтектическом металлическом расплаве. Разработанная математическая модель позволяет учитывать влияние изменяющихся параметров системы на процессы образования и роста кристаллических зародышей в переохлажденном расплаве. По уравнениям математической модели произведены расчеты зарождения и роста кристаллических зародышей в расплаве системы Fe – В при различных исходных концентрациях компонентов и разной величине переохлаждения. Выявлены некоторые общие закономерности кристаллизации переохлажденного эвтектического расплава.

1. А.Д. Дрозин. *Изв. АН СССР. Металлы*, 1987, **6**, 19-22.

2. М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, В.Е. Роцин. *Современные проблемы электрометаллургии стали: тезисы докладов X международной конференции, Челябинск: Изд-во ЮУрГУ*, 1998, 37-42.

## ПРОЦЕССЫ СИНТЕЗА ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКСТРАГЕНТОВ

*Акатьева Л.В.<sup>1</sup>, Гладун В.Д.<sup>2</sup>, Холькин А.И.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

<sup>2</sup>Егорьевский технологический институт (филиал) МГТУ «Станкин»

[akatieva@mail.ru](mailto:akatieva@mail.ru)

Синтетические силикаты кальция, в частности волластонит и ксонотлит, в отличие от природных более однородны по составу и строению, свободны от посторонних примесей, характеризуются дисперсным составом вплоть до тысячных долей микрона, и в связи с указанными преимуществами имеют широкую практическую значимость для техники и науки. Их используют в качестве сорбентов, а также основы для получения красок, пигментов, твердых экстрагентов (ТВЭКСов) и функциональных материалов.

Проведен большой цикл исследований процесса гидротермального синтеза гидросиликатов кальция (ксонотлита), а также после обжига получения волластонита из отходов производства химических удобрений – фосфогипса и кремнегеля.

Были найдены оптимальные условия получения ксонотлита и волластонита – соотношение компонентов, температура, продолжительность синтеза [1].

Степень дисперсности синтетических силикатов кальция в значительной мере определяет возможности их применения. Нами проведены маркетинговые исследования волластонита на мировом рынке [2]. Показано, что цена продуктов существенно зависит не только от их чистоты (белизны), но и размера частиц.

Для получения тонкодисперсных продуктов необходимо, не влияя на скорость образования зародышей, замедлить рост образующихся кристаллов на стадии кристаллизации гидросиликатов кальция. Добавление солей четвертичных аммониевых оснований (солей ЧАО) на стадии кристаллизации при гидротермальном синтезе гидросиликатов кальция из фосфогипса и кремнегеля позволяет уменьшить размер частиц и сохранить тонкодисперсность силикатно-кальциевого продукта (волластонита) после высокотемпературного обжига. В качестве экстрагента использовался хлорид метилтриоктиламмония.

Изучено влияние расхода соли ЧАО на дисперсность полученных гидросиликатов кальция (ксонотлита) и волластонита. Определено оптимальное содержание соли ЧАО для получения тонкодисперсных порошков силикатов кальция, которое составляет 0,05-0,10 мас.% от массы твердой фазы. Дисперсионный анализ образцов гидросиликатов кальция показал, что более 95 мас.% частиц имеют размер менее 6 мкм.

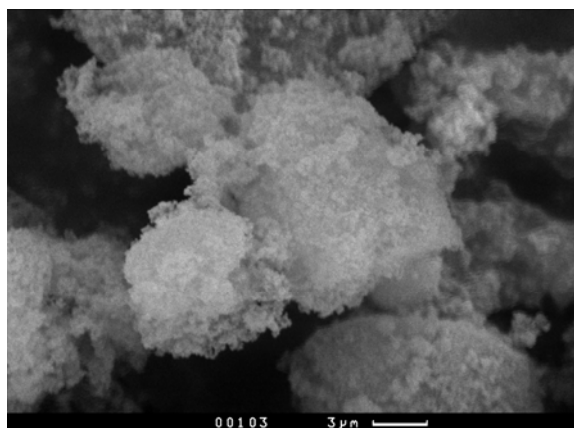
Однако, поскольку соли ЧАО сорбируются не только образующимися кристаллами гидросиликатов кальция, но и, правда, в меньшей степени, исходными частицами фосфогипса и кремнегеля, соль ЧАО вводилась в реакционную среду за 10-30 мин до завершения гидротермального синтеза. При этом размер кристаллов гидросиликатов кальция трудно контролировать.

Представляет интерес синтез порошков силикатов кальция из водорастворимого сырья – силиката натрия и хлорида кальция, когда соль ЧАО вводится в исходные растворы. Разработан, так называемый, микроэмульсионный способ получения гидросиликатов кальция и волластонита [3].

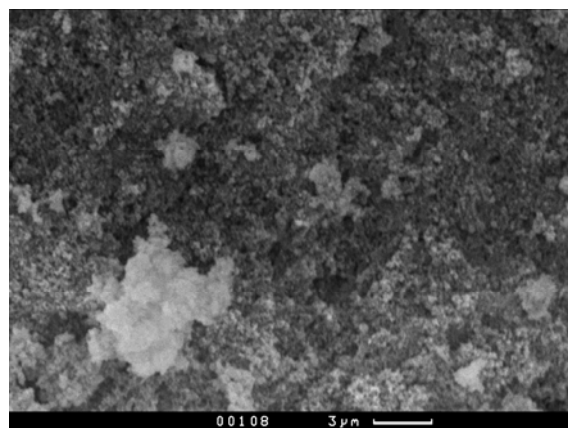
Для синтеза использовали микроэмульсии раствора соли четвертичного аммониевого основания в исходных водных растворах. Микроэмульсионные растворы смешивались для получения золя, который выдерживался в термостатируемой ёмкости

из нержавеющей стали при 90°C в течение 6 ч. Образовавшийся аморфный осадок гидросиликатов кальция отфильтровывался и промывался водой. Полученный порошок высушивался при 60°C в течение 24 ч, а затем прокаливался в течение 2 ч при 800°C.

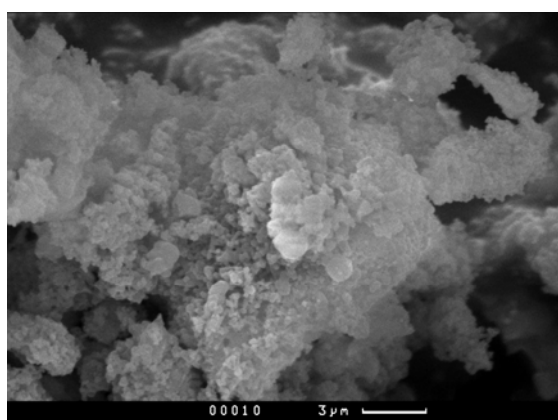
На рис. 1 приведены данные сканирующей электронной микроскопии для образцов гидросиликата кальция, полученных путем обычного синтеза (а) и микроэмульсионным методом при добавлении соли ЧАО (б) в аналогичных условиях. В первом случае кристаллиты гидросиликатов кальция достигают размера до 25 мкм в диаметре, во втором – размер частиц составляет 200-300 нм. Полученный путем обжига образец волластонита характеризуется появлением сростков (в). Очевидно, сростки могут быть разрушены при механическом измельчении.



**а**



**б**



**в**

*Рис.1.* Микрофотографии гидросиликатов кальция, полученных путем обычного синтеза (а), микроэмульсионным методом с солью ЧАО (б), волластонита после обжига второго образца (в)

Таким образом, применение в процессах гидротермального синтеза растворимого кальций- и кремнийсодержащего сырья с добавлением солей ЧАО позволяет существенно уменьшить размеры частиц получаемых порошков гидросиликатов кальция и волластонита.

1. Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Андреева Н.Н., Холькин А.И. Получение и применение синтетического волластонита из природного и техногенного сырья // Хим. технология. 2004. №9. С. 4-11.
2. Гладун В.Д., Холькин А.И., Акатьева Л.В. Перспективы создания производства синтетического волластонита в России // Хим. технология. 2007. Т.8. №.5. С. 201-204.
3. Lin K.L., Chang J., Lu J. Synthesis of wollastonite nanowires via hydrothermal microemulsion methods / Materials Letters. 60 (2006) P. 3007-3010.

## СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ АЦЕТАТОТИТАНИЛОВ БАРИЯ И КАЛЬЦИЯ И СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИХ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

*Иванов К.В., Агафонов А.В.*

Учреждение Российской академии наук Институт химии Растворов РАН,  
Иваново, Россия  
ivk@isc-ras.ru

Изучение электрореологического эффекта – быстрого и обратимого увеличения вязкопластичных свойств суспензий частиц полупроводников в электрическом поле связано с широкими возможностями его практического использования. Увеличение вязкости электрореологической жидкости при наложении электрического поля связано с процессами структурирования частиц дисперсной фазы вследствие их поляризации. Поляризация в частицах дисперсной фазы, является одной из главных причин их агрегации в цепочки, вытянутые вдоль силовых линий поля. Увеличение кажущейся вязкости происходит за счет выполнения механической работы, необходимой для того, чтобы разрушить эти структуры, чтобы заставить суспензию течь. Параметры, связанные с поляризацией, такие как диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, проводимость, являются основными факторами, определяющими величину электрореологического эффекта. Диэлектрические свойства и проводимость материала тесно связаны с его молекулярной и кристаллической структурой. Таким образом, чтобы увеличить электрореологический эффект, можно изменять диэлектрические характеристики и проводимость материала посредством его молекулярной или кристаллической структуры. Одним из способов решения этой задачи является применение в качестве дисперсной фазы электрореологической жидкости ацетатотитанила бария и кальция являющиеся перспективными соединениями для получения соответствующих титанатов методом термической обработки. Подобные материалы обладают набором уникальных свойств, сочетая в себе характеристики органической и неорганической фаз, кроме того они приобретают свойства, не присущие индивидуальным компонентам. Граница раздела фаз в таких материалах достаточно велика, что увеличивает межфазную поляризацию и приводит к росту электрореологической активности.

В работе представлен золь-гель синтез наноразмерных порошков ацетатотитанила бария и кальция которые при термической обработке 800°C переходят в титанат бария и титанат кальция. Анализ структуры материалов проведен рентгеноструктурным методом и методом ИК-Фурье спектроскопии. Представлены электронные снимки ультрадисперсных материалов  $BaTiO(CH_3COO)_4$  и  $CaTiO(CH_3COO)_4$ , проведено исследование ДСК прокаленных материалов при 800°C, выполнены дэлектрометрические измерения 30% суспензий с наноразмерными наполнителями, приведены вольтамперные характеристики по которым определен тип проводимости представленных материалов. Проведены исследования электрореологических характеристик суспензий в динамическом режиме на ротационном вискозиметре, измерено влияние напряженности электрического поля в диапазоне 0-7 кВ/мм на напряжение сдвига 30% суспензий при различных скоростях сдвига. Установлено что величина электрореологического эффекта в системе ацетатотитанила бария по сравнению с ацетатотитанилом кальция в 3,9 раза выше при одинаковой скорости сдвига и приложенной напряженности электрического поля.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН № 21.

## ВЫРАЩИВАНИЕ ПРОФИЛИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ KDP СКОРОСТНЫМ МЕТОДОМ ИЗ ТОЧЕЧНОЙ ЗАТРАВКИ

*Ким Е.Л.<sup>1</sup>, Воронцов Д.А.<sup>1,2</sup>, Минаева О.В.<sup>1,2</sup>, Ершов В.П.<sup>2</sup>, Портнов В.Н.<sup>1</sup>,  
Егорова А.Е.<sup>1</sup> Кацман В.И.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород

<sup>2</sup> Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород  
kim@phys.unn.ru, vorontsovda@mail.ru

Из кристаллов дигидрофосфата калия  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (KDP) изготавливают нелинейно-оптические элементы в лазерной технике.

В данной работе проведены исследования, направленные на усовершенствование скоростной методики выращивания кристаллов из точечной затравки [1]. Кристалл KDP растет преимущественно гранями  $\{100\}$  в виде плоскопараллельной пластины между двумя реверсивно вращающимися дисками [2].

Рабочие растворы с температурой насыщения от 47.6 до 51.8°C готовились из соли  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  производства фирмы ProChem и растворителей двух составов: бидистиллированной воды и воды с добавкой фосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Примесная чувствительность граней  $\{100\}$  кристаллов KDP определялась тестом «мертвой» зоны пересыщения [3]. Были выращены две серии образцов в виде пластин z-среза с размерами до 52 мм и толщиной 10–15 мм с массой до 186 г. Из растворов с добавками кислоты выращивание проводилось при пересыщении  $\sigma=0.035$  со средней скоростью роста граней  $\{100\}$  8.2 мм/сут, из растворов без кислоты – при  $\sigma=0.052$  скорость роста составляла 7.4 мм/сут. В процессе выращивания регистрировался прирост граней  $\{100\}$  и вычислялся режим снижения температуры для обеспечения роста при постоянном пересыщении. В растворах с добавками  $\text{H}_3\text{PO}_4$  вследствие ослабления отравляющего действия примесей соединений многовалентных металлов происходило уменьшение величины «мертвой» зоны и возрастание скорости роста граней  $\{100\}$ . В процессе выращивания наблюдались кратковременные уменьшения скоростей роста отдельных граней призмы  $\{100\}$ , связанные с переходом дислокаций на смежные грани. В некоторых опытах происходили остановки роста всех граней  $\{100\}$ , и возобновить рост удавалось лишь путем временного повышения пересыщения раствора до 0.117. Одной из проблем являлось различие скоростей роста симметрично эквивалентных граней  $\{100\}$  кристалла, приводящее к асимметрии выращиваемого образца. Была разработана специальная методика регенерации точечной затравки, позволяющая сформировать приблизительно одинаковую активную плотность дислокаций на гранях  $\{100\}$ . Добавка кислоты позволяет выращивать более симметричные кристаллические пластины с соотношением сторон 1.07, у кристаллов, полученных из растворов без кислоты, соотношение сторон составляло 1.35.

1. В.И. Кацман. Пат. 2136789 (RU), 1999, 7 с.
2. Е.Л. Ким, В.И. Кацман, В.В. Воронцов, В.Н. Портнов, В.Н. Трушин, К.А. Марков. *Неорганические материалы*, 2008. Т.44. №8. С. 983-988.
3. Д.А. Воронцов, В.П. Ершов. *Вестник ННГУ. Сер. Физическая*, 2006, вып. 1(9), 132-136.

## ФОНОВАЯ РЕГУЛЯЦИЯ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ХРОМА И НИКЕЛЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

*Зарембо В.И., Зарембо Д.В., Колесников А.А.*

Санкт-Петербургский государственный технологический институт

(технический университет),

Московский пр., 26, СПб, Россия, 190013, [wisekaa@bk.ru](mailto:wisekaa@bk.ru)

Никелирование и хромирование являются широко распространёнными классическими процессами гальваностегии и применяются во всех отраслях машино- и приборостроения для создания защитных, декоративных и функциональных покрытий. Эти процессы, по существу нелинейные, позволяют реализовать различные режимы: от условно равновесных до существенно неравновесных. Такая вариативность позволяет подобрать условия синергетической восприимчивости гальванических процессов к методу фоновой акустической резонансной регуляции самоорганизации (ФАРПС) кинетических паттернов реакционно-диффузионных конденсированных систем. Наши предыдущие исследования по анодированию и цинкованию металлов [Л] показали, что слабые импульсные токи формируют в активной среде гальванических ванн акустическое поле, и оно способно тонко регулировать электродные процессы, если параметры тензоимпульсов имманентны свойствам кинетических структур, самоорганизующихся в приэлектродных зонах.

Нами исследованы и обобщены эффекты ФАРПС в технологиях катодного никелирования и хромирования в заводских и лабораторных условиях. ФАРПС никелирования стальных пластин формирует однородную поверхность тонкого и более плотного слоя (рис., б), без сквозных канальных пор, характерных для спонтанного режима (рис., а). Микроскопические исследования показывают пространственное выравнивание размера никелевого зерна. При этом, начиная с частоты тензоимпульсов 250 кГц, сопутствующее выделение газообразного водорода уменьшается, а в диапазоне 500–2000 кГц – прекращается. Регулятивный режим обуславливает качественное изменение свойств покрытий при больших скоростях (плотностях тока) процесса электрокристаллизации.

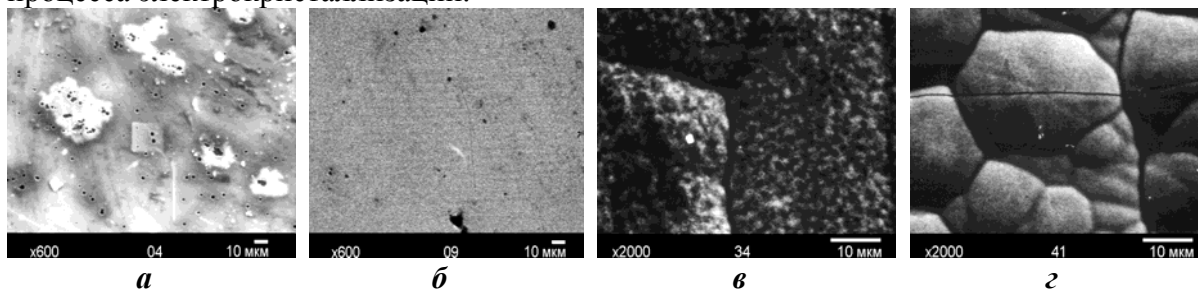


Рис. Никелевые (а, б) и хромовые (в, г) покрытия в спонтанном (а, в) и ФАРПС (б, г) режимах.

Исследования функциональных (износостойких, толстослойных) хромовых покрытий малоуглеродистой и нержавеющей стали в электролитах Cr(VI) показали, что за 4 часа при плотности тока  $50 \text{ А/дм}^2$  ФАРПС-режима (500 кГц) толщина покрытия увеличилась примерно до 100 мкм против 50 мкм в штатном режиме, при этом выход по току достиг 35% (против 18%). Пористость покрытий уменьшилась, изменилась и морфология поверхности (рис., в, г). Микротвёрдость полученных покрытий осталась прежней (~120 МПа).

1. Зарембо Д.В., Зарембо Я.В., Колесников А.А., Пучков Л.В. // Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация для нанотехнологий, техники и медицины: Тез. докл. V Междунар. научн. конф. 23–25 сент. 2008 г. – Иваново: Изд-во ОАО “Издательство “Иваново””, 2008. – С.167.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГЕКСАГИДРАТА НИТРАТА МАРГАНЦА РЕАКТИВНОЙ ЧИСТОТЫ

*Лановецкий С.В., Степанов А.В., Пойлов В.З.*

Пермский государственный технический университет, Пермь, Россия, 614990,  
Комсомольский пр. 29, slanovetskiy@bf.pstu.ru

В современной промышленности гексагидрат нитрата марганца используется для получения высокочистого и нанодисперсного диоксида марганца, применяемого в электронике, в производстве конденсаторов, источников тока, топливных элементов, диэлектрических ферромагнетиков, нанолюминофоров, металлополимерных нанокомпозитов, легирующих добавок и катализаторов.

Во всех указанных областях к марганцевым соединениям предъявляются различные требования к химическому составу, размерам и форме кристаллических частиц, от которых зависят товарные характеристики продуктов и области их применения.

В настоящее время гексагидрат нитрата марганца получают в основном взаимодействием металлического марганца, гидроксида марганца или оксида марганца с разбавленным раствором азотной кислоты. В результате процесса взаимодействия указанных компонентов образуется соответствующий раствор, который в дальнейшем подвергают очистке, упариванию и кристаллизации.

Анализ современного состояния отечественного производства и качества марганцевых солей показал, что производимый продукт не обладает высокой чистотой, требуемой для производства высококачественных конденсаторов используемых в микроэлектронике.

В связи с вышеизложенным, разработка и совершенствование технологии производства гексагидрата нитрата марганца является актуальной проблемой.

Проведенные исследования процесса получения  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  позволили:

- установить основные закономерности образования и роста кристаллических частиц гексагидрата нитрата марганца в процессе кристаллизации из технических и чистых растворов;
- определить влияние основных факторов (скорости перемешивания, примесей, температуры насыщения, скорости охлаждения раствора) на ширину метастабильной зоны растворов и скорость роста кристаллов;
- получить математические зависимости, описывающие устойчивость пересыщенных растворов и кинетику роста кристаллогидрата, влияющих на чистоту получаемого продукта;
- выявить закономерности процессов выделения неорганических примесей при кристаллизации, созревании и промывке осадков  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ .
- разработать гидролитический способ селективной очистки металлического марганца от трудно удаляемых в процессе кристаллизации примесей.

Таким образом, на основании проведенных исследований были определены оптимальные режимы процессов выщелачивания исходного сырья, кристаллизации, созревания и промывки, необходимые для управления производством и обеспечивающие очистку осадков  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  в технологии получения продуктов реактивной чистоты.

По результатам проделанной работы предложена технологическая схема производства гексагидрата нитрата марганца позволяющая получать готовый продукт, соответствующий требованиям международных стандартов.

**ПУТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И МАТЕРИАЛЬНЫЕ БАЛАНСЫ  
В СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ MO(M=Ca,Mg)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>**

*Луцык В.И., Зеленая А.Э.*

Отдел физических проблем, Бурятский научный центр СО РАН, Улан-Удэ, Россия  
vluts@pres.bscnet.ru

Для построения компьютерных моделей систем MO(M=Ca,Mg)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> при помощи кинематического способа [1] задаются координаты бинарных и тройных точек и соединений, точки перегиба, а так же учитывается кривизна поверхностей ликвидуса [2]. На основе построенной модели (рис. а) воспроизводится расчет путей кристаллизации и диаграмм материального баланса для произвольного состава. Например, для системы CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> расплав G(0.684; 0.259; 0.057) (рис. б) расположенный в поле треугольника R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>6</sub> (R<sub>1</sub> соответствует соединению 3CaO·SiO<sub>2</sub>, R<sub>2</sub> – 2CaO·SiO<sub>2</sub>, R<sub>6</sub> - 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) при прохождении через двухфазную область L+R<sub>1</sub> движется по прямой R<sub>1</sub>G до линии ликвидуса e<sub>1</sub>Q<sub>2</sub>. Далее он попадает в область L+R<sub>1</sub>+R<sub>2</sub> и перемещается вдоль линии моновариантного равновесия e<sub>1</sub>Q<sub>2</sub>. Реакция L(Q<sub>2</sub>)+R<sub>1</sub>→R<sub>2</sub>+R<sub>6</sub> заканчивается с недостатком расплава на горизонтальном комплексе R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>Q<sub>2</sub>R<sub>6</sub> при температуре Q<sub>2</sub>, ниже которого остаются кристаллы R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> и R<sub>6</sub>. Эти же этапы кристаллизации можно проследить на диаграмме вертикального материального баланса (рис. в). Состав G пересекает поверхность ликвидуса p<sub>1</sub>Q<sub>1</sub>Q<sub>2</sub>e<sub>1</sub> при 1959.4° и попадает в область L+R<sub>1</sub>, где происходит уменьшение доли фазы L и нарастание R<sub>1</sub>. При 1921.2° точка G достигает линейчатой поверхности e<sub>1</sub>R<sub>1</sub>e<sub>1</sub>R<sub>1</sub>Q<sub>2</sub>Q<sub>2</sub> и переходит в область L+R<sub>1</sub>+R<sub>2</sub>, где происходит увеличение доли фаз R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub>, и уменьшение L. При достижении точкой G горизонтальной плоскости при температуре Q<sub>2</sub> (1455) фаза L исчезает и ниже этой температуры состав попадает в область R<sub>1</sub>+R<sub>2</sub>+R<sub>6</sub>.

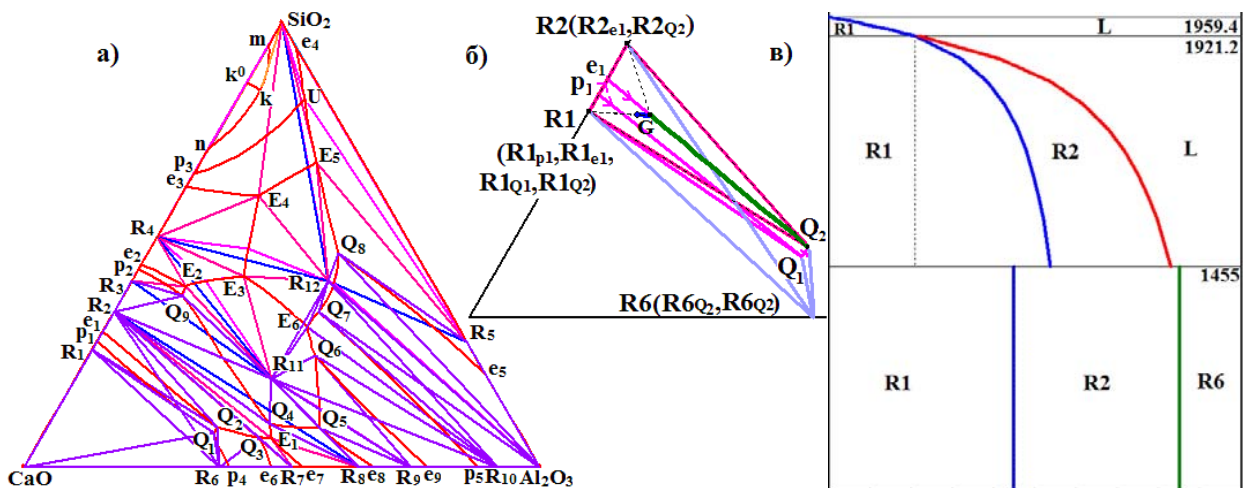


Рис. XY проекция системы CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (а), пути кристаллизации (б) и диаграмма материального баланса (в) для состава G

1. В.И. Луцык, А.М. Зырянов, А.Э. Зеленая. *Ж. неорг. химии*, 2008, **53**, 858-863.
2. Физическая химия силикатов / под ред. А.А. Пашенко. Киев: Вища школа. 1977. 384 с.



## РАЗДЕЛЕНИЕ АРГОНА, КРИПТОНА И КСЕНОНА МЕТОДОМ ГАЗОГИДРАТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

*Воротынцев В.М., Малышев В.М.*

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,  
Нижний Новгород, Россия, 603950, Нижний Новгород, ул. К. Минина, 24,  
[vlad@vorotyn.nnov.ru](mailto:vlad@vorotyn.nnov.ru).

Благородные (инертные газы) находят все более широкое применение в науке и технике. Например, криптоном наполняют обычные лампы с целью уменьшения испарения и увеличения яркости свечения вольфрамовой нити. Ксеноном наполняют кварцевые лампы высокого давления, являющиеся наиболее мощными источниками света. Ксеноном пользуются и медики – при рентгеноскопических обследованиях головного мозга. Гелий и аргон используется в газовых лазерах. Аргон используется в сварке и металлургии.

Благородные газы в настоящее время получают из воздуха в процессе его разделения. Источником радона служат радиоактивные препараты урана, радия и других. После использования стабильные инертные газы вновь возвращаются в атмосферу и поэтому их запасы (кроме легкого гелия, который постепенно рассеивается из атмосферы в космическом пространстве) не уменьшаются. Проблема выделения и разделения благородных газов остается актуальной до настоящего времени.

В работе [1] приведены результаты исследования процесса разделения газов при получении смешанных гидратов статическим методом. Целью настоящей работы являлось исследование эффективности разделение благородных газов методом газогидратной кристаллизации в динамическом режиме, т.е. режиме образования газовых гидратов, когда кристаллизация основного компонента происходит медленно, в результате чего выпадают крупные кристаллы, в которых концентрация примеси (распределяющегося вещества) изменяется от центра к периферии.

Используя предложенный ранее алгоритм расчета [2], получены коэффициенты распределения аргона, криптона и ксенона для разных составов исходной смеси и давления в системе. Расчеты проводились как с учетом вспомогательного газа (сероводород или диоксид серы), так и без него.

В работе рассмотрены два режима газогидратной кристаллизации [3]: кристаллизация при постоянном давлении и направленная кристаллизация. Для обоих режимов рассчитана концентрация каждого газа в смеси в зависимости от условий проведения процесса газогидратной кристаллизации и доли газовой смеси, перешедшей в гидрат. Показано, что даже без использования вспомогательных газов за две стадии газогидратной кристаллизации можно практически полностью выделить ксенон из смеси. Причем, метод направленной кристаллизации позволяет более полно выделить ксенон, а работая при постоянном давлении, можно получить больший выход готового продукта.

1. В.М. Воротынцев, В.М. Малышев. Газовые гидраты – новый класс примесей в особоистых газах и парогазовых смесях.//Успехи химии. – 1998, т. 67, №1, С. 87.
2. В.М. Воротынцев, В.М. Малышев, П.Г. Тарабуров, И.В. Козырев.//Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2004, т.47, Вып. 4, С. 122.
3. Воротынцев В.М., Малышев В.М., Мочалов Г.М., Тарабуров П.Г. Разделение газовых смесей методом газогидратной кристаллизации// Теор. основы хим. технол. – 2001. - Т.35, №2. - С. 128-132.

## ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА БЕНЗОЛА ОТ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ МЕТОДОМ ПРОТИВОТОЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСПЛАВА

*Воротынцев В.М., Малышев В.М.*

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,  
Нижний Новгород, Россия, 603950, Нижний Новгород, ул. К. Минина, 24,  
[vlad@vorotyn.nnov.ru](mailto:vlad@vorotyn.nnov.ru).

Газовая хроматография является одним из потребителей высокочистых веществ. Получение хроматографически чистых веществ является трудоемкой и дорогостоящей задачей. Высокочистый бензол широко используется в аналитических целях в качестве внутреннего стандарта. Кроме того высокочистый бензол используется как растворитель в микроэлектронике и в волоконной оптике. Наибольшего эффекта очистки при получении высокочистого бензола можно достичь в противоточной кристаллизационной колонне. Однако в процессе противоточной кристаллизации за счет присутствия трущихся деталей образуется большое количество взвешенных, в том числе и наноразмерных частиц. Целью настоящей работы являлось исследование поведения взвешенных наноразмерных частиц в процессе глубокой очистки бензола методом противоточной кристаллизации из расплава.

Ранее [1] было показано, что метод противоточной кристаллизации из расплава может эффективно очищать вещества от взвешенных частиц размером более 100 нм. Повысить эффективность очистки для частиц радиусом менее 40 нм можно за счет дробления кристаллов.

Используя полученные в [1] уравнения для расчета коэффициентов распределения взвешенных частиц в процессе направленной кристаллизации, в работе определены коэффициенты распределения для имеющих место в противоточной колонне скоростей роста кристаллов. Показано, что полученные значения коэффициентов распределения позволяют достичь высокой эффективности очистки бензола от взвешенных наноразмерных частиц. Для глубокой очистки бензола методом противоточной кристаллизации из расплава была использована противоточная кристаллизационная колонна с дроблением кристаллов. Наилучшие результаты были достигнуты при механическом измельчении кристаллической фазы, основанном на комбинированном воздействии давления и сдвиговой информации. В результате дробления кристаллов состав продуктов измельчения оказывается близким к монодисперсному. При этом поверхность массообмена увеличивается в 1,5 раз, а численное значение фактора разделения возрастает более, чем на порядок.

Для достижения требуемой эффективности очистки конструкция колонны позволяла изменять число измельчающих устройств от одного до трех, устанавливаемых на расстоянии 150 мм друг от друга.

Анализ бензола на содержание взвешенных частиц проводился методом лазерной ультрамикроскопии с пределом обнаружения 40 нм. Предложенная конструкция противоточной кристаллизационной колонны позволила более, чем на два порядка снизить содержание взвешенных наноразмерных частиц в очищаемой бензоле. Получены по этой методике диэтилцинк также содержал на два порядка меньше примесей алюминия.

1. Малышев В.М. Глубокая очистка жидкостей от взвешенных частиц субмикронных размеров кристаллизационными методами. Автореферат канд. диссертации. Горький 1989 г.

## ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ДЕНДРИТОВ ЦИНКА НА ЦИЛИНДРИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Даринцева А.Б., Патрушев А.В., Кузнецова Е.Э., Чертаева А.О.,  
Останина Т.Н., Мурашова И.Б.

ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет –  
УПИ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», Екатеринбург, Россия  
[el-chem@mail.ustu.ru](mailto:el-chem@mail.ustu.ru)

В связи с созданием новых металлнаполненных композиционных материалов в последнее время расширяется спрос на порошки металлов. При этом электролитические порошки по сравнению с порошками, полученными другими способами, обладают рядом преимуществ, такими как высокая степень дисперсности, большая удельная поверхность, разветвленность частиц. Очень важно, что структурные свойства частиц порошков можно изменять, варьируя условия электролиза.

В работе проведены исследования динамики развития дендритных осадков цинка на цилиндрическом электроде в гальваностатических условиях. Экспериментальная установка позволяла одновременно проводить электрометрические измерения, осуществлять видеозапись развития осадка и оценивать выход по току металла по объему выделившегося водорода. В качестве рабочего электрода использовали стержневой катод из цинковой проволоки диаметром  $d_0$  1,8 мм. Вспомогательный электрод и электрод сравнения также были выполнены из цинка. Исследования проводили в цинкатоном электролите, содержащем 50 г/л ZnO и 200 г/л NaOH, при плотности тока выше предельной ( $i_{\text{пр}}$ ). Коэффициент истощения  $K_i$ , характеризующий отношение заданного тока ( $i$ ) к предельному ( $i_{\text{пр}}$ ) на гладком электроде, был равен 2, 4 и 6.

Экспериментальные хронопотенциограммы и зависимость скорости удлинения дендритов от времени использовали для расчета структурных параметров осадка в соответствии с модельными представлениями [1]. Радиус вершин дендритов на фронте роста ( $r_B$ ) выбран в качестве структурного параметра, поскольку он оказывает влияние на гранулометрический состав порошка, а плотность размещения вершин на фронте роста ( $N$ ) коррелирует с насыпной плотностью. Согласно модели изменение длины дендритов во времени  $y(t)$  при электрокристаллизации дендритов на стержневом электроде зависит от природы металла ( $V$  – мольный объем металла), условий электролиза ( $K_i$ ,  $i_{\text{пр}}$ ), выхода по току  $W_t$ , высоты начальной неровности поверхности  $y_0$  и структурных параметров осадка:

$$d_0 y + y^2 - (d_0 y_0 + y_0^2) = \frac{V}{zF} \frac{K_i d_0 i_{\text{пр}} W_t}{2 \pi N r_B^2} t.$$

Установлено, что в процессе электролиза радиус вершин увеличивается, а плотность размещения их на фронте роста снижается. Анализ динамики развития осадка дает сведения об изменении структурных характеристик осадка при его кристаллизации, а также позволяет обоснованно определить продолжительность электролиза, при которой медленное возрастание радиуса вершин фронта роста еще не сменяется стремительным увеличением  $r_B$  и появлением крупных сферолитов, склонных к образованию сплошной корки компактного металла, считающегося браком (катодным скрапом).

1. Т.Н. Останина, И.Б. Мурашова, Е.Е. Кузьмина. *Электрохимия*, 1996, **32**, 1329-133

## ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТИТАНА VT1-0 В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ

*Пелецкий В.Э., Шур Б.А., Григорьева Н.В.*

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия  
[pel@iht.mpei.ac.ru](mailto:pel@iht.mpei.ac.ru)

Эффективным инструментом исследования параметров фазовых превращений первого рода является термический анализ. Регистрация температуры в процессах нагрева или охлаждения материальных объектов для таких превращений выявляет процессы фазовых переходов и позволяет определить температуры солидуса и ликвидуса. В настоящей работе методика термического анализа реализована на основе резистивного нагрева трубчатых образцов металла с контролем температуры по их тепловому излучению [1].

Реализуемые электрические параметры схемы ориентированы на длительность цикла нагрева в пределах секунды. Темпы последующего охлаждения определяются сбросом тепла с нагретого образца за счет излучения и естественной конвекции. В этих условиях темпы нагрева составляют  $10^3 \div 10^5$  К/с, а охлаждения  $10^2 \div 10^1$  К/с.

Бесконтактная термометрия обеспечивается фотоэлектрическим монохроматическим пирометром, позволяющим проводить измерения со скоростями до  $10^3$  изм./сек.

Особенностью описываемых экспериментов по плавлению и кристаллизации технического титана марки VT1-0 является реализация на образцах внедренной модели черного тела (МЧТ), что позволяет при пирометрировании контролировать истинную (термодинамическую) температуру объекта. Для сохранения МЧТ на стадии плавления разработан метод динамической естественной ампулы, когда постоянство геометрии образца в условиях его плавления обеспечивается тонким слоем оксида, сформированным на стадии предварительного цикла нагрева-охлаждения металла в воздушной среде.

В докладе обсуждаются полученные термограммы яркостных и истинных температур, позволяющие охарактеризовать процессы плавления и кристаллизации. Анализируется влияние динамических и физико-химических условий проведения экспериментов на определяемые параметры солидуса и ликвидуса. Приводятся полученные данные об излучательной способности поверхности металла во время плавления. На основе измерений параметров вводимой мощности оценивается величина скрытой теплоты плавления сплава.

Особое внимание уделено аномалиям термограмм охлаждения, указывающим на вероятность переохлаждения расплава и последующего роста его температуры в процессе кристаллизации. Полученные характеристики процесса плавления сравниваются с рекомендациями [2].

1. В. Э. Пелецкий, В. И. Сизов, А. Г. Саакян, Б. А. Шур. *Теплофизика высоких температур*. 2010. **48**. №3. С. 1-7.
2. Chekhovskoi V.Ya., Fokin L.R., Peletskii V.E. et al. Handbook of Titanium-based Materials. Thermophysical Properties, Data and Studies / Ed. Peletskii V.E. N.Y.: Begell House, 2007. 275 p.

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОНТАКТНЫХ МЕТОДОВ ОХЛАЖДЕНИЯ

*Попов Д.А., Носов Г.А., Маханова Р.В.*

Московская государственная академия тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова, пр. Вернадского 86, 119571, Москва, Россия,  
e-mail: [popovdmitri@mail.ru](mailto:popovdmitri@mail.ru)

Для выделения различных веществ из растворов, а также для их очистки от примесей довольно широко используются различные методы фракционной кристаллизации. При этом обычно кристаллизация осуществляется путем охлаждения растворов с помощью различных теплообменных элементов, что часто лимитирует производительность процесса. Кроме этого, при такой кристаллизации на охлажденных поверхностях может происходить образование кристаллов, что резко снижает интенсивность теплообмена в системе.

Существенно повысить интенсивность процесса кристаллизации можно используя контактные методы охлаждения растворов. При этом исходный раствор непосредственно смешивается с хладоагентом. В качестве таких хладоагентов могут выступать охлажденный газ, холодная жидкость, нерастворимая в исходном растворе, сжиженные газы, которые при контакте с более нагретым раствором переходят в парообразное состояние. Использование таких хладоагентов часто позволяет в десятки раз интенсифицировать процесс кристаллизации и упростить его аппаратное оформление. Недостатком известных методов контактной кристаллизации является то, что при их использовании возможно загрязнение продуктов разделения хладоагентами.

В рамках данной работы нами были исследованы четыре новых варианта контактной кристаллизации веществ из растворов. В двух из них в качестве хладоагента используются охлажденные до определенной температуры чистые растворители или разбавленные растворы очищаемых веществ. В двух других в качестве хладоагентов используются отвержденные растворители или отвержденные разбавленные растворы. При смешении таких хладоагентов с растворами происходит интенсивный теплообмен, сопровождающийся образованием кристаллической фазы.

Для всех указанных вариантов был произведен теоретический анализ, который базировался на совместном рассмотрении материального и теплового балансов, а также уравнений описывающих равновесие фаз разделяемых смесей. В результате теоретического рассмотрения были получены зависимости для определения выхода и состава продуктов разделения.

Используя полученные зависимости, нами был проведен анализ влияния различных факторов на выходные показатели рассматриваемых процессов. При этом было установлено, что сильное влияние на ход рассматриваемых процессов оказывает концентрация исходного раствора, его перегрев относительно точки насыщения, температура и фазовое состояние хладоагента, а также физико-химические свойства разделяемых систем. Были также определены области возможного использования исследуемых процессов. Результаты расчетов были сопоставлены с данными экспериментов. Проведенные исследования показали, что процесс контактной кристаллизации с жидкими охлажденными растворителями и разбавленными растворами выгодно использовать для кристаллизации высокоплавких веществ.

Процесс же с использованием отвержденных растворителей и разбавленных растворов может быть применен для выделения неорганических солей из их водных растворов. При этом было показано, что использование отвержденных растворителей позволяет существенно сократить их расход и увеличить выход кристаллической фазы

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОКСИДА ЦЕРИЯ НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ЦИРКОН-КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКЕ

*Порозова С.Е., Кульметьева В.Б., Калабина Е.В.*

Научный центр порошкового материаловедения Пермского государственного  
технического университета, Пермь, Россия

[keramik@pm.pstu.ac.ru](mailto:keramik@pm.pstu.ac.ru)

Одной из привлекательных сторон материалов из смесей циркона и корунда является возможность получения диоксида циркония в муллитовой или корундовой матрице непосредственно из природного цирконового концентрата, минуя дорогостоящую стадию его переработки. Для улучшения физико-механических характеристик в состав вводят стабилизирующие добавки различных оксидов, наиболее часто оксидов редкоземельных элементов.

В качестве сырьевых материалов применяли природный цирконовый концентрат *Zircon F Grade* (поставка *Possen Erzkonter*, Германия) и порошок М03, полученный пневмоциркуляционным измельчением глинозема в ИТНОЦ Томского государственного университета. Оксид церия вводили в смесь, содержащую 54,5 % циркона и 45,5 % глинозема, в виде нитрата церия в количестве 2,5 г (в пересчете на  $\text{CeO}_2$ ) на 100 г смеси при смешивании компонентов. Термообработку образцов проводили на воздухе в электропечах с лантанхромитовыми нагревателями при  $1600^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Фазовый состав изучали методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре *XRD-6000, Shimadzu* в  $\text{Cu K}_\alpha$ -излучении. Исследования структуры и анализ химического состава элементов структуры проводили на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе *Ultra 55 Carl Zeiss* с совмещенным *EDX*-спектрометром *Inca Energy 450+*.

РСА образцов без добавки церия показал наличие моноклинного и тетрагонального  $\text{ZrO}_2$  и муллита, а с добавкой церия – моноклинного и тетрагонального  $\text{ZrO}_2$ , муллита и  $\text{CeO}_2$ . Установлено, что введение церия снижает содержание тетрагонального  $\text{ZrO}_2$ .

По данным химического анализа на микрошлифах образцов без добавки церия зафиксированы фазы переменного состава, содержащие Zr-O и Al-Si-O. В материале с добавкой церия выделяются циркон, алюмосиликатные фазы переменного состава, диоксид циркония и сложная алюмосиликатная фаза, содержащая церий. Последняя может быть представлена как закристаллизовавшаяся в межзеренном пространстве стеклофаза. Циркон выделяется в виде конгломератов мелких округлых зерен, а диоксид циркония представлен в основном субмикронными зёрнами округлой формы, расположенными между зёрнами муллита (рис.) и, по-видимому, выкристаллизовавшимися из состава стеклофазы.

Таким образом,  $\text{CeO}_2$ , введенный в материал, является компонентом жидкой фазы, интенсифицируя процессы фазообразования, но не участвуя в стабилизации тетрагонального  $\text{ZrO}_2$ . Возрастание прочности материала в 1,5 раза связано с улучшением спекаемости композиции.

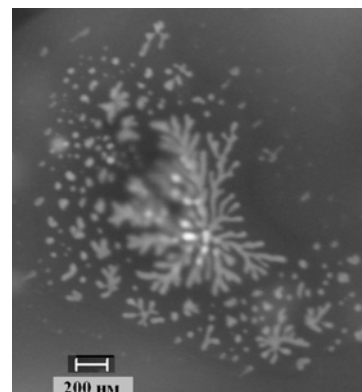


Рисунок – Кристаллизация муллита из фазы Al-Si-O переменного состава.

## СПОСОБЫ МЕХАНОСТИМУЛИРОВАННОЙ МОДИФИКАЦИИ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА ПРИ ЕГО ГЕТЕРОГЕННОМ СИНТЕЗЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

*Рудин В.Н., Северин А.В.*

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

В связи с развитием наномедицины существует потребность в нанодисперсных лекарственных веществах, обеспечивающих необходимое лечебное действие при его минимальной дозе и адресной доставке в организм. Оптимальную технологию таких веществ, обеспечивающую получение продукции с заданными свойствами при минимальных затратах, целесообразно разрабатывать на основе фундаментальных знаний о процессах при получении и использовании нанодисперсного вещества. В связи с этим, нами было проведено исследование влияния различных способов механостимуляции на физико-химические свойства наногидроксиапатита (НГАП) при его получении с целью разработки различных модификаций НГАП, которые будут испытаны в качестве лекарственных средств.

Для реализации этих целей использовали: роторный аппарат с модуляцией потока (РАМП); высокоскоростное перемешивание реакционной смеси; синтез НГАП в УЗ-поле при относительно высоком значении частоты ультразвука, равным 22 кГц;

При использовании методов механостимуляции исходили из того, что в процессе синтеза НГАП из суспензии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и фосфорной кислоты за счет уменьшения размера флоккул  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и механического удаления образовавшихся кристаллов НГАП произойдет контролируемое изменение их размера.

Диспергирование твердой фазы в РАМПе при зазоре между ротором и статором 0,2-2 мм осуществляется за счет соударений частиц между собой, с кромками статора и другими частями аппарата, а также за счет высокочастотных колебаний, генерируемых в аппарате (1,5-4,5 кГц), и сдвиговых напряжений во фрикционном потоке центробежных сил. Образование НГАП в РАМПе исследовали при различных скоростях вращения ротора с генерацией УЗ в указанном выше диапазоне частот. Было показано, что чем выше частота, тем длиннее и уже получаются кристаллы НГАП.

Высокоскоростное перемешивание суспензии реагентов осуществляли в диапазоне значений  $Re \sim 450 \div 2200$ . Для этого использовали специальную установку снабженную датчиками рН и скорости вращения лопастной мешалки (со специальным профилем лопастей). Было показано, что с увеличением  $Re$  происходит уменьшение флоккул (агрегатов)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в указанном диапазоне изменений  $Re$  в 5-10 раз и как следствие кристаллы НГАП приобретают более удлиненную и узкую форму (в длину от 150 до 250 нм и в ширину от 50 до 20 нм).

Для синтеза НГАП при относительно высокой генерируемой частоте УЗ была сконструирована специальная установка с фиксированной точкой ввода фосфорной кислоты соответствующей, выходу суспензии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  за счет циркуляционного оборота реагентов. Уменьшение кратности обмена (циркуляции) увеличивает размер, а дальнейшее повышение кратности циркуляции не оказывает действия на размер кристалла. Рабочая частота  $f=22$  кГц, мощность источника излучения  $\leq 100$  Вт. Время пребывания в реакторе составляет  $\sim 1-4$  мин при кратности циркуляции  $K \sim 10-50 \text{ час}^{-1}$ . Изменяя условия синтеза гидроксиапатита, удалось получить кристаллы по своим размерам соответствующим кристаллам в кровотоке человека ( $L_{cp} = 40-50$  нм и  $H_{cp} = 3-6$  нм).

## СТАБИЛИЗАЦИЯ КАЧЕСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ МЕДИ ПРИ ЭЛЕКТРОЭКСТРАКЦИИ В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ СОЛЕВЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Хранилов Ю.П., Бобров М.Н.

ГОУ ВПО Вятский государственный университет,

Россия, г. Киров, Московская ул., 36

E-mail: [khnan-yurij@yandex.ru](mailto:khnan-yurij@yandex.ru)

На кафедре ТЭП ВятГУ разработана технология получения компактной меди из шламов производства печатных плат. Технология предусматривает разложение шламовой суспензии с получением  $\text{CuO}$ , растворение оксида меди в серной кислоте и электроэкстракцию меди из полученного электролита электролизом с нерастворимым анодом. В условиях эпизодического поступления шлама на переработку целесообразно проводить электроэкстракцию периодическим способом, с достаточно глубоким истощением электролита по меди. При этом, во избежание образования порошкообразных осадков меди, электролиз должен осуществляться с понижением плотности тока по определённому закону. Для расчёта кривой изменения плотности тока во времени были приняты следующие исходные положения.

В каждый момент времени  $t$  рабочая плотность тока  $i(t)$  ( $\text{А/дм}^2$ ) пропорциональна концентрации  $C_M$  меди ( $\text{г/дм}^3$ ) в электролите. Таким образом,  $i(t) = k C_M$  (1), где  $k$  – коэффициент пропорциональности, равный в соответствии с мировым опытом гидроэлектросталлургии меди около  $0,05 \text{ А·дм/г}$ .

Концентрация меди в каждый момент времени  $t$  определяется соотношением  $C_M = C_0 - \Delta m/V$  (2), где  $C_0$  – начальная концентрация,  $V$  – объём электролита,  $\Delta m$  – масса меди, выделившейся на катоде за время  $t$ .

Величина  $\Delta m$  определяется из соотношения  $\Delta m = q \cdot i_{cp} \cdot S \cdot t \cdot BT$  (3), где  $q$  – электрохимический эквивалент меди,  $S$  – рабочая поверхность катода,  $i_{cp}$  – средняя плотность тока за время  $t$ ,  $BT$  – выход по току (принят равным  $0,95$  в связи с затратой части электричества на катодное восстановление кислорода, выделяющегося на аноде и частично растворяющегося в электролите).

Из (1-3) получаем

$$i(t) = k \cdot (C_0 - q \cdot BT \cdot \frac{S}{V} \cdot i_{cp} \cdot t) = k \cdot C_0 - k \cdot q \cdot BT \cdot \frac{S}{V} \int_0^t i(\tau) d\tau = a - b \int_0^t i(\tau) d\tau \quad (4)$$

где  $a = k \cdot C_0$ ,  $b = k \cdot q \cdot BT \cdot \frac{S}{V}$ .

Решение интегрального уравнения (4) даёт результат  $i(t) = a e^{-bt}$  (5).

Степень извлечения меди из электролита за время  $t$  равна  $\eta = [i(0) - i(t)] / i(0) = 1 - e^{-bt}$  (6). Время достижения определённой степени извлечения меди  $t = -1/b \ln(1 - \eta)$  (7). Выражения (6) и (7) позволяют прогнозировать показатели электролиза и задавать его временной режим.

Возможность применения уравнения (5), с аппроксимацией экспоненциальной зависимости ступенчатым снижением плотности тока, была подтверждена при электролизе с  $75\%$ -ным извлечением меди и с получением качественной компактной меди (соответствует марке М0к по ГОСТ 859-2001).



## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЗОСТРУКТУРЫ МОНОДИСПЕРСНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ГИДРОКСОКАРБОНАТА ИТТРИЯ

*Ванецев А.С.<sup>1</sup>, Баранчиков А.Е.<sup>1</sup>, Чувашова И.Г.<sup>2</sup>, Карпухина Е.А.<sup>2</sup>, Копица Г.П.<sup>3</sup>,  
Третьяков Ю.Д.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup>Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, Гатчина, Россия

*vanetsev@gmail.com*

Монодисперсные порошки оксида иттрия, допированного ионами РЗЭ, являются одними из наиболее перспективных прекурсоров для создания люминесцентных покрытий плазменных панелей, дисплеев с автоэлектронной эмиссией и высокоэффективных источников света нового поколения. В последнее время для синтеза данных материалов все большее число исследователей пытается использовать простые в реализации методы «мягкой химии». Особенно привлекательным для получения монодисперсных порошков оксидов является высокотемпературный гомогенный гидролиз соответствующих нитратов в водных растворах в присутствии мочевины с последующим отжигом осажденных монодисперсных порошков гидроксикарбонатов. В нашей группе была разработана модификация данного метода, связанная с применением микроволнового воздействия для нагревания исходных растворов. Благодаря этому удалось существенно снизить продолжительность синтеза и увеличить выход продукта.

Несмотря на то, что синтезу различных соединений методом высокотемпературного гидролиза в присутствии мочевины посвящено весьма значительное число работ, механизм этого процесса, а также влияние параметров синтеза на микро- и мезоструктуру синтезируемых порошков, до сих пор практически не изучен. Следует отметить, что изучение этих вопросов представляет не только научный, но и значительный практический интерес, поскольку использование порошков  $Y_2O_3:RZ\bar{E}$  в люминесцентных устройствах связано с жесткими требованиями по морфологии частиц и ширине их распределения по размерам.

В связи с этим главной целью настоящей работы являлось исследование механизма формирования монодисперсных порошков гидроксикарбоната иттрия, а также влияния основных параметров синтеза, включая концентрацию нитрата иттрия в растворе, продолжительность гидролиза, pH раствора и соотношение «осаждаемое вещество:мочевина», на микро- и мезоструктуру и морфологию осаждающихся сферических монодисперсных частиц  $Y(OH)CO_3 \cdot xH_2O$ .

В ходе работы было установлено, что варьирование указанных параметров позволяет направленно формировать монодисперсные частицы заданного размера в диапазоне 50-500 нм. Методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) исследована мезоструктура синтезируемых сферических частиц  $Y(OH)CO_3 \cdot xH_2O$ . Установлены закономерности влияния параметров синтеза на структуру поверхности сферических частиц и размер формирующих их первичных зародышей.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 09-03-01067и 09-03-12191-офи\_м).

## ВОЗМОЖНОСТЬ УПРАВЛЕНИЯ СВОЙСТВАМИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

*Чуловская С.А., Парфенюк В.И.*

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

[vip@isc-ras.ru](mailto:vip@isc-ras.ru)

Успехи в научном исследовании и использовании наночастиц металлов в значительной мере зависят от возможностей методов их синтеза. Метод электрохимического катодного осаждения позволяет получать частицы, удовлетворяющие требованиям конкретной научной или практической задачи.

Процесс кристаллизации включает образование центров кристаллизации и роста кристаллов из этих центров. В процессе электролиза металл и его соединения могут переходить на катод из растворенного состояния в виде различного рода образований: плотных, игольчатых, рыхлых и т.д. На текстуру и размер частиц в таких образованиях влияют многие факторы. В данной работе рассмотрено влияние этилового спирта на электроосаждение ультрадисперсных медьсодержащих порошков.

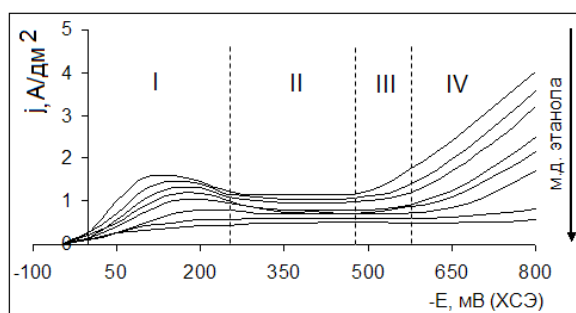


Рис. Катодные поляризационные кривые осаждения меди.

На рис. приведены поляризационные кривые осаждения меди. Добавки  $C_2H_5OH$  в водные растворы электролитов приводят к уменьшению значений предельных катодных токов, повышению величины перенапряжения. Наблюдаемые пики связаны с образованием труднорастворимых соединений меди. Анализ проведенных поляризационных исследований позволил найти области концентраций этилового спирта, при которых проведение электролиза нецелесообразно ввиду значительного укрупнения частиц, а также определить те концентрации этилового спирта, которые в максимальном объеме способствуют получению высокодисперсных осадков.

Методом электрохимического катодного восстановления из водно-этанольных растворов электролитов получены ультрадисперсные (наноразмерные) медьсодержащие порошки. Электронно-микроскопический и рентгенографический методы исследования показали, что основная часть (~ 90 %) от общей массы частиц порошка, полученного из электролита оптимального состава и условий, способствующих получению высокодисперсных порошков, составляют наночастицы округлой формы с размерами от 20 до 100 нм.

Результаты электронно-микроскопического и рентгенографического методов исследования показали, что введение в состав водного электролита добавок этилового спирта приводит к изменению как гранулометрического, так и качественного состава получаемых порошков. Добавки этилового спирта смещают соотношение между компонентами полученных порошков в сторону большего содержания оксида меди (I).

## К ВОПРОСУ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ С РАВНОМЕРНО РАСПРЕДЕЛЁННЫМИ ПО ОБЪЁМУ КОМПОНЕНТАМИ

*Звягинцева А.В., Шалимов Ю.Н.*

Воронежский государственный технический университет

394026, Московский пр., 14, г. Воронеж, Россия

E-mail: [zvygincevaav@mail.ru](mailto:zvygincevaav@mail.ru), [shalimov-yn@mail.ru](mailto:shalimov-yn@mail.ru)

Известно, что в силу причин, обусловленных различием температур и концентраций электролита на поверхности электрода, складываются условия при которых неравномерность распределения компонентов по объёму превышает допустимые значения. Это приводит к появлению структурных изменений на определённых участках поверхности, что вызывает ухудшение эксплуатационных характеристик материала. Кроме того, эти явления приводят к возникновению дефектов в структуре металлов, что в свою очередь может повышать растворимость водорода в сплаве. Поскольку неоднородность получаемых сплавов определяется в основном распределением тока по поверхности электрода, то возникает необходимость в стабилизации условий электроосаждения сплава за счёт применения нестационарных процессов. В частности, использование проточного электролита в некоторых процессах позволяет уменьшить концентрационные ограничения. Однако полностью устранить эти ограничения не всегда удаётся. Это связано с тем, что в приэлектродных слоях резко изменяются, как скорость течения электролита, гидродинамическая вязкость и температура в зоне реакции. Особенно это касается процессов в которых резко различаются концентрации компонентов раствора, а также в тех случаях когда сорбционная способность отдельных реагентов критична к температуре. В частности, для сплава Ni-B концентрация бора в растворе электролита для оптимальных условий электролиза составляет в среднем 0,5 — 1 г/л, а концентрация никеля 350 — 400 г/л. При такой существенной разнице в концентрациях и специфической адсорбции  $B_{10}H_{10}^{2-}$  на поверхности Ni-электрода создаются предпосылки для формирования покрытий с неравномерным распределением бора по толщине осадка. Это в свою очередь должно привести к повышению вероятности взаимодействия водорода с дефектами структуры, концентрация которых прямопропорциональна концентрации бора в покрытиях. Как следствие в близлежащих к основе слоях наблюдается большая концентрация растворённого водорода и повышается охрупчивание металла. Нами было предложено поэтапное удаление (экстракция) водорода для нормализации структуры получаемых сплавов. Это возможно, при условии, что при низкотемпературном отжиге образцов весь водород переходит из гидридной формы в молекулярную. Образующиеся пустоты в структуре металла ухудшают физико-механические свойства получаемых сплавов.

Поэтому, основной задачей процесса электрокристаллизации является построение и конструирование таких электродных систем при которых токораспределение имело бы равномерный характер и вследствие этого в поверхностных слоях в зоне реакции при переходе ад-атома в структуру металла отсутствовали бы температурные и концентрационные градиенты, или, по крайней мере, они не оказывали влияние на процесс формирования кристаллической структуры. Управление степенью неравномерности этих параметров можно осуществить импульсными режимами электролиза. В этих условиях удаётся значительно снизить степень неравномерности распределения тока и стабилизировать концентрацию разряжающихся ионов в системе электрод — электролит. Таким образом, неоднородность структуры электролитических металлов предлагается устранять применением импульсных режимов электролиза с большой скважностью импульсов. В этом случае за время действия импульсов концентрация компонентов практически не изменяется, а незначительное изменение её будет скомпенсировано диффузией ионов в зоне реакции за время паузы.

## РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ГЕМАТИТА И ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С КАРБОНАТОМ ЛИТИЯ

*Степанов Е.Г., Качалов Д.В. \*, Абрамов М.А. \*\**

Рыбинская государственная авиационная технологическая академия,  
г. Рыбинск, Россия, ул. Пушкина, д. 53. Ярославская область.

\* ОАО «НИИ «Ярсинтез», г. Ярославль, Россия, пр. Октября, 88.

\*\* Ярославский государственный технический университет,  
г. Ярославль, Россия, Московский пр., 88.

E-mail: abramovma.yar@mail.ru

Все более широкое использование механохимических методов в производстве различных функциональных материалов ставит перед исследователями проблему выявления зависимости свойств твердофазных реагентов от интенсивности воздействия на них и способа подведения механической энергии. Данная проблема должна решаться в комплексе с разработкой методов оценки совокупности параметров, определяющих поведение реагентов в топохимических процессах.

В зависимости от требований, предъявляемых к конечным продуктам (химический и фазовый состав, плотность, пористая структура, механическая прочность, каталитическая активность, электрофизические и другие свойства) должны варьироваться и характеристики сырьевых компонентов. Характеристики исходных порошкообразных реагентов определяются не только их химическим и фазовым составом, дисперсностью, но и степенью дефектности кристаллической структуры, свойствами поверхности.

На примере гематита, широко используемого в производстве ферритов и катализаторов, показано, что активационная обработка в дезинтеграторе позволяет направленно изменять его характеристики, относящиеся к различным иерархическим уровням структуры твердого тела. В работе использовали рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, дериватографию, термогравиметрию, электронную микроскопию, а также методы измерения удельной поверхности, концентрации кислотных и основных центров, пористости порошков и другие.

На примере реакции взаимодействия гематита различной химической, термической и механической предыстории с карбонатом лития показано, что параметры твердофазного взаимодействия в модельной реакции могут быть служить источником косвенной информации о тонкой кристаллической структуре оксидов железа и ее изменениях в результате активационной обработки. Установлено, что дефектная структура механически активированного оксида железа более устойчива при высокотемпературной обработке по сравнению с образцами, полученными термолизом солей в неравновесных условиях, что имеет важное практическое значение для синтеза ферритов и железоксидных катализаторов.

В работе показано, что механохимическая активация гематита в дезинтеграторе позволяет не только повысить его реакционную способность, но и управлять фазовым составом продуктов твердофазного синтеза.

## ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ ПРИ ИДЕНТИФИКАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

*Авраменко Н.В., Коробов М.В., Иванова Н.И., Николаев А.Л., Парфенова А.М.,  
Сенявин В.М., Беляева Л.А.*

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

[natali@td.chem.msu.ru](mailto:natali@td.chem.msu.ru)

Разработка методов, позволяющих: 1) получать информацию о строении и форме паст (гелей) и сухих порошков наноалмаза детонационного синтеза (НАДС); 2) отличать пасты и сухие образцы агрегированного и дезагрегированного НАДС, являлась целью настоящей работы.

С помощью метода ДСК были исследованы 11 типов образцов наноалмаза различного производства. Две дисперсии, дезагрегированные по двум различным методикам, состояли из частиц 4-5 и 5-15 нм. Остальные – типичные агрегированные НАДС, отличающиеся степенью очистки и размерами кластеров (от 100 до 10000 нм). Пасты готовили либо путем неполного упаривания исходных дисперсий, либо добавлением к сухому образцу небольшого количества жидкости. Методом ДСК (Mettler DSC-30, скорость сканирования 5 град/мин.) определены понижение  $T$  плавления нанофазы по сравнению с объемным материалом и теплоты плавления объемной воды и нанофазы воды. Высушивание пасты (при нагревании до 800°C), повторное добавление воды и прессование порошка не изменяли положение пика плавления нанофазы на кривых ДСК. Для остальных коммерческих образцов пик плавления нанофазы не наблюдался. Следовательно, это хорошо воспроизводимая особенность материалов из изолированных первичных наноалмазов (ИПНА). Были рассчитаны объем нанофазы воды (0,43-0,48 см<sup>3</sup>/г), характерный размер нанофазы воды (4,7-5,2 нм), а также количество (масса) воды участвующей в процессе плавления и не участвующей, а образующей адсорбционный слой (0,9-1,0 нм) на поверхности наноалмаза. Методом ДСК были также охарактеризованы размеры нанофазы в системах наноалмаз–органическая жидкость (бензол, гептан, циклогексан, хлорбензол). Сравнение методов ДСК и адсорбции азота показало, что метод ДСК позволяет исследовать пасты наноматериалов с различными жидкостями, требует меньше времени и вещества (~2мг), но адсорбционный метод позволяет получить распределение пустот (пор) по размерам. В результате исследований впервые было высказано предположение, что паста представляет собой устойчивую вторичную структуру, характеризующуюся узким распределением пустот по размерам и постоянным их общим объемом. Параметры структуры пасты и сухого порошка из нее одинаковы. Размер наночастиц меньше, чем размер пустот. Общий объем пустот во вторичной структуре составляет 0,45-0,55 см<sup>3</sup>/г. Помимо метода ДСК изопиестические и сорбционные методы это подтверждают. Вторичная структура может быть разрушена ультразвуковым воздействием и таким образом можно вновь получить дисперсию, состоящую из отдельных первичных частиц. Определенные с помощью метода ДСК характеристический размер и общий объем пустот вторичной структуры значительно надежнее, чем данные динамического светорассеяния. Образование устойчивой вторичной структуры ИПНА можно связать с электростатическим взаимодействием между гранями кристаллов наноалмаза, приводящим к оптимальной ориентации отдельных нанокристаллов в пространстве.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-03-00004.

## СИНТЕЗ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СТЕКЛОБОЯ И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД

*Дамдинова Д.Р., Павлов В.Е., Алексеева Э.М., Балабанов А.А.*  
Восточно-Сибирский государственный технологический университет,  
Россия, 670013, Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40в,  
[Damdinova@mail.ru](mailto:Damdinova@mail.ru)

Получение прочных изделий типа пеноситаллов, пено- и стеклокерамики на основе горных пород и техногенного сырья является достаточно трудной задачей. Причиной тому неоднородность сырья, многокомпонентный состав стекол, которые приводят часто к поверхностной кристаллизации, ликвации и поликристалличности синтезируемого материала, что приводит к значительному отличию коэффициентов термического расширения фазовых составляющих и возникновению напряжений растяжения-сжатия на границе раздела фаз. Другой причиной снижения прочности материалов на основе расплавов является кристаллизация с образованием крупнокристаллических фаз, которые выступают в роли концентраторов напряжения на границе «стеклофаза-кристалл».

Если вопрос получения ситаллов и стеклокерамики, т.е. материалов с плотной структурой можно успешно решать за счет формирования в стекле заданного состава мелкокристаллической структуры путем направленной кристаллизации с применением или без применения нуклеаторов, то в отношении пеноситаллов и пенокерамики вопрос направленной кристаллизации остается не до конца решенным. Проблема заключается в том, что при появлении в поризуемом расплаве кристаллических фаз ухудшаются условия поризации, что выражается в коалесценции и схлопывании пор, утолщении межпоровых перегородок и получению материала с неравномерной поровой структурой.

В данной работе вопрос синтеза стеклокристаллических материалов с плотной и пористой структурой решается путем подбора составов стекла, условий проведения термической обработки и обжига, а также применения различных микродобавок PbS, FeCO<sub>3</sub>, FeS<sub>2</sub>, FeS и ZnS - содержащих руд Озерного ГОК (Республика Бурятия). В качестве основного сырья рассматривался бой полубелой, коричневой и зеленой стеклотары, в качестве газообразователя – графит. Исходное сырье подвергалось механохимической активации.

Установлено, что температура обжига и состав шихты являются основополагающими факторами при синтезе материалов, получаемых из расплава. В диапазоне температур 850-950°C нами получены как пористые материалы типа пеностекол, так и материалы с плотной структурой. При варьировании температуры обжига, цвета стеклобоя, количества щелочного компонента и графита средняя плотность обжигового материалов с плотной структурой составила 960 - 2913 кг/м<sup>3</sup>, материалов с пористой структурой 480-940 кг/м<sup>3</sup>.

Поровая структура обжигового материала также обуславливается видом полиметаллической руды: снижению средней плотности обжигового материала способствуют руды, содержащие FeCO<sub>3</sub>, FeS<sub>2</sub> и PbS. Уплотнение структуры материала при обжиге некоторых смесей, содержащих различные карбонаты объясняется тем, что вспенивание происходит в худших реологических условиях при отсутствии в составах этих смесей соединений PbS, FeS<sub>2</sub>, а также наличием в них руд, содержащих ZnS и FeS.

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ PbSe(YbSe) -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Se**

Махмудова М.А., \*Бабанлы К.Н., \*\*Алиев З.С., \*\* Бабанлы М.Б.

Институт Физики НАНА, Баку, Азербайджан, AZ1141, пр. Г. Джавида, 33

\*Институт химических проблем НАНА, Баку, AZ1143, Баку, пр. Г. Джавида, 29

\*\* Бакинский государственный университет Баку, AZ1148, ул.З.Халилова, 23

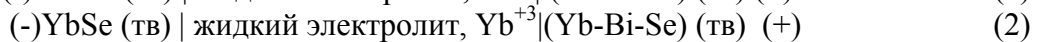
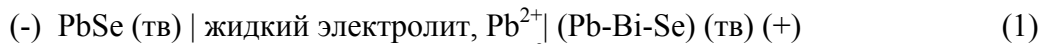
[Babanly\\_mb@rambler.ru](mailto:Babanly_mb@rambler.ru)

В последние годы проводятся интенсивные работы по поиску и исследованию термоэлектрических материалов на основе сложных халькогенидов тяжелых металлов. Подобные соединения (PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>, Tl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub>, YbSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> и др.) со сложными кристаллическими структурами вследствие эффективного рассеяния фононов обладают низкой решеточной теплопроводностью, что важно для термоэлектрических материалов.

В данной работе представлены результаты исследования фазовых равновесий в системах PbSe-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Se и YbSe-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Se и термодинамических свойств промежуточных фаз.

Для проведения экспериментов были синтезированы исходные бинарные соединения и сплавы исследуемых систем. Синтез проводили сплавлением элементарных компонентов высокой степени чистоты в нужных соотношениях в вакуумированных (~10<sup>-2</sup> Па) кварцевых ампулах при температуре 1200-1300К. После сплавления и медленного охлаждения до 800К образцы подвергали термической обработке при этой температуре в течение 500ч, а затем были перетёрты в порошок, тщательно перемешены, запрессованы в таблетки и дополнительно отожжены при 800К в течение 1000ч.

Эксперименты проводили методами ДТА (пирометр НТР-72), РФА (рентгендифрактометр X'Pert MPD (Philips, Almelo, the Netherlands, CuK<sub>α1</sub>-излучение), а также измерением микротвердости (микротвердометр ПМТ-3) и ЭДС концентрационных цепей типов



в интервале температур 300-420К.

Построены Т-х-у диаграммы вышеуказанных систем, их некоторые поли- и изотермические сечения, определены поля первичной кристаллизации и области существования фаз, установлены типы и координаты невариантных равновесий.

На основании диаграмм твердофазовых равновесий из данных измерений ЭДС рассчитаны стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии селеновисмутитов свинца и иттербия (табл.).

Таблица

Фаза	$-\Delta G_{f,298}^0$	$-\Delta H_{f,298}^0$	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)
	кДж/моль		
Pb <sub>5</sub> Bi <sub>18</sub> Se <sub>32</sub>	1939±54	1940±50	2736±62
Pb <sub>5</sub> Bi <sub>12</sub> Se <sub>23</sub>	1500±45	1500±40	2005±60
Pb <sub>5</sub> Bi <sub>6</sub> Se <sub>14</sub>	1027±39	1028±38	1268±46
YbBiSe <sub>3</sub>	496, 0±2,6	503,3±4,3	214±12
YbBi <sub>4</sub> Se <sub>7</sub>	668,9±8,7	679,8±9,0	551±14
YbBi <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	524,7±4,6	533,9±5,7	311±11

**НОВЫЕ ФАЗЫ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА В СИСТЕМАХ  
Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub>-Tl<sub>9</sub>LnTe<sub>6</sub>-Tl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub> (Ln-Ce, Sm, Gd)**

*Бабанлы М.Б., Имамалиева С.З., Гусейнов Ф.Н., Ибрагимова Г.И.*  
Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан,  
AZ1148, ул.З.Халилова, 23, [Babanly\\_mb@rambler.ru](mailto:Babanly_mb@rambler.ru)

Постоянно растущий интерес к термоэлектрическим материалам стимулирует поиск новых многокомпонентных фаз, обладающих этими свойствами. Решение данной проблемы в значительной степени связано с исследованием фазовых равновесий в сложных системах на основе узкозонных полупроводниковых теллуридов тяжелых металлов.

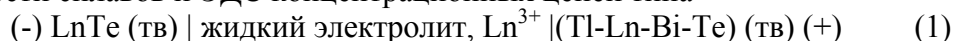
Теллурид таллия с висмутом Tl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub> считается перспективным матричным соединением для создания новых термоэлектрических материалов. Соединение Tl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub> кристаллизуется в тетрагональной структуре типа Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub> (Пр.гр. I4/mcm). В его структуре можно выделить перовскитоподобную последовательность октаэдров из атомов теллура, внутри которых расположены атомы висмута и таллия. Большое содержание тяжелых атомов таллия и висмута и их статистическое чередование в октаэдрических позициях обеспечивают низкую теплопроводность и высокую термоэлектрическую добротность Tl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub>.

В системах Tl-Ln-Te (Ln-Ce, Sm, Gd) образуются тройные полупроводниковые соединения типа Tl<sub>9</sub>LnTe<sub>6</sub>, также являющиеся структурными аналогами Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub>. Учитывая это, для получения твердых растворов с катионным замещением на основе термоэлектрика Tl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub> нами исследованы фазовые равновесия в вышеуказанных четверных системах по концентрационным плоскостям Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub>-Tl<sub>9</sub>LnTe<sub>6</sub>-Tl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub>.

Аналогичная система с участием Nd была исследована нами ранее. Показано, что она характеризуется образованием неограниченных твердых растворов с тетрагональной структурой типа Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub> (Пр.гр. I4/mcm) [1].

Сплавы для проведения исследований синтезировали из соответствующих элементов высокой степени чистоты в вакуумированных (~10<sup>-2</sup>Па) кварцевых ампулах и подвергали длительному термическому отжигу (500-1000ч.) при температуре 600 К.

Исследования проводили методами ДТА и РФА, а также измерением микротвердости сплавов и ЭДС концентрационных цепей типа



в интервале температур 300-430 К.

На основании экспериментальных данных построены ряд вертикальных сечений, изотермические сечения при 700 и 600 К фазовых диаграмм и проекции поверхностей ликвидуса изученных систем. Установлено, что все они характеризуются образованием непрерывных твердых растворов, но не являются квазитройными в силу инконгруэнтного плавления соединений Tl<sub>9</sub>LnTe<sub>6</sub>.

На основании данных Т-х-у диаграмм и их изотермических сечений выбраны составы раствор-расплавов и определены температурные режимы для получения монокристаллов твердых растворов заданного состава методом Бриджмена-Стокбаргера.

1. Babanly M.B., Tedenac J.-C., Imamalieva S.Z., Guseynov F.N., Dashdieva G.B. Phase equilibria study in systems Tl-Pb(Nd)-Bi-Te. New phases of variable composition on the base of Tl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub>. // J. All. Comp, 2010, v. 491, N 1-2, p. 230-236



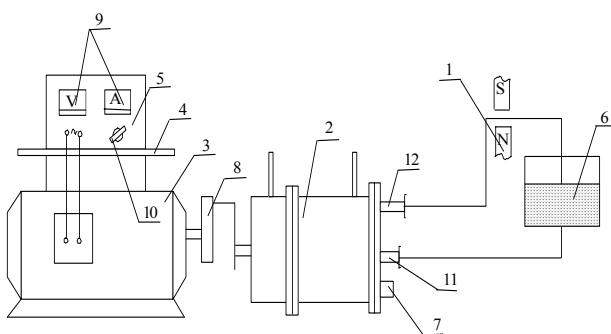
## МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ В РОТОРНО-ПУЛЬСАЦИОННОМ АППАРАТЕ

*Базанов А.В., Падохин В.А.*

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН, Иваново

E-mail: [bazanov@hotbox.ru](mailto:bazanov@hotbox.ru)

Для оценки возможностей использования методов механохимии растворных систем в технологии получения новых наноструктурированных строительных материалов нами была разработана лабораторная установка, принципиальная схема которой представлена на рис.1. Основным элементом установки является роторно-импульсный активатор оригинальной конструкции, в котором осуществляется направленное комбинированное воздействие на обрабатываемые растворные системы. Проведен анализ и классификация основных физических, физико-механических и физико-химических эффектов и явлений, происходящих в жидкофазных системах при интенсивных гидромеханических и акустических воздействиях. В результате анализа показано, что главенствующую роль в изменении структуры и свойств растворов солей металлов при механоактивации в роторно-импульсных аппаратах играют кавитация и сопутствующие ей эффекты и явления. Среди эффектов и явлений, протекающих при активации растворных систем, особо выделены дегазация и механолиз молекул паров воды в кавитационных пузырьках, обусловленный воздействием импульсов сверхвысоких температур и давлений. В качестве объектов исследования были выбраны соли металлов, которые используют в строительной индустрии в качестве функциональных добавок в цементные растворы и бетоны.



*Рис. 1.* Схема установки для активации воды затворения: 1 – магнит; 2 – активатор; 3 – электродвигатель; 4 – подставка для электроприборов; 5 – панель электродвигателя; 6 – емкость для жидкости; 7 – кран для слива жидкости из активатора; 8 – клиноременная передача; 9 – электроприборы; 10 – ручка регулировки скорости вращения ротора; 11, 12 – входной и выходной патрубки.

Активация растворов солей металлов осуществлялась в режиме циркуляции жидкости по замкнутому контуру: активатор 2 – резервуар 6. Для реализации комбинированного механомагнитного воздействия на растворную систему на входе в активатор была предусмотрена возможность установки постоянного магнита -1. Напряженность магнитного поля во всех опытах составляла 140 мА/м.

Было установлено, что увеличение энергонапряженности и времени механической обработки растворов солей металлов приводит к возрастанию их рН, электропроводности и температуры. Механомагнитная обработка растворов приводит к ещё большему увеличению значений указанных характеристик. Установлено, что комбинированная активация функциональных добавок позволяет в ряде случаев на порядок и более уменьшить их концентрацию в бетонах, сохранив при этом физико-механические свойства бетонов на заданном уровне. На основании проведённых исследований разработана энергоресурсосберегающая механомагнитохимическая технология активации жидкофазных функциональных добавок, предназначенных для получения наноструктурированных бетонов с улучшенными свойствами.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ И РАСЧЕТ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ЭНЕРГИЙ  
СВЯЗЫВАНИЯ ПРИ СОРБЦИИ ИОНОВ  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$   
НА ИОНИТАХ: АКВАЛЕН-2, D113, D463**

*Байгозин Д.В., Ситникова Ю.А., Митилинеос А.Г., Кисель К.С.*  
ООО «Аквафор», химический отдел, Санкт-Петербург, Россия  
baygozin@aquaphor.ru

В работе рассмотрена сорбция катионов свинца и меди на хелатирующем волокне Аквален-2 и ионообменных смолах D113 и D463 в стандартной жесткой и мягкой воде [1]. Проведено моделирование кинетики сорбции и расчет относительных энергий с использованием программы HyperChem<sup>®</sup>.

Аквален-2, полимер на основе волокон полиакрилонитрила ( $d=20$  мкм), содержащий группы  $-\text{NHR}$ ,  $=\text{N-R}$ ,  $\text{R-COO}^-$ , получен по методу [2]. Смолы D113 и D463, макропористые полимерные гранулы ( $d=0,5$  мм) на основе акрилат-ДВБ матрицы, содержащие  $\text{R-COO}^-$  (D113) и  $\text{R-N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$  группы (D463) получены от LanLang corp.

Проведены кинетические эксперименты по сорбции ионов, рассчитаны константы скорости. Для моделирования процессов была выбрана диффузионная модель [3]. В случае сферических гранул (D113, D463) кинетическое уравнение имеет вид:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D \frac{\partial x}{\partial r} \right), \text{ решение его: } 1 - \frac{X}{X_\infty} = \frac{6}{\pi^2} \exp\left( - \frac{\pi^2 D}{r^2} t \right)$$

В случае цилиндрических гранул (Аквален-2):

$$\frac{\partial x}{\partial t} = D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial x}{\partial r} \right), \text{ решение его: } 1 - \frac{X}{X_\infty} = \frac{2}{\pi} \exp\left( - \frac{\pi^2 D}{r^2} t \right)$$

При подстановке экспериментальных данных в модель были рассчитаны коэффициенты диффузии ионов в гранулах ионитов для жесткой и мягкой воды.

$D, \text{cm}^2/\text{c}$	Pb(II)/мягк.	Pb(II)/жест.	Cu(II)/мягк.	Cu(II)/жест.
Аквален-2	$1.54 \times 10^{-9}$	$3.94 \times 10^{-9}$	$3.38 \times 10^{-10}$	$9.18 \times 10^{-10}$
D113	$3.25 \times 10^{-10}$	$2.89 \times 10^{-10}$	$5.43 \times 10^{-11}$	$1.54 \times 10^{-10}$
D463	$4.89 \times 10^{-10}$	$7.71 \times 10^{-11}$	$1.27 \times 10^{-11}$	$5.38 \times 10^{-10}$

Были построены изотермы сорбции Лэнгмюра. На основе полученных данных с использованием программы HyperChem<sup>®</sup> были рассчитаны относительные энергии связывания тяжелых металлов.

$E, \text{кДж/моль}$	Cu(II)/мягк.	Pb(II)/мягк.	Cu(II)/жест.	Pb(II)/жест.
Аквален-2	-9.3	-7.2	-11.0	-8.0
D113	-9.9	-6.5	-4.9	-6.9
D463	-2.9	-1.0	-2.0	-1.2

Показана возможность использования диффузионной модели при описании кинетики сорбции тяжелых металлов на ионитах Аквален-2, D113, D463, рассчитаны коэффициенты диффузии, относительные энергии связывания.

1. NSF/ANSI 53-2007.
2. Ю.Е. Казакевич, О.В. Асташкина. *Ж. прикл. химии* 1995, **8**, 1856-1862.
3. M. Chanda, G.L. Rempel. *J. Chem. Eng. Sci.* 1999, **54**, 3723-3728

## ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ФЕРРИТА ЖЕЛЕЗА

*Балмасова О.В., Королев В.В., Яшкова В.И.*

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН

Россия, 153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1

E-mail: [ovb@isc-ras.ru](mailto:ovb@isc-ras.ru)

Цель данной работы заключалась в продолжение исследования процессов адсорбции олеиновой, линолевой и линоленовой кислот на поверхности феррита железа (магнетита) из растворов в органических растворителях. Ранее были получены изотермы адсорбции-десорбции и рассчитаны их параметры по теории объемного заполнения микропор.

Для более точного описания экспериментальных изотерм адсорбции были построены двумерные диаграммы состояния поверхностных слоев, которые дают наиболее полную информацию о состоянии адсорбированных веществ в поверхностных слоях во всем интервале равновесных концентраций.

Основная концентрационная характеристика поверхностного слоя это величина адсорбции, поэтому экспериментальная изотерма адсорбции представляет собой объективную двумерную характеристику состояния реальной системы адсорбат–адсорбент, а процессы, протекающие в поверхностных слоях в ходе адсорбции, будут вызывать изменение вида зависимости на диаграммах состояния поверхностных слоев.

Уравнением для построения двумерных диаграмм состояния поверхностных слоев служит интеграл Гиббса, который позволяет рассчитать двумерное поверхностное давление численным интегрированием экспериментальных изотерм адсорбции в зависимости от мольной площади адсорбата, численно равной величине, обратной величинам адсорбции.

На всех полученных диаграммах состояния можно выделить несколько характерных участков.

В области низких концентраций изотерм адсорбции вид диаграмм соответствует диаграммам жидких пленок. Молекулы жирных кислот в этой области концентраций, находясь на поверхности, не взаимодействуют друг с другом.

При величинах адсорбции, отвечающих области средних равновесных концентраций на двумерных диаграммах состояния возникают участки, аналогичные участкам фазовых переходов в поверхностных пленках. Эти области соответствуют жидко-растянутым пленкам и отличаются отсутствием строгой ориентации молекул адсорбата.

В области высоких концентраций ПАВ в адсорбционных растворах происходит изменение интенсивности взаимодействий адсорбат–адсорбент и адсорбат–адсорбат. Эти взаимодействия вызывают самопроизвольную перестройку состава поверхностных слоев, в результате которой в пористом пространстве феррита завершаются процессы формирования насыщенных фаз адсорбционными растворами.

Наличие различных участков на диаграммах состояния свидетельствует об изменении механизма формирования поверхностных слоев с ростом концентраций адсорбирующихся веществ в растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН «Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов» (П-18) и Гранта РФФИ 08-03-00532а.

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ИЗ РАСТВОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ФЕРРИТА ЖЕЛЕЗА

*Балмасова О.В., Рамазанова А.Г., Королев В.В.*

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН

Россия, 153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1

E-mail: [ovb@isc-ras.ru](mailto:ovb@isc-ras.ru)

Исследование поверхностных свойств высокодисперсных магнитных адсорбентов имеет большое практическое значение, потому что они определяют основные характеристики магнитных жидкостей. Среди большого разнообразия магнитных материалов особое место занимают ферриты переходных металлов, в том числе высокодисперсный феррит железа (магнетит), который широко используется в электронике, в материаловедении, в медицине, поэтому изучение адсорбционной способности является актуальным.

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния природы ПАВ и растворителей на процессы адсорбции-десорбции, происходящие на поверхности феррита железа. В качестве ПАВ выбраны олеиновая, линолевая и линоленовая кислоты, а в качестве растворителей - циклогексан и гептан.

Адсорбцию кислот из данных растворителей на поверхности феррита железа проводили при помощи адсорбционной ячейки с дозированием исходного раствора кислоты в данном растворителе в суспензию феррит – растворитель при температуре 298.15К.

Десорбцию проводили в той же адсорбционной ячейке непосредственно после завершения процесса адсорбции. ИК-спектроскопическим методом были определены равновесные концентрации растворов жирных кислот, по экспериментальным данным построены изотермы адсорбции-десорбции. Для описания изотерм адсорбции ПАВ использовали теорию объемного заполнения микропор, на основании которой были рассчитаны величины предельной адсорбции, характеристическая энергия и объем пористого пространства.

В ходе исследований определено, что в области низких равновесных концентраций процесс адсорбции для всех систем происходит по механизму объемного заполнения пористого пространства феррита сорбционными растворами, с последующей конденсацией адсорбата в мезопорах и на внешней поверхности адсорбента.

Показано, что под воздействием ПАВ происходит деформация поверхности, идет разрушение агрегатов феррита с образованием коллоидного раствора. В результате исследований было установлено, что влияние растворителя наиболее сильно проявляется при адсорбции олеиновой кислоты и уменьшается с ростом числа двойных связей в молекуле жирной кислоты.

На основании параметров изотерм адсорбции было показано, что исследуемые жирные кислоты по убыванию адсорбирующей способности можно расположить в ряд: олеиновая, линолевая и линоленовая.

Изотермы десорбции для всех систем имеют петлю гистерезиса. На основании полученных данных, следует, что гистерезис связан с заполнением сорбционными растворами транспортных пор адсорбента и внешней поверхности частиц твердой фазы в области высоких равновесных концентраций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН «Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов» (П-18) и гранта РФФИ 08-03-00532а.

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ В СИСТЕМЕ  $3\text{Y}_2\text{O}_3 - 5\text{Al}_2\text{O}_3$  ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ГИБРИДНОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССА**

*Гринберг Е.Е.<sup>1</sup>, Жариков Е.Е.<sup>2</sup>, Баранова Г.В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>ФГУП «ИРЕА», 107076 Москва Богородский вал, д. 3, E-mail: ireon@mail.ru

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва Миусская пл., д. 9, E-mail: galina.baranova@rambler.ru

Исследовано образование фаз в системе  $3\text{Y}_2\text{O}_3 - 5\text{Al}_2\text{O}_3$  в зависимости от температурно – временного режима при проведении гибридного варианта золь-гель метода [1]. Гибридный золь-гель процесс сочетает основные достоинства двух методов: алкоксидного (возможность дополнительной очистки, контроль межфазной поверхности и размера частиц на стадии гидролиза и др.) и солевого (дешевизна, простота в работе, точный контроль концентрации и др.) и является наиболее перспективной технологией для получения тонкодисперсных порошков.

Исходными реагентами в нашем случае были вторичный бутилат алюминия и ряд солей иттрия (6-водные хлорид и нитрат, 4-водный ацетат). Образовавшиеся при гидролизе твердые продукты сушили при  $70 - 80\text{ }^\circ\text{C}$ , а полученные ксерогели подвергали двухстадийному отжигу при температурах: I стадия –  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , II стадия –  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Длительность отжига на I и II стадиях варьировалась и составляла 2, 4 и 6 ч. Выявлен ряд зависимостей и закономерностей, касающихся технологических аспектов разработанной нами гибридной технологии по получению фазы иттрий-алюминиевого граната (ИАГ). Данное соединение представляет научный и практический интерес в связи с широким использованием в лазерной технике и является наиболее стабильным в рассматриваемой системе.

Были выявлены зависимости изменения содержания различных фаз ( $2\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{Y}_2\text{O}_3 - 5\text{Al}_2\text{O}_3$ ) от температуры и продолжительности термообработки, а также установлено влияние температуры, времени и числа циклов отжига на характер образовавшихся при гидролизе частиц. Порошки были исследованы методами РФА и электронной микроскопии. Обнаружено, что при проведении гибридного золь-гель метода на стадии ксерогеля образуются аморфные частицы, которые при дальнейшей термообработке постепенно трансформируются через образование промежуточных фаз  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  и  $\text{YAlO}_3$  в фазу ИАГ. Отметим, что при проведении твердофазного синтеза ИАГ реализуется аналогичная схема преобразования одной накопленной в результате синтеза оксидной структуры в другую, но при более высоких температурах ( $1835\text{ }^\circ\text{C}$ ). Гибридным золь-гель методом достигнут полный переход промежуточных соединений в структуру граната при существенно более низких температурах ( $900\text{ }^\circ\text{C}$ ) и получен 100 % выход ИАГ. Порошок представляет собой сферической формы частицы размером  $\sim 70\text{ нм}$ .

1. Г. В. Баранова, Е. Е. Гринберг, Е. В. Жариков. *Стекло и керамика*, 2009, **9**, 5 – 28.

## ВАРЬИРОВАНИЕ ВКЛАДОВ ЭФФЕКТОВ МАГНЕТСОПРОТИВЛЕНИЯ КАК ПУТЬ СОЗДАНИЯ МАГНИТНЫХ СЕНСОРОВ С ШИРОКИМ ИНТЕРВАЛОМ РАБОЧИХ ТЕМПЕРАТУР

*Васильев А.В.<sup>1</sup>, Елисеев А.А.<sup>1</sup>, Казин П.Е.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

[a.vasiliev@inorg.chem.msu.ru](mailto:a.vasiliev@inorg.chem.msu.ru)

Разработчики вычислительных машин и персональных компьютеров, в последнее время ставят перед материаловедомы задачи по улучшению характеристик ферромагнитных материалов используемых для изготовления носителей и считывателей информации. Известно, что материалом для производства магнитной части пластин винчестеров является сплав CoPtCrB [1, 2], а в качестве чувствительного материала считывающей головки ранее использовали сплав пермаллой, а в современных устройствах применяют высокочувствительную тонкопленочную технологию получения сенсоров с гигантским эффектом магнитосопротивления. Однако существенный недостаток пермаллой заключается в том, что у этого сплава низкая магнеточувствительность. А у пленок обладающих эффектом гигантского магнитосопротивления недостатками являются высокая цена и сложная технология производства.

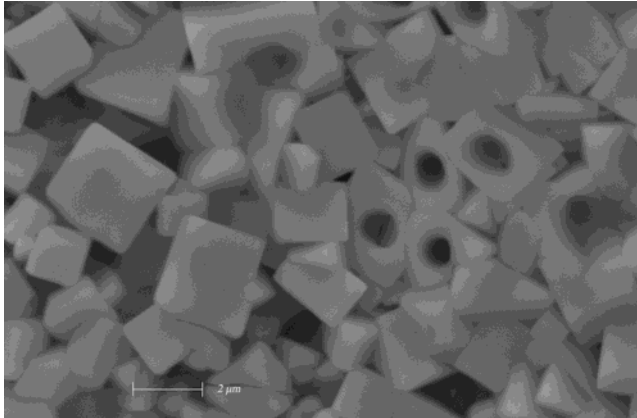
Путем решения проблемы недостаточной магнеточувствительности пермаллой может быть применение композитов на основе манганита лантана-стронция (LSMO). LSMO обладает собственным магнитосопротивлением [3], а на границах раздела частиц магнетита наблюдается туннельное магнитосопротивление [4]. При этом величину магнитосопротивления можно увеличить за счет контроля толщины диэлектрической прослойки между проводящими ферромагнитными частицами. Не в последнюю очередь на величину магнетосопротивления влияет размер частиц манганита [5]. В ряде работ исследовали процессы формирования манганита при кристаллизации оксидного стекла [6, 7], при этом проблеме изучения влияния размера кристаллитов на магнитосопротивление внимание не уделялось. В настоящей работе рассмотрен синтез стеклокерамических композитов в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-MnOx-B}_2\text{O}_3$ , влияние исходного состава и условий термообработки на фазовый состав и свойства стеклокерамики.

Для этого были синтезированы образцы номинальных составов:

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3+n\text{SrB}_2\text{O}_4$  (где  $n = 0,32; 0,56; 0,86; 1,00; 1,10; 1,30; 1,59; 1,95$ ) и  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3+m(\text{LaBO}_3 + \text{SrB}_2\text{O}_4)$  (где  $m = 0,7; 1; 1,1; 1,2$ ). Исходную механическую смесь оксидов после предварительного отжига плавляли плазменной дуговой горелкой, капли расплава закалялись между вращающимися металлическими волками. Далее образцы были подвергнуты термической обработке при температурах 850 - 1000°C.

Полученные образцы стеклокерамики были исследованы методами рентгенофазового анализа, магнитометрии (на весах Фарадея), сканирующей электронной микроскопии, так же было исследовано относительное магнетосопротивление при различных полях и температурах.

Намагниченность образцов закономерно увеличивается с содержанием манганита лантана-стронция, однако в области составов с содержанием немагнитной фазы в интервале 0,86-1 мольных долей наблюдается уменьшение величин (при этом составы становятся диэлектриками).



Микрофотография стеклокерамического образца. Манганит лантана-стронция – светлые области.

Магнеторезистивные измерения показали ряд закономерностей. Так композиты с высоким содержанием  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  обладают высоким относительным отрицательным магнетосопротивлением при комнатной температуре, достигая значений до 6,2% при 1000 Э.

Высокие значения магнеторезистивного эффекта, при температурах близких к 300 К, наиболее важны, поскольку большинство устройств работают при комнатной температуре. При этом, еще одной немаловажной характеристикой является магнеточувствительность, т.е. отношение магнетосопротивления к приложенному магнитному полю.

Чем выше эта характеристика, тем более чувствительный датчик или сенсор можно изготовить. Для комнатной температуры наибольшую магнеточувствительность проявляет композит состава  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3+0,32\text{SrB}_2\text{O}_4$ , для которого описываемая величина составляет не менее 0,007 % на Э в полях от 500 до 1000 Э.

Характер изменения магнеторезистивного эффекта в композитах при 77 К имеет несколько более сложный вид. Так при увеличении содержания манганита с 0,43 до 0,5 мольных долей, происходит увеличение магнетосопротивления с 7,3 % до 16,4% при 2000 Э. Основной вклад в эффект при 77 К вносит туннельное магнетосопротивление. На первый взгляд при увеличении содержания бората стронция туннельное магнетосопротивление должно становиться больше, поскольку увеличивается количество контактов манганита с прослойкой бората. Но на самом деле при содержании манганита ниже 40 % прослойки непроводящего бората стронция между проводящими кристаллитами манганита становятся толще критической величины, что приводит к тому, что образец в целом становится не проводящим.

Стоит заметить, что образец состава  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3+0,56\text{SrB}_2\text{O}_4$  характеризуется высокими значениями магнетосопротивления в широком интервале температур. Так при 297 К и приложенном магнитном поле 1000 Э магнетосопротивление составляет 5.33 %, а при 77 К и 2000 Э достигает 5.67 %. Такого рода магнеторезистивные композиты позволяют использовать их в различных устройствах, такие как считывающие головки для магнитной записи высокой плотности, металлодетекторы, компасы, датчики линейных и угловых перемещений, температуры, болометры, при различных температурах.

1. United States Patent 6187408
2. United States Patent 5523173
3. Y. Tokura, Y. Tomioka. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, **200**, 1-23
4. Z.L. Lu, W. Q. Zou, L.Y. Lv, X.C. Liu, S.D.Li, J. M. Zhu, F.M. Zhang, Y.W. Du. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 23817-23820
5. D.H. Manha, P.T. Phongb, T.D. Thanhа, L.V. Hongа, N.X. Phuca. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **499**, 131–134
6. D. D. Zaitsev, A. V. Vasil'ev, S. E. Kushnir, P. E. Kazin, N. A. Petrov, Yu. D. Tret'yakov, M. Jansen. *Doklady Chemistry*, 2007, **412**, pp. 33–34
7. С.Е.Кушнир, А.В.Васильев, Д.Д.Зайцев, П.Е.Казин, Ю.Д.Третьяков. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* 2008, **1**, 15-19.

## ИЗМЕНЕНИЕ ФОТОАКТИВНОСТИ В СВОЙСТВАХ ПОРОШКОВ И ПЛЕНОК, НА ОСНОВЕ TiO<sub>2</sub>, В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИСХОДНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОКАЛИВАНИЯ

*Виноградов А.В.<sup>1</sup>, Виноградов В.В.<sup>2</sup>, Агафонов А.В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, г. Иваново, просп. Ф.Энгельса, д.7, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов РАН, 153045 г. Иваново, ул. Академическая д.1, Россия

Разработка принципов управления свойствами материалов посредством их структурной организации на наноуровне является актуальной задачей современного материаловедения. Среди существующих методов получения наноархитектур темплатный подход в сочетании с золь-гель технологией обладает рядом достоинств, позволяющих методами «мягкой» химии создавать мезоструктурированные гибридные органо-неорганические материалы, свойства которых синергетически сочетают свойства органических субстратов и неорганических фаз, входящих в их состав. Термическая обработка гибридных мезоструктур приводит к формированию мезопористых материалов со специфической регулярной структурой в нанометровом диапазоне и высокоразвитой поверхностью. Как правило, такие материалы обладают высокими фотокаталитическими характеристиками, обусловленными, прежде всего, их структурой. Вместе с тем, такие фотокатализаторы, как правило, характеризуются высокой степенью аморфизации, и увеличение их фотоактивности главным образом достигается повышением кристалличности, с формированием фаз брукита и рутила. Такой подход реализуется путем контролируемого прокаливания материалов, при этом фотокаталитические свойства конечных образцов сопоставимы с мезопористыми. В связи с этим разработка новых высокоэффективных фотоактивных материалов на основе диоксида титана, и принципов формирования наноструктур с заданными свойствами является актуальной задачей.

В представленной работе изучаются свойства материалов, прокаленных при 300 и 500°С. Оценка фотоактивности сформированных пленок производилась исходя из данных о фотоэдс, возникающих при облучении УФ светом. Фотокаталитические свойства порошков были оценены при изучении кинетических кривых в модельной реакции фотодеструкции метилоранжа. Кинетика обесцвечивания раствора красителя описана в соответствии с уравнением реакции первого порядка:  $\ln(C_0/C)=kt$  и модели Ленгмюра-Хиншельвуда.

Показано, что управление морфологией мезо и макропор, посредством введением темплатов различной химической природы, может приводить к повышению фотоактивности материалов не только за счёт увеличения характеристик поверхности, но и за счёт влияния на процессы кристаллообразования, приводящего к изменению их полупроводниковых свойств. Сочетание обоих процессов приводит к получению новых типов катализаторов, существенно превышающих показатели работы имеющихся промышленных образцов.

Работа поддержана грантами РФФИ № 09-03-09373р\_центр\_2, №10-03-92658-инд\_a.



## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА СТРУКТУРНЫХ И МОРФОЛОГИЧЕСКИХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ 1,3,5,7-ТЕТРАНИТРО-1,3,5,7-ТЕТРАЗОЦИНА

*Возчикова С.А., Чуканов Н.В., Корсунский Б.Л.*

Институт проблем химической физики Российской академии наук,  
Черноголовка, Россия, [vozchik@icp.ac.ru](mailto:vozchik@icp.ac.ru)

Энергоемкий полинитрамин 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-октагидротетразоцин (октоген) существует в виде четырёх кристаллических модификаций –  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$ . Фазовые переходы в октогене происходят при более низких температурах, чем термическое разложение, поэтому его термостойкость определяется не химической реакционной способностью, а склонностью к полиморфному превращению.

Полиморфы октогена различной морфологии получены кристаллизацией из раствора. В ходе изучения полиморфных превращений в октогене открыта его новая кристаллическая модификация ( $\epsilon$ -октоген), которая метастабильна в условиях получения. При нагревании  $\epsilon$ -октоген переходит в  $\beta$ -форму.

$\epsilon$ -Октоген моноклинный, пространственная группа  $P2_1/c$ . Параметры элементарной ячейки равны:  $a = 21.799(3)$ ,  $b = 10.913(2)$ ,  $c = 10.819(2)$  Å,  $\beta = 97.43(2)^\circ$ . Три типа неэквивалентных молекул присутствуют в отношении 2:4:4. Все молекулы в кристаллической структуре реализуются в форме кресла. Вычисленная плотность составляет 1.927 г/см<sup>3</sup> при 200 К и 1.919 г/см<sup>3</sup> при 297 К.

Изучены оптические и термические свойства  $\epsilon$ -октогена. По показателям преломления ( $N_p=1.598$ ,  $N_m=1.606$ ,  $N_g=1.79$ ; угол  $2V = 25^\circ$ ),  $\epsilon$ -октоген близок к  $\beta$ -октогену ( $N_p=1.596$ ,  $N_m=1.600$ ,  $N_g=1.78$ ;  $2V = 18^\circ$ ), что связано с близкими значениями плотности этих модификаций. Кристаллы  $\epsilon$ -октогена характеризуются сильной дисперсией,  $r < v$ , и аномальным погасанием.

Методом ИКС доказано присутствие в  $\gamma$ -октогене структурной воды.

Теплоты фазовых переходов различных модификаций октогена, полученные методом ДСК, коррелируют с их плотностью (таблица).

Модификация	Положение пика на кривой ДСК, °С	Тепловой эффект фазового перехода в $\delta$ -модификацию, Дж/г	Плотность, г/см <sup>3</sup>
$\epsilon$	182.0	-31.2	1.919
$\beta$	186.7	-30.2	1.902 1.893
$\alpha$	204.5	-26.6	1.839
$\gamma$	171.4	-15.6	1.780

## МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАРТЕНСИТНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ОБРАЗЦОВ ИТТРИЙ-БАРИЕВЫХ КЕРАМИК, СОСТАВА 1-2-3, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВТОРИЧНОГО ОТЖИГА НАНОШИХТЫ В СРЕДАХ: КИСЛОРОДА, АЗОТА, НА ВОЗДУХЕ

*Гнатюк-Данильчук Л.П.*

Московский государственный открытый университет  
г. Москва, РФ, ул.П.Корчагина, д.22, E-mail: [msou\\_22\\_44@mail.ru](mailto:msou_22_44@mail.ru)

Задачи: определение среды отжига, необходимой для получения твердого раствора керамики, обладающей сверхпроводящими свойствами.

Методы исследований: проводились отжиги керамик структуры  $YBa_2Cu_3O_{(7-x)}$  в печи дериватографической установки в средах: насыщенного кислорода, азота, на воздухе, с последующей закалкой.

Производились рентгеноструктурные исследования на дифрактометрическом комплексе. Использовался электронный микроскоп. 1). Образец №1. Отжиг в среде азота, не дал керамику с ожидаемыми свойствами, отжиг на воздухе - лишь островки орторомбической фазы. При отжиге в среде кислорода, получена структура (O), чем больше концентрация кислорода, тем больше вероятность наличия у получаемой керамики сверхпроводящих свойств. 2). Образец №2, после отжига в разных средах: в среде азота, на воздухе, в среде кислорода. Получили мартенситно-доменную структуру, но воздушно-рыхлую, тетрагональную, не обладающую сверхпроводящими высокотемпературными свойствами независимо от среды отжига. [1,2 ]

Выводы: 1) Для получения ВТСП керамики состава 1-2-3 необходим а) подбор компонентно-количественного состава наношихты; б) отжиг в среде кислорода. 2) Возможно визуальное определение типа структуры (O) или (T).

Исследователь-исполнитель выражает глубокую признательность коллегам МГОУ и СПб ЭУ за безотказную помощь и полезные консультации.

1. М.Д.Перкас Структура и свойства высокопрочных мартенситосодержащих сталей М Машиностроение 1974
2. Высокотемпературная сверхпроводимость. Актуальные проблемы. Под ред .проф. А.А Киселева. Ленинград ЛГУ 1989

## **МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ ОБРАЗЦОВ МАРТЕНСИТНОГО ХАРАКТЕРА ВТСП КЕРАМИК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВТОРИЧНОГО ОТЖИГА В СРЕДЕ КИСЛОРОДА НАНОШИХТЫ**

*Гнатюк-Данильчук Л.П.*

Московский государственный открытый университет,  
П. Корчагина 22, Москва, Российская Федерация , e-mail:msou\_22\_44@mail.ru

Цель работы:

1. Доказать необходимость учитывания при исследованиях «мартенситных» областей в ВТСП керамике  $YBa_2Cu_3O_{(7-x)}$  , полученной методом отжига в среде насыщенного кислорода.

2. Определение аналогии между структурной текстурой поверхностей данных образцов и поверхностей сталей и сплавов в местах областей мартенситных переходов».

3. Определение характера перестроек структур образцов иттрий-бариевой керамики состава 1-2-3 в процессе отжига и после него.

4. Применение теории Гинсбурга-Ландау к ВТСП керамике состава 1-2-3. Методы исследования: отжиг образцов керамики, содержащей иттрий, барий, окись меди в матрице, производился в печи дериватографической установки при температуре  $T=777K$ , в среде насыщенного кислорода с последующим охлаждением Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометрическом комплексе, использовался электронный микроскоп.

Результаты исследований:

- дериватографические исследования определили характер изменения структуры за счет фазовых переходов;
  - на поверхности образцов  $YBa_2Cu_3O_{(7-y)}$  найдены характерные признаки, подобные признакам для мартенситных областей в сталях и сплавах [1,2];
  - морфологически подтверждено одно из необходимых условий получения «мартенситной керамики» - кислородной среды отжига;
  - автором-исполнителем проанализированы теоретические положения [3,4].
1. С. С Горелик Рекристаллизация металлов и сплавов М Металлургия 1978
  2. Х. Варлимонт, Л. Дилей. Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота М Наука 1980
  3. Высокотемпературные сверхпроводники. Под ред. Нельсона М, Уитхема Т, Джорджа М. М. Мир 1988
  4. Дж. Бардин. Физика о физике. Изд. Знание М 1975.

## ОПТИМИЗАЦИЯ КОНСТРУКТИВНЫХ РЕШЕНИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И СМЕСЕЙ ДЕСУБЛИМАЦИЕЙ

*Гоголев Ю.Г., Блиничев В.Н., Донченко А.Ю., Касицын А.В.*

адрес: Иваново, Россия, пр-т Ф. Энгельса 7,

Ивановский государственный химико-технологический университет.

E-mail: [blinich@isuct.ru](mailto:blinich@isuct.ru)

В результате изучения процесса десублимации и возможностей его применения разработана группа изобретений, относящихся к десублимационной технике, которые могут быть использованы в химической и фармацевтической промышленности для получения композиционных материалов и смесей мелко и ультрадисперсных материалов в малых объемах продукта. Десублимацию твердых веществ осуществляют путем взаимодействия холодного газа носителя с парами десублимируемого продукта, при этом проводят раздельное взаимодействие газа-носителя с парами не менее двух видов десублимируемых веществ до состояния пересыщения парогазовых смесей в двух десублиматорах, выдерживают смеси в зоне десублимации до достижения требуемых размеров частиц, а затем потоки газ-твердые частицы подают на смешение и дальнейший отбор готового продукта.

К данной группе изобретений относится установка для получения твердых веществ, которая позволяет получать смеси мелко и ультрадисперсных материалов в объемах продукта до 5 мг с минимальными потерями на стенках аппарата [1,2]. Установка включает два десублиматора с отверстиями для подачи пара десублимированного продукта и холодного газа-носителя, снабженных парогазораспределительными камерами с решетками и сублиматорами, узлы отделения готового продукта и камеру смешения, в нижней части которой расположены щелевые отверстия с направляющими, где и происходит послойное смешение потоков. Для повышения эффективности смешения разработано устройство для получения смесей мелко и ультрадисперсных продуктов десублимацией [3], имеющее горизонтальную камеру смешения, нижняя часть которой представляет собой усеченную часть цилиндра или конуса, а верхняя выполнена в виде короба переменного сечения, причем отношение площадей максимального и минимального сечений составляет 1,25 – 2.

Оптимизация конструктивных решений, использованных при разработке десублиматоров, достигается применением математической модели, основанной на

системе уравнений второго порядка, учитывающих стадию зародышеобразования, укрупнения зародышей за счет роста в парогазовом потоке и движения этих частиц в аппарате, определяемого реальной гидродинамической обстановкой. Кинетика зародышеобразования и роста рассмотрена в рамках классического подхода на основании аналога уравнения Фольмера. Практическая реализация предложенного подхода к описанию десублимационных процессов основана на численном решении с использованием локально-одномерного метода. Этот метод позволил оценить вклад отдельных составляющих, определяющих перенос частиц, и учесть изменение размера за счет переноса частиц в осевом и радиальном направлении.

1. Патент РФ №2241516 от 10.12.2004. Бюл. №34.
2. Патент РФ №2229918 от 10.06.2004. Бюл. №16.
3. Патент РФ №2368414 от 27.09.2009. Бюл. №27.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ КОРУНДОВОГО ТИПА

*Григорян С.К., Григорян Г.С.*

Ереванский государственный университет, 0049 Ереван, Армения, Алека Манукяна, 1,  
E-mail: anorgkim@ysu.am

На кафедре неорганической химии ЕГУ проводятся синтез и исследование твердых кристаллических веществ на базе алюминсодержащих промышленных и бытовых отходов. Разработаны способы переработки отходов алюминиевой фольги и бытовых отходов с целью получения новых наполнителей корундового типа для алмазных инструментов. Синтезированы соединения и вещества с различными наноразмерами частиц, обладающими режущими, глажующими, шлифующими и полирующими свойствами. Для достижения цели нами проведены следующие обработки: очистка отходов от электролитов и других смесей; получение чистого гидроксида алюминия; получение (термообработкой) оксида алюминия необходимой модификации ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); синтез корундового вещества с требуемым наноразмерами частиц. Очистка гидроксида алюминия от электролитов и других примесей проводится при  $\text{pH} \approx 8.2$  и  $t = 20-100^\circ\text{C}$ . При этом из раствора удаляются электролиты, тяжелые ионы металлов, что осуществляется многократной промывкой холодной и горячей ( $\sim 60^\circ\text{C}$ ) чистой водой с непрерывным перемешиванием суспензии. После фильтрования и высушивания ( $\sim 80^\circ\text{C}$ ) продукта  $\text{Al}(\text{OH})_3$  проводится взвешивание и передача его на обжиг и прокаливание.

Состав и химическая чистота гидроксида алюминия, а также синтезированного корундового продукта установлены химическим анализом и физическими методами.

Синтез  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  из полученного гидроксида алюминия проводится следующим порядком. Химически чистый  $\text{Al}(\text{OH})_3$  измельчается и медленно подвергается термической обработке. Пробу с определенной массой выдерживается при температуре  $1200-1250^\circ\text{C}$  в течение 80-90 минут. Затем печь отключается, и проба оставляется до полного охлаждения.

Разработанные нами оптимальные условия синтеза  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  позволяет получить вещество с размерами частиц от 1 до 15  $\mu\text{m}$  (точнее: 1-5, 5-10 и 10-15  $\mu\text{m}$ ). Полученные продукты были изучены рентгенографическим, кристаллооптическим и термографическим методами анализа, данные которых показывают, что синтезированный оксид алюминия соответствует  $\alpha$ -модификации.

Синтезированные вещества можно использовать в качестве режущего материала (10-15  $\mu\text{м}$ ), в качестве глажущего и шлифующего материала (5-10  $\mu\text{м}$ ), и полирующего материала (1-5 $\mu\text{м}$ ). Эти материалы нами испробованы на Ереванском заводе “Алмаз”.

Частицы определенных размеров были получены изменением и за счет разработанных нами оптимальных условий их синтеза: способов обжига, температуры обжига, выбранной массы пробы и время выдержки пробы при обжиге.

Синтезированные по разработанной нами методике корундовые вещества имеют низкую себестоимость по сравнению с существующими международными ценами и можно их использовать при обработке драгоценных камней, металлов и алмазов.

## МИКРОСТРУКТУРА КВАЗИОДНОМЕРНОГО (1D) $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ , СИНТЕЗИРОВАННОГО ПРЕКУРСОРНЫМ МЕТОДОМ

*Шалаева Е. В., Гырдасова О.И., Красильников В.Н.*

Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
620219, ГСП-145 ул. Первомайская, 91

В последние годы в создании фотокаталитических материалов на основе чистого и допированного 3d-металлами оксида  $\text{ZnO}$  особое место отводится разработке управляемых методов их получения в нанодисперсном состоянии с квазиодномерной (1D) структурой и выяснению закономерностей формирования их микроструктуры. Одним из химических способов получения оксидов в виде квазиодномеров является способ, основанный на принципе псевдоморфного превращения прекурсора в оксид при термолизе [1]. В данной работе направленный синтез высокодисперсных трубчатых оксидов  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ , где ( $0 < x \leq 0.3$ ) со структурой вюрцита впервые осуществлен термолизом волокнистых гликолятных комплексов  $\text{Zn}_x\text{Mn}_x(\text{HCOO})(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{1/2}$ , полученных путем нагревания смешанного формиата  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в этиленгликоле. Обнаружено формирование двух типов микроструктуры оксидов  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ : трубчатые квазиодномеры с нанодисперсными неориентированными поликристаллами (I) и квазиодномеры с текстурированными кристаллитами анизотропной формы (II) (рис.).

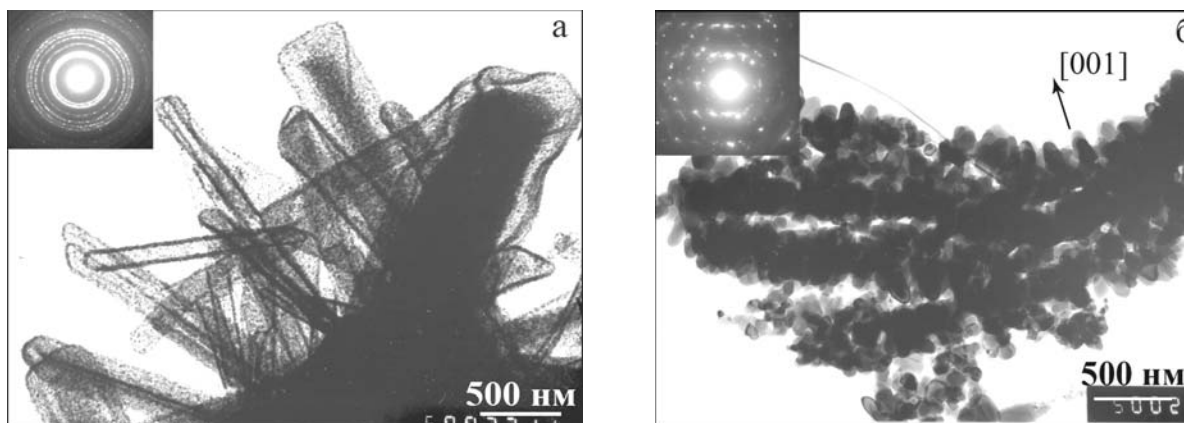


Рис. Электронно-микроскопические изображения и микродифракционные картины (на вставках) квазиодномеров  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ : а - трубчатых с нанодисперсной поликристаллической структурой (I), б - с текстурированной структурой по [001] и анизотропной формой кристаллитов, удлиненных вдоль гексагональной оси с [001]

Наблюдаемые типы микроструктуры рассматриваются нами как результат

изменения условий зарождения и роста кристаллитов оксида при термоллизе прекурсора. Переход от неориентированного (I) к ориентированному (II) росту определяется температурой процесса. Большое значение придается также предыстории получения самого прекурсора. Потеря устойчивости трубчатых форм конечных оксидов  $Zn_{1-x}Mn_xO$  зависит и от температуры, и от формы промежуточного состояния волокнистого прекурсора - трубчатой либо стержневой.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 09-03-00252-а.

1. Красильников В.Н., Штин А.П., Гырдасова О.И. и др. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. С. 107.

## ДИНАМИКА СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ДЕНДРИТНЫХ ОСАДКОВ МЕДИ НА ЭЛЕКТРОДАХ РАЗНЫХ ДИАМЕТРОВ

*Даринцева А.Б., Мурашова И.Б., Соловьева Г.В.*

ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия  
el-chem@mail.ustu.ru

Медные электролитические порошки широко применяются в промышленности в связи с их хорошей прессуемостью. Структура дендритных осадков формируется в процессе электролиза и определяются его параметрами: коэффициентом истощения  $K_i$ , составом раствора, температурой, условиями конвекции, размерами электрода. Свойства готового порошка закладываются именно на стадии электролиза и изменяются в ходе процесса. Одним из важных факторов, который определяет свойства дендритного порошка при гальваностатическом электролизе, является диаметр цилиндрического электрода. Для изучения влияния размеров электрода привлекаются модельные представления [1]. Данная модель разработана для описания катодного процесса, не осложненного побочной реакцией. Для учета параллельного восстановления водорода в основное уравнение, описывающее динамику изменения свойств осадка, вводим выход по току металла ( $\eta_T = 90\%$ ). Это позволяет проследить за тем, как изменяется плотность растущих вершин  $N$  на фронте роста и радиус их кривизны  $r_B$  в процессе электролиза:

$$d_0 y + y^2 - (d_0 y_0 + y_0^2) = \frac{V}{zF} \frac{K_i d_0 i_{пр} \eta_T}{2\pi N r_B^2} t.$$

При исследовании динамики развития дендритного осадка на цилиндрических электродах разного диаметра (0,8 и 2,3 мм) в растворе электролита, содержащего 0,126 М  $CuSO_4$  и 0,8 М  $H_2SO_4$ , сначала методом хроновольтамперометрии при разных скоростях изменения потенциала определяли стационарную предельную плотность тока на электродах разного диаметра. Для изучения динамики развития дендритного осадка использовали установку [2], которая совмещала видеозапись изображения электрода  $y(t)$  с регистрацией во времени катодного перенапряжения на электродах разного диаметра при коэффициентах истощения  $K_i$  3 и 5.

Вид зависимостей  $y(t)$  и  $\eta(t)$  определяется задаваемым коэффициентом истощения и диаметром электрода. Скорость роста дендритов возрастает при увеличении  $K_i$  во всех случаях. Наибольшая скорость удлинения дендритов наблюдается на электроде большего диаметра при  $K_i=5$ . Потенциал электрода быстрее снижается на электроде меньшего диаметра при одинаковом коэффициенте истощения. Обработка опытных данных в терминах приведенного уравнения выявила изменения в ходе электролиза структурных характеристик дендритного осадка ( $r_B$  и  $N$ ). При

определении изменения выхода по току в ходе процесса можно установить зависимость изменения радиуса вершин от времени, которая коррелирует с гранулометрическим анализом готового порошка, а зависимость  $N(t)$  тесно связана с его насыпной плотностью и удельной поверхностью.

1. Т.Н. Останина, И.Б. Мурашова, Е.Е. Кузьмина. *Электрохимия*, 1996, **32**, 1329-1333.
2. И.Б. Мурашова, А.Б. Даринцева, В.М. Рудой. *Электрохимия*, 2010, **46**, 649-656.

## РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ МАГНИЯ В ПРОЦЕССЕ ЗОННОЙ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ХЛОРИДА МАГНИЯ

*Егоров Н.Б.*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия  
ego@phtd.tpu.ru

Зонная перекристаллизация, часто называемая зонной плавкой, применяется для глубокой очистки веществ и получения их в монокристаллическом виде. Так как зонной перекристаллизацией можно разделять вещества с очень близкими свойствами, а изотопы с низким содержанием можно с известной долей приближения рассматривать как своеобразную примесь к основному изотопу, то существует возможность изменения соотношения стабильных изотопов в солях и металлах под влиянием зонной перекристаллизации.

В данной работе исследовали процесс разделения изотопов магния в процессе зонной перекристаллизации кристаллогидратов хлорида магния  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  и  $MgCl_2 \cdot 6D_2O$ , а также определяли факторы интенсифицирующие этот процесс.

Исследования проводились на установке, имеющей пять зон нагрева и охлаждения. Температура зоны расплава поддерживалась в диапазоне  $120 \pm 1$  °С, в зоне охлаждения  $20 \pm 2$  °С. Анализ выполнялся методом масс – спектрометрии на масс – спектрометре МХ – 1301Т.

В ходе проведения эксперимента были получены образцы с разным количеством ступеней кристаллизации (10, 30 и 50) и с разной скоростью перемещения зоны (1, 2, 3 см/ч).

Из полученных экспериментальных данных следует, что с увеличением числа ступеней перекристаллизации и с уменьшением скорости движения слитка эффект разделения изотопов магния увеличивается.

Для  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  обогащение по легкому изотопу  $^{24}Mg$  происходит на том конце кристалла, к которому движется зона перекристаллизации.  $^{26}Mg$  концентрируется в начальной зоне кристаллизации, а концентрация  $^{25}Mg$  практически не изменяется.

Для  $MgCl_2 \cdot 6D_2O$  наблюдается изменение направления обогащения по изотопам, т.е.  $^{24}Mg$  концентрируется в начальной зоне кристаллизации,  $^{26}Mg$  перемещается с зонной расплава в конец слитка. Такое изменение изотопного состава магния при замене  $H_2O$  на  $D_2O$  в ближайшем окружении магния указывает, что на процесс распределения изотопов при перекристаллизации накладывается процесс ионной сольватации.

В работе было проведено исследование разделения изотопов магния методом зонной перекристаллизации с сочетанием воздействия на зону расплава магнитного поля и постоянного электрического тока.

Результаты указывают, что на увеличение коэффициента разделения наибольшее влияние оказывает наложение постоянного электрического тока. Такое

влияние, по-видимому, связано с более интенсивным перемешиванием расплава перед фронтом кристаллизации, что положительно сказывается на процессе разделения.

Определены коэффициенты разделения изотопов  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{26}\text{Mg}$ . Полученные величины сопоставлены с коэффициентами разделения других физико-химических методов разделения изотопов магния.

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СИЛИКАТНО-ФОСФАТНЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ СЕРЕБРО

*Епифанова А.А., Блохина А.С., Магаев О.В., Водянкина О.В.*

Томский государственный университет, Томск, Россия

*epifanovaaa@mail.ru*

Модифицирование материалов на основе диоксида кремния добавками фосфатов позволяет получить системы, обладающие ион-селективной проводимостью, высоким коэффициентом рефракции и др. Для таких силикатно-фосфатных систем необходимо знание параметров, при которых происходит кристаллизация материала, после которой свойства системы кардинально меняются. С целью установления закономерностей формирования силикатно-фосфатной системы проведено исследование влияния термообработки на химический и фазовый состав материалов.

В работе проведено сравнение кристаллизации силикатно-фосфатных материалов, полученных золь-гель методом, с добавкой и без добавки частиц серебра. Исследование процессов, происходящих при повышении температуры обработки от 100 до 900 °С в воздухе (время обработки 1 ч при каждой температуре), проводилось методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Сопоставление данных позволит выявить роль серебра в формировании системы.

Показано, что для силикатно-фосфатного материала, без добавления Ag, кристаллизация происходит лишь при длительной высокотемпературной обработке до 900 °С в течении 14 ч с образованием кристаллических фаз состава  $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$  и  $\text{Si}_5(\text{PO}_4)_6\text{O}$ . По результатам ИК-спектроскопического исследования образование связей P-O-Si происходит при 700 °С, что свидетельствует о встраивании фосфатных групп в силикатную структуру. Однако при этом остается совокупность полос поглощения, относящаяся к свободной фосфорной кислоте в составе исследуемого образца.

В отличие от фосфатно-силикатной матрицы, процессы поликонденсации и кристаллизации в материале, содержащем 5 % масс Ag, протекают при значительно более низких температурах. Согласно данным рентгенофазового анализа для материала, содержащего Ag, уже при 300 °С наблюдается появление малоинтенсивных дифракционных рефлексов, связанных с формированием фаз фосфатов кремния состава  $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$  и  $\text{Si}_5(\text{PO}_4)_6\text{O}$ . Восстановление Ag до металлического состояния также происходит в этом диапазоне температур, что показывают данные микродифракционных картин. ИК-спектры такого материала свидетельствуют о протекании процесса поликонденсации между  $\text{SiO}_4$  и  $\text{PO}_4$  группами уже при 500 °С. Термообработка до 700 °С приводит к увеличению интенсивности п.п. структуры P-O-Si, что говорит о высоком содержании этих связей в составе материала. Тем не менее, и в этом образце часть фосфатного модификатора остается свободным, о чем явно свидетельствуют п.п., ответственная за колебания P-O-P групп в полифосфатной структуре.

Таким образом, в работе показана ключевая роль ионов серебра, которые выступают центрами кристаллизации в силикатно-фосфатном материале. В результате



система из аморфной переходит в кристаллическую начиная уже с 300 °С.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

## СИНТЕЗ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ НОСИТЕЛЕЙ ПОЛИМЕРМЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ИЗ КАРБОНИЗАТА РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

*Ефремова С.В., Бунчук Л.В., Корабаев А.С., Ауезханова А.С., Жармагамбетова А.К.*

РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан», г. Алматы, Казахстан, ул. Жандосова, 67,  
secretar\_rgp@mail.ru, [s\\_yefremova@cmrp.kz](mailto:s_yefremova@cmrp.kz)

Ранее нами сообщалось о создании углеродных сорбентов из рисовой шелухи. В виду высокой зольности последней (~15%) процесс получения углеродных сорбентов, основанный на карбонизации исходного сырья, включает стадию обеззоливания получаемого карбонизата, состоящую в его обработке раствором гидроксида натрия, что неизбежно влечет за собой образование отхода – раствора силиката натрия с содержанием SiO<sub>2</sub> 100 г/дм<sup>3</sup>.

В связи с этим для обеспечения безотходного технологического процесса целью настоящей работы было определено получение силикагеля, оценка его структурно-сорбционных характеристик и апробация в качестве носителя полимермедных катализаторов.

Известными способами с использованием вышеуказанного раствора силиката натрия и растворов соляной и серной кислот были получены щелочной, кислый и нейтральный силикагели, которые промывали растворами с различными значениями pH. Структурно-сорбционные характеристики полученных образцов представлены в таблице. *Таблица.*

Структурно-сорбционные характеристики силикагелей, полученных из карбонизата рисовой шелухи

pH гидрогеля	pH промывной воды	Кажущийся уд. вес, г/см <sup>3</sup>	Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
2,5	1,7	1,33	0,30	580
2,5	5	1,00	0,55	596
2,5	9	0,80	0,79	435
7	1,7	1,0	0,52	550
7	5	0,90	0,66	405
7	9	0,81	0,79	450
9	2	0,85	0,70	565
9	10	0,83	0,72	270

Синтезированные образцы апробировали в качестве носителей для получения медьсодержащих катализаторов. Для более прочного закрепления ионов меди на носителях последние обрабатывались растворами полимеров полигексаметиленгуанидина и полиэтиленгликоля. Исследование полимермедных нанесенных на кремнийсодержащие носители с разными структурно-сорбционными характеристиками катализаторов показало, что они проявляют значительную каталазную активность (которая усиливается с ростом удельной поверхности носителя) в реакции разложения пероксида водорода, что позволяет их использовать в окислительных процессах.

### ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ПОРОШКОВ НА АКТИВНОСТЬ

## АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ПРИ СПЕКАНИИ

*Зеленский В.А., Анкудинов А.Б., Пенкин А.Г., Алымов М.И.*

Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Москва, Россия,  
[zelensky55@bk.ru](mailto:zelensky55@bk.ru)

Акустико-эмиссионный метод является эффективным инструментом изучения физико-химических процессов, протекающих в материалах в результате воздействия на материал различного рода внешних факторов. Показано, что метод применим для изучения стадий процесса спекания порошковых материалов. Целью данной работы являлось выявление влияния дисперсности порошков на активность сигналов акустической эмиссии при жидкофазном спекании прессовок.

Для исследования параметров акустической эмиссии в процессе жидкофазного спекания была выбрана бинарная порошковая система, состоящая из смеси порошка вольфрама со средним размером частиц 5 мкм и 20 мас.% порошка меди разной дисперсности. Исследования проводили на прессовках двух типов: с применением нанопорошка меди со средним размером кристаллитов около 100 нм (средний диаметр частиц  $D$  равен 0,4 мкм.) и с применением медного порошка марки ПМС-1 с последующим просевом через сито с ячейкой 40 мкм. Нанопорошок меди был получен химико-металлургическим методом. Цилиндрические прессовки диаметром 12,1 и высотой 14,5 мм плотностью 9,0 г/см<sup>3</sup> (относительная плотность 57%) исследовали на акустико-эмиссионном комплексе, включающем в себя систему СДС1008 с программным обеспечением «Maestro».

Выявлено, что на порошковой композиции с использованием нанопорошка меди активация акустической эмиссии при повышении температуры практически совпадает с началом плавления легкоплавкой составляющей порошковой прессовки и сопровождается начальной стадией плавления. В частотном спектре сигналов на участке преобладают спектральные компоненты в диапазоне частот 100-400 кГц, но отчетливо проявляются и высокочастотные составляющие (400-900 кГц). При охлаждении в процессе кристаллизации также наблюдаются акустические сигналы, преобладают компоненты частотного диапазона 100-400 кГц, высокочастотные компоненты (выше 400 кГц) менее выражены, чем в сигналах на участке плавления. В процессе всего спекания энергетическая насыщенность акустической эмиссии имела невысокий уровень.

Прессовки с применением медного порошка марки ПМС-1 характеризуются чрезвычайно низким уровнем акустической эмиссии. В процессе спекания регистрируются одиночные акустические импульсы, амплитуда и энергия которых незначительно превышает уровень шумов. Эмиссия имеет хаотический характер и не позволяет контролировать кинетику процесса вследствие невозможности установления корреляции со стадиями процесса спекания образца.

Выявлено, что порошковые материалы при спекании обладают гораздо меньшей энергетической насыщенностью сигналов акустической эмиссии в сравнении с активностью при пластическом деформировании литых кристаллических материалов при силовом воздействии. Обнаружено, что использование нанопорошка в качестве легкоплавкой составляющей порошковой прессовки повышает активность акустической эмиссии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-08-00175).

**ПОРОШКОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПЛОТНОГО**

## КЕРМЕТА НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА НИКЕЛЯ

*Зеленский В.А., Анкудинов А.Б., Алымов М.И., Трезубова И.В.*

Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Москва, Россия,  
[zelensky55@bk.ru](mailto:zelensky55@bk.ru)

В настоящее время интенсивно проводятся работы по созданию инертного материала для нерасходуемых анодов электролизеров, используемых в алюминиевой промышленности. Условия работы предъявляют к материалу жесткие требования по комплексу физико-химических свойств. Перспективны разработки получения высокоплотных керметных материалов методами порошковой металлургии. Целью настоящей работы является отработка режимов порошковой технологии и получение электропроводящего керметного материала системы феррит никеля-никель с высокой плотностью.

В качестве керамической составляющей материала использовали феррит никеля с отношением  $Ni/(Ni+Fe) = 0,31$ . Электропроводящей фазой являлся никель. Содержание никеля в серии из пяти исследованных составов образцов варьировалось от 2 до 15 мас.%. Изготовление образцов производилось методами порошковой металлургии. При подготовке шихт использовали нанопорошок никеля со средним размером частиц 70 нм.

Спекание прессовок осуществляли в вакууме в диапазоне температуры от 1150 до 1300°C по программе: нагрев за 4 ч до температуры спекания, выдержка 4 ч, охлаждение за 1 ч до 1000°C, далее охлаждение с печью.

Плотность синтезированных образцов зависит от температуры спекания:

Содержание никеля, масс. %	Плотность, %			
	1150°C	1200°C	1250°C	1300°C
2	97,4	99,5	99,9	99,9
4	97,1	99,1	98,4	98,2
6	97,3	98,4	98,1	98,1
10	96,1	96,2	95,1	93,6
15	96,1	96,8	96,1	95,3

Для образца с содержанием никеля 2 мас.% плотность постоянно увеличивается с ростом температуры спекания. Наибольший прирост наблюдается при повышении температуры до 1200°C, в дальнейшем процесс выходит практически на насыщение. Для всех остальных образцов максимальная плотность достигается при температуре спекания 1200°C. Это является качественным отличием от поведения образца с 2 мас.% никеля. Во всем исследованном диапазоне температуры спекания не обнаружено выпотевания металла из кермета независимо от содержания никеля.

Металлографические исследования показали, что в образце с 2 мас.% никеля последний скапливается по границам спеченных керамических частиц в виде тонких пленок. В образце с 15 мас.% никеля округлые выделения широкого диапазона размеров относительно равномерно распределены по керамике.

Рентгенофазовый анализ образцов показал, что керамическая составляющая исследованных материалов состоит из стехиометрической шпинели  $NiFe_2O_4$  и шпинели нестехиометрического состава с обогащением по железу  $(Ni, Fe)Fe_2O_4$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-08-00175).

## ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СИНТЕЗ АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ

*Ильин А.А., Железнова А.Н., Скотнова А.В., Ильин А.П.*

ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»  
e-mail: [ilyin@isuct.ru](mailto:ilyin@isuct.ru)

В настоящее время цементы на основе алюминатов кальция нашли широкое применение в качестве носителей и связующих добавок в производстве ряда важнейших катализаторов. Известно, что в системе  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  образуются различные соединения:  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ . В присутствии воды в системе  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  существуют несколько гидроалюминатов кальция, в которых мольное отношение  $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$  возрастает от 1 до 6. Установлено, что при синтезе алюминатов степень превращения изменяется в ряду  $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , что объясняется уменьшением их кислотных свойств. Расширение сырьевой базы, поиск недефицитного сырья и повышение эффективности его использования в производстве промышленных катализаторов являются важнейшими направлениями в усовершенствовании технологии катализаторов. Поэтому в настоящей работе изучен процесс механической активации смесей с различным соотношением гидроксида кальция и металлического алюминия.

Как показали данные химического анализа и анализ дифрактограмм, процесс механохимического окисления алюминия в присутствии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  сопровождается уменьшением характерных рефлексов фазы алюминия. При этом, степень окисления алюминия в результате 90 минут обработки не превышает 54%. Снижение содержания  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в активированной смеси приводит к снижению степени окисления алюминия. Так, при соотношении  $\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{Al} = 1:1$  степень окисления составляет 43%, а при мольном отношении  $\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{Al} = 1:2$  – 33%.

Согласно данным рентгенофазового анализа, основными продуктами механохимического синтеза при активации смесей  $\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{Al}+\text{H}_2\text{O}$  в широком интервале соотношений  $\text{CaO}:\text{Al} = 1:1\div 4$  являются соединения  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Анализ рентгенограмм свидетельствует о том, что уже в начальный период механохимической активации (МХА) происходит уменьшение размеров областей когерентного рассеяния фазы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , обусловленное уменьшением размеров кристаллитов, а также взаимодействием с образующимся  $\text{AlOOH}$  с последующим образованием гидроалюминатов кальция.

Состав образующегося продукта механохимической активации зависит от стехиометрического соотношения  $\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{Al}$ . Так, при мольном соотношении  $\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{Al} = 1:2$  в результате МХА в течение 45 минут образуется  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_3\text{AH}_6$ ), а при активировании исходной смеси, взятых в мольном соотношении  $\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{Al} = 1:4$  в течение 45 минут МХА образуется  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_3\text{AH}_6$ ) и  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_2\text{A}_2\text{H}_6$ ). А при активировании исходной смеси в мольном соотношении  $\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{Al} = 1:1$  появляется  $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$ ). Однако, на начальной стадии активирования исходных компонентов было обнаружено соединение бемит –  $\text{AlOOH}$ , который в последствии при взаимодействии с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  образует гидроалюминат кальция. Важной характеристикой катализатора на основе алюминатов кальция является их удельная поверхность. Как показали исследования по определению удельной поверхности, наибольшей удельной поверхностью – 10 – 11 м<sup>2</sup>/г обладает  $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ . Уменьшение содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в образцах приводит к уменьшению удельной поверхности, так при мольном соотношении  $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1:2$  составляет 5,8 м<sup>2</sup>/г, при соотношении 1:1 равна 5,4 м<sup>2</sup>/г, а при соотношении 1:4 – 6,9 м<sup>2</sup>/г.

**ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ТУГОПЛАВКИХ ДОБАВОК  
НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ  
МАТЕРИАЛОВ, ПРОИЗВЕДЕННЫХ В ПРОЦЕССЕ IN-SITU**

*Калашиников И.Е., Болотова Л.К., Чернышова Т.А.*

Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения  
им. А.А.Байкова РАН, Москва, Россия, 119991, Ленинский просп., д.49,  
e-mail: [chern@imet.ac.ru](mailto:chern@imet.ac.ru)

Одним из перспективных направлений развития нанотехнологий объемных металлических материалов является синтез металломатричных композиционных материалов (КМ) с использованием наноразмерных тугоплавких порошков в качестве компонентов полиармирования или модификаторов, изменяющих их структуру и механические свойства. Влияние наноразмерных добавок может быть прослежено на примере изменения структуры КМ, полученных в жидкофазном процессе в результате экзотермических реакций in-situ. Химические реакции in-situ между алюминиевыми расплавами и реакционно активными металлическими порошками формируют в матрице интерметаллидные армирующие фазы, термодинамически стабильные, не имеющие загрязнений на поверхности, с лучшими межфазными свойствами (смачиваемостью). Предполагается, что в присутствии наноразмерных тугоплавких частиц может происходить измельчение интерметаллидных фаз, изменение фазового состава, дисперсности структуры и свойств КМ.

КМ получали путем введения в матричный расплав реакционно активных металлических порошков и наноразмерных тугоплавких частиц. В качестве матрицы использовали технически чистый алюминий АД1, наполнители - 3 вес.% порошков титана ( $\leq 100$  мкм), 3 вес.% , порошков никеля ( $\leq 20$  мкм), а также наноразмерные частицы  $Al_2O_3$  и W (~50 нм), TiCN и W-C (~30 нм), полученные плазмохимическим синтезом. Изменяли длительность выдержки расплавов перед разливкой с целью определения влияния наноразмерных порошков на структуру КМ (количество, форму и размер интерметаллидных фаз, дисперсность эвтектик). Шлифы до и после травления просматривали на оптическом микроскопе Лейка DM ILM, оснащенный программой Qwin для анализа изображений. Фрагменты структуры анализировали на электронных микроскопах LEO 430i и FEI QUANTA 200 3D. Проводили рентгеновский микроанализ в точках. О модифицирующем влиянии добавок нанопорошков судили по изменению размера зерен матрицы, содержанию и размеру фаз, образующихся in-situ, дисперсности эвтектик. Проведен анализ структуры модельных in-situ КМ на базе алюминиевого сплава АД1 с добавками Ni и Ti. Показано, что введение наноразмерных порошков, полученных плазмохимическим синтезом, увеличивает дисперсность интерметаллидных фаз и стабилизирует их размер. Выявлено уменьшение размеров элементов эвтектики в КМ с добавками наноразмерных порошков: в два раза при нулевой выдержке расплава перед разливкой и в 1,6 раза при выдержке, равной 60 мин. При этом наблюдаются характерные для кристаллизации эвтектик отклонения осей роста стержней в присутствии тугоплавких фаз на фронте кристаллизации. По возрастающему модифицирующему влиянию на структуру КМ наноразмерные добавки располагаются в последовательности:  $Al_2O_3$ , W, W-C, TiCN. Данная последовательность определяется соотношением металлической и ковалентной связей в этих добавках, эпитаксиальным соответствием контактирующих кристаллических решеток и с их способностью к смачиванию алюминиевыми расплавами.

## ВЛИЯНИЕ ПЕРЕМЕННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ КРЕМНЕЗЕМА

Степанян А.В.<sup>1</sup>, Ширакян А.М.<sup>2</sup>, Камалян Т.О.<sup>2</sup>, Камалян О.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Арцахский государственный университет, Степанакерт, Арцах

<sup>2</sup>Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

[kamalyan@ysu.am](mailto:kamalyan@ysu.am)

Про влияние магнитного поля на людей, животных, растений и химических реакций известно давно. Однако до сих пор в литературе почти отсутствуют более или менее обоснованные объяснения механизма этого влияния. Одной из главных причин этого можно назвать то, что пока нет единого мнения относительно того подлежащего непосредственному измерению характеристики среды, которая может наиболее существенно изменяться под действием магнитного поля. В качестве такого параметра исследуемых растворов чаще всего используются электропроводность, плотность, поверхностное натяжение и др.. Однако из-за малых величин этих изменений, часто находящихся в пределах ошибки измерений, ни один из этих методов пока не является общепринятым. Учитывая, что текстурные характеристики пористых силикагелей, полученные золь-гель способом, сильно зависят от природы дисперсной среды и очень чувствительны к их изменениям [1], нами было изучено влияние переменного магнитного поля на текстурные параметры силикагелей.

Гель поликремневой кислоты получили в ячейке генератора переменного магнитного поля с напряжением около 10 гаусс в течение 15 часов без перемешивания. Текстурные параметры силикагелей определили по изотермам адсорбции бензола при 20 °С по методике [2].

Полученные результаты приведены в следующей таблице:

№	Частота магн. поля, герц	$S_{уд.}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{уд.}$ , см <sup>3</sup> /г	$d_{макс.}$ , Å
1	срав. обр.	192	452	76
2	20	172	560	55, 90
3	30	170	479	80
4	40	120	250	210
5	50	335	433	40

Как следует из приведенных данных, текстурные параметры силикагелей заметно отличаются друг от друга. В сравнение с образцом №1, полученный в обычных условиях, это наиболее ярко проявляется у образцов, полученные в магнитных полях с частотами 40 и 50 герц соответственно. Причем, если при 50 Гц удельная поверхность кремнезема в сравнении с образцом 1 увеличивается почти на 75%, то при 40 Гц она, наоборот, уменьшается на 35 %. Образец, полученный при частоте 40 Гц сильно отличается также по удельному адсорбционному объему и порасположению максимуму на кривой распределения пор по размерам. Таким образом можно констатировать, что происходящие под влиянием магнитного поля несущественные изменения свойств дисперсной среды, приводят к существенным изменениям текстурных параметров силикагелей, синтезированных золь-гель методом в переменном магнитном поле. Всестороннее изучение наблюдаемого эффекта может способствовать решению проблемы механизма влияния магнитного поля на водные системы.

1. Айлер Р. Химия кремнезема, М: Мир, 1982, Ч. 1/2, 1127 с.
2. Камалян О.А., *Колл. журн.*, 2010, 2, 281-283

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТРОЙНЫХ МАНГАНИТОВ СОСТАВА  
DyM<sub>3</sub>Ca<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub>.(M=Li, Na, K)**

*Сагинтаева Ж.И., Касенов Б. К., Касенова Ш. Б., Давренбеков С.Ж.*  
АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия»,  
Республика Казахстан, 100009, г. Караганда, ул. М. Газалиева, 4,  
E-mail: [phytoinform@nursat.kz](mailto:phytoinform@nursat.kz)

В последние годы внимание исследователей привлекают манганиты р.з.э., легированные щелочными и щелочноземельными металлами, в связи с их уникальными физико-химическими свойствами. В связи с этим нами твердофазным способом из стехиометрических количеств Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и карбонатов лития, натрия, калия и кальция синтезированы манганиты состава DyM<sub>3</sub>Ca<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (M = Li, Na, K). Установлено, что соединения кристаллизуются в ромбической сингонии (пр. гр. *Rm3m* искаженного перовскита) со следующими параметрами решетки: DyLi<sub>3</sub>Ca<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> –  $a=10,62$ ,  $b=10,88$ ,  $c=18,02\text{Å}$ ,  $V^0=2082,1\text{Å}^3$ ,  $Z=8$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}}=260,27\text{Å}^3$ ,  $\rho_{\text{рент}}=4,56$ ,  $\rho_{\text{пикн}}=4,96\text{ г/см}^3$ ; DyNa<sub>3</sub>Ca<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> –  $a=10,61$ ,  $b=10,81$ ,  $c=19,97\text{Å}$ ,  $V^0=2290,4\text{Å}^3$ ,  $Z=8$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}}=286,3\text{Å}^3$ ,  $\rho_{\text{рент}}=4,43$ ,  $\rho_{\text{пикн}}=4,65\text{ г/см}^3$ ; DyK<sub>3</sub>Ca<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> –  $a=10,54$ ,  $b=10,82$ ,  $c=22,87\text{Å}$ ,  $V^0=2608,2\text{Å}^3$ ,  $Z=8$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}}=326,0\text{Å}^3$ ,  $\rho_{\text{рент}}=4,13$ ,  $\rho_{\text{пикн}}=4,26\text{ г/см}^3$ .

Методом динамической калориметрии в интервале 298,15-673 К на приборе ИТС-400 исследованы температурные зависимости теплоемкости вышеуказанных манганитов. Установлено, что DyLi<sub>3</sub>Ca<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> при 373 К, а DyNa<sub>3</sub>Ca<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> при 398 К, а DyK<sub>3</sub>Ca<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> при 373 и 423 К имеют  $\lambda$ -образные эффекты, связанные с фазовым переходом II-рода. С учетом температур фазовых переходов, выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости, которые приведены ниже в таблице.

Уравнения температурной зависимости теплоемкости манганитов

Соединение	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$ , Дж/(моль·К)			Т, К
	a	$b \cdot 10^{-3}$	$-c \cdot 10^3$	
DyLi <sub>3</sub> Ca <sub>3</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	961,5±50,2	-(576,7±30,1)	411,6±21,5	298-373
	1351,5±70,6	-(2415,6±126,1)	-	373-398
	-(211,0±11,0)	1591,4±83,1	51,30±2,68	398-673
DyNa <sub>3</sub> Ca <sub>3</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	1415,0±75,7	-(1385,2±74,1)	587,7±31,4	298-398
	1120,7±60,0	-(1578,5±84,4)	-	398-423
	1211,3±64,8	253,1±13,5	1964,4±105,1	423-673
DyK <sub>3</sub> Ca <sub>3</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	896,4±16,0	-(542,6±27,8)	189,8±9,7	298-373
	153,3±79,0	-(2632,0±135,0)	-	373-398
	-1716,0±88,0	5547,2±284,6	-	398-423
	1500,8±77,0	-(2057,6±105,6)	-	423-448
	-(1961,7±100,6)	4093,7±210,0	-1418,6±72,8	448-673

## ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ С ЖИДКИМ ГАЛЛИЕМ

*Ковалёва С.А.<sup>1</sup>, Витязь П.А.<sup>1</sup>, Григорьева Т.Ф.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Объединённый институт машиностроения НАН Беларуси, Минск, Беларусь, 220072, ул. Академическая 12, [sveta\\_kovaleva@tut.by](mailto:sveta_kovaleva@tut.by)

<sup>2</sup> Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия, 630128, ул. Кутателадзе, 18, [grig@solid.nsc.ru](mailto:grig@solid.nsc.ru)

Изучение механизмов кристаллизации сплавов при химическом взаимодействии меди и ее соединений с жидким галлием имеет важное значение при разработке низкотемпературных композиционных припоев, позволяющих соединять разнородные материалы (стекло-металл, керамика-стекло, т.д.) с температурой распая до 400 °С. Наиболее принятой моделью взаимодействия твердой и жидкой компонент является модель, в которой твердый металл растворяется в жидком путем перехода атомов с поверхности твердой фазы и диффузионного отвода их в расплав от межфазной границы [1]. В связи с этим полагают, что при взаимодействии твердого металла с жидким интерметаллиды могут образовываться при химической реакции в жидкой фазе с последующей кристаллизацией, либо в результате химической реакции компонентов на межфазной границе с последующим ростом интерметаллидного слоя, причем процесс реакции не связан непосредственно с растворением. Альтернативным является предположение, что растворение твердого металла в жидком осуществляется путем диффузии атомов из жидкой фазы в твердую до образования в приграничном слое твердых растворов (либо интерметаллидов), концентрация которых, позволяет им переходить в жидкость путем плавления [1]. Цель работы – изучение зарождения интерметаллида CuGa<sub>2</sub> и его роста на границе раздела твердой и жидкой фаз при химическом взаимодействии меди и ее сплавов с жидким галлием. Взаимодействие проводили при температуре 40 °С.

В работе представлены результаты исследований топографии поверхности раздела твердой и жидкой фаз и морфологии, образующихся кристаллов интерметаллида CuGa<sub>2</sub>, полученные методами оптической, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии.

Показано, что интерметаллид CuGa<sub>2</sub> имеет крупные размеры и на свободной поверхности формируются хорошо ограниченные тетрагональные кристаллы. Образование интерметаллида происходит не сплошным слоем, а носит островковый характер. Отмечается слоисто-спиральный рост образующихся кристаллов.

На основании полученных данных предполагается модель химического взаимодействия растворенных компонентов меди и ее сплавов с жидким галлием с последующей кристаллизацией из расплава.

Работа выполняется в рамках интеграционного проекта СО РАН № 138 и БРФФИ №Т09СО-014 «Создание фундаментальных основ воздействия активации на регулирование процессов взаимодействия твердых металлов и их соединений с металлическими расплавами с целью создания функциональных материалов с заданной структурой и свойствами».

1. Савицкий А.П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. Новосибирск:Наука, 1991, 184 стр.



## КЕРМЕТЫ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА

*Колпаков М.Е., Дресвянников А.Ф., Петрова Е.В., Доронин В.Н.*

Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия  
mikon78@mail.ru

Металлокерамический материал обеспечивает сочетание высокой твердости, прочности, огнеупорности, свойственной оксидам, с пластичностью и прочностью, характерными для металла. Имея относительно невысокую плотность, он обладает достаточно высокой трещиностойкостью, ударной вязкостью и стойкостью к усталостному разрушению.

Один из вариантов получения керметов заключается в синтезе прекурсоров оксидно-металлических систем из водных растворов электрохимическими или химическими методами с последующим искровым плазменным спеканием (Spark Plasma Sintering - SPS). Температуры SPS-спекания на 200-500 °С ниже, чем при традиционном спекании.

В качестве одного из компонентов кермета использовали наноразмерный оксид алюминия, полученный электрохимическим способом [1]. Исходным материалом являлся гидроксид, полученный в результате анодного растворения металлического алюминия в коаксиальном электрохимическом реакторе.

Вторым компонентом кермета являлся нанодисперсный порошок железа, полученный электрохимическим восстановлением ионов железа(III) на суспендированной в раствор алюминиевой подложке [2]. Частицы представляют собой практически полую сферу, на поверхности которой размещаются зародыши аналогичной формы. В совокупности они образуют фрактальную структуру с размерностью 2,82.

Дифрактограмма образца, полученного в результате искрового плазменного спекания механической смеси оксида алюминия и порошка железа, синтезированных электрохимическими способами, выявила, что образец представлен следующими фазами: более 90% составляет  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , около 3%  $\alpha$ -Fe, остальное - бемит. Присутствие бемита объясняется, тем, что исходный оксид алюминия содержал остаточное количество этого компонента, а последующая температурная обработка была недостаточно продолжительна по времени для того, чтобы произошли фазовые превращения.

1. А.Ф. Дресвянников, Е.В. Петрова, М.А. Цыганова. *Ж. физ. химии*, 2010, **84**, 727-732.
2. М.Е. Колпаков, А.Ф. Дресвянников, Е.В. Пронина, Т.З. Лыгина, В.А. Гревцев, В.В. Власов. *Вестник Каз. технол. ун-та*, 2008, 31-39.

## ИНТЕРМЕТАЛЛИД $\text{Fe}_3\text{Al}$ НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСНОГО ПРЕКУРСОРА, ПОЛУЧЕННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

*Колпаков М.Е., Дресвянников А.Ф.*

Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия  
mikon78@mail.ru

Материалы на основе  $\text{Fe}_3\text{Al}$  относятся к классу особолегких перспективных конструкционных материалов, предназначенных для работы при высоких

температурах. Один из подходов к получению таких материалов заключается в синтезе прекурсоров из водных растворов электрохимическими методами с последующим искровым плазменным спеканием (Spark Plasma Sintering - SPS).

В данном исследовании образцы, содержащие элементные  $\alpha$ -Fe и Al, получали электрохимическим способом [1] и далее проводили SPS-обработку. Химический и фазовый состав, тонкую структуру железоалюминиевых систем определяли методом рентгеновской дифрактометрии. Данные системы представляют собой практически полые сферы, характеризующиеся фрактальной размерностью поверхности порядка 2,6-2,8 и представляющие собой твердый раствор замещения железа алюминием.

Согласно данным рентгенофазового анализа, исходный образец представляет собой механическую смесь  $\alpha$ -Fe и Al, а полученный путем спекания исходного материала спеченный образец состоит из  $\text{Fe}_3\text{Al}$  и  $\alpha$ -Fe. Наличие остаточного  $\alpha$ -Fe и полное отсутствие алюминия в спеченном образце указывают на избыток  $\alpha$ -Fe в прекурсор и возможность увеличения доли интерметаллической фазы (вплоть до 100%) путем подбора оптимального соотношения  $\alpha$ -Fe и Al.

Согласно данным работы [2] переход  $\alpha$ -Fe/ $\text{Fe}_3\text{Al}$  является процессом упорядочения первого порядка. SPS-обработка (табл.) приводит к уменьшению размера кристаллита  $\alpha$ -Fe (в  $\sim 1,3$  раза) и снижению микронапряжения (в  $\sim 20$  раз), практически не влияя на постоянную решетки  $\alpha$ -Fe.

Таблица. Результаты рентгенофазового анализа

Образец	Фазовый состав	Параметр кристаллической решетки, нм	Размер ОКР, нм	Микро-напряжение
Исходный прекурсор	$\alpha$ -Fe	0,2866	74,4	$1,7 \cdot 10^{-3}$
	Al	0,4049	214,7	$1,9 \cdot 10^{-7}$
Спеченный образец	$\alpha$ -Fe	0,2873	55,7	$8,7 \cdot 10^{-5}$
	$\text{Fe}_3\text{Al}$	0,5814	61,9	$2,4 \cdot 10^{-4}$
	Al	-	-	-

1. А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков, О.А. Лапина. *Ж. приклад. химии*, 2007, **80**, 9-14.
2. О. Кубашевски Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.

## СИНТЕЗ И РАСТВОР-РАСПЛАВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НОВЫХ РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ СТРОНЦИЙ-НИОБИЙ-ГАЛЛИЕВЫХ ГРАНАТОВ

*Копорулина Е.В., Мальцев В.В., Леонюк Н.И.*

Государственное учебно-научное учреждение Геологический факультет Московского государственного университета им.М.В.Ломоносова, 119991, ГСП-1, Москва, Россия

[evkop@geol.msu.ru](mailto:evkop@geol.msu.ru)

Синтетические разупорядоченные гранаты переменного состава  $\text{Ca}_3(\text{Nb,Ga})_{2-x}\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  (CNGG), активированные неодимом, перспективны для лазерных устройств с высокой выходной мощностью, генерирующих ультракороткие импульсы. В частности, теплопроводность кристаллов  $\text{Ca}_3(\text{Nb,Ga})_{2-x}\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  (CNGG), составляющая  $0.047 \text{ W/cm}^2\text{K}$ , намного превышает соответствующую характеристику у стекол ( $0.008 \text{ W/cm}^2\text{K}$ ) [A.Agnesi et.al, 2001; S.Nakai et.al., 1993]. Дальнейшее расширение области использования такого рода нестехиометрических материалов для лазерных и других

целей возможно за счет изо- и гетеровалентных замещений в пределах структурного типа, например, в позиции двухвалентного катиона. Цель представленного сообщения – попытка получения нового представителя этой группы гранатов, а именно  $\text{Sr}_3(\text{Nb,Ga})_{2-x}\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  (SNGG).

Исходные составы SNGG, предполагающие незначительную степень разупорядочения гранатовой структуры, выбирались с учетом электронейтральности соединения. Предпочтение было отдано составам:  $\text{Sr}_3\text{Nb}_{1.8}\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Sr}_3(\text{Nb}_{1.77}\text{Ga}_{0.05})\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Sr}_3(\text{Nb}_{1.62}\text{Ga}_{0.03})\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ . Твердофазный синтез осуществлялся в течение от трех часов до девяти суток при 1000-1350°C. Ход реакций контролировался с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометры ДРОН УМ1 и Stoe StudI MP) и сканирующей электронной микроскопии (Leo 1420VP+INCA-300). Дифференциально-термические исследования проводились на анализаторе Derivatograph Q-1500 D.

Показано, что при сравнительно низких температурах (1000°C) твердофазного синтеза в системе сосуществуют Sr-Nb-Ga-гранаты, оксид трехвалентного галлия и галлат стронция. Увеличение времени прокаливания (с 3 до 9 суток) в этом случае не оказывает существенного влияния на качество и характер взаимоотношения фаз. Более ощутимо на интенсивности реакций сказывается температура процесса даже при незначительном времени выдержки (от 5ч до 1сут). По мере ее повышения до 1350°C качество гранатового материала значительно улучшается и уменьшается количества сопутствующих фаз. Выбранный микронный и субмикронный диапазон объектов исследования весьма чувствителен и информативен для анализа фазовых соотношений, кинетики и механизма твердофазного синтеза. Конгруэнтное, по предварительным данным, плавление гранатов выбранных составов происходит в диапазоне 1350-1400°C с максимумом эндотермического эффекта при 1365°C. Эти данные хорошо согласуются с морфологическими наблюдениями, сделанными с помощью аналитической сканирующей электронной микроскопии.

В заключении анализируются первые результаты по раствор-расплавной кристаллизации SrNbGa-гранатов с использованием в качестве расплаво-растворителей тримолибдата калия и оксида свинца.

Исследования проведены при финансовой поддержке гранта РФФИ-ГФЕН-а №08-05-92200.

1. Agnesi A., Dell'Acqua S., Guandolini A., Real G., Cornacchia F., Toncelli A., Tonelli M., Shimamura K., and Fukuda T. *IEEE J. Quantum Electron.* 2001, **37**, 304.
2. Nakai S., Fukuda T and Timoshechkin M.I. *Appl. Opt.* 1993, **32**, 7387.

## ПОДАВЛЕНИЕ ЭФФЕКТА ТОМСОНА ПРИ ТЕРМОДИФФУЗИИ МЕДИ В ВЕТВЯХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ СУПЕРИОННОГО ПРОВОДНИКА $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$

*Коржув М.А.*

Государственное учреждение Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Москва, Российская Федерация, 119991, Ленинский просп., 49, [korzhuev@ultra.imet.ac.ru](mailto:korzhuev@ultra.imet.ac.ru)

Сплавы на основе суперионного проводника  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  (температура перехода  $T_c = 413$  К) имеют высокую термоэлектрическую эффективность  $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa \sim 0,001 \text{ K}^{-1}$  (здесь  $\alpha$ ,  $\sigma$  и  $\kappa$  – коэффициент Зеебека, удельные электропроводность и теплопроводность) и используются для изготовления р- ветвей среднетемпературных ( $T = 500-800$  К) термоэлектрических генераторов (ТЭГ) [1]. При работе в больших

перепадах температур  $\Delta T$  в ветвях ТЭГ развивается эффект Томсона ( $\Delta\alpha_\tau / \Delta T > 0$ ), снижающий эффективность приборов  $Z \cong (\alpha \pm \Delta\alpha_\tau/2)^2 / (\sigma \kappa)$ . В настоящей работе для подавления эффекта Томсона в ветвях ТЭГ использован термодиффузионный эффект (ТДЭ), который сопровождается сверхбыстрым переносом подвижной меди от «горячего» конца ветви к «холодному» [1]. При диффузии меди в перепаде температур возникают градиенты состава ( $\nabla x$ ) вдоль ветвей и эффект Томсона меняет знак  $\Delta\alpha_x / \Delta x < 0$  (кривые 2, 4, 6  $\rightarrow$  1, 3, 5, рис.). В результате эффективность приборов существенно увеличивается  $Z = 0,0035 \rightarrow 0,00113 \text{ K}^{-1}$  ( $x = 0,01$ ). Для подавления эффекта Томсона в ТЭГ стандартными методами требуется использование дорогостоящих неоднородных по длине составных, или «градиентных» ветвей.

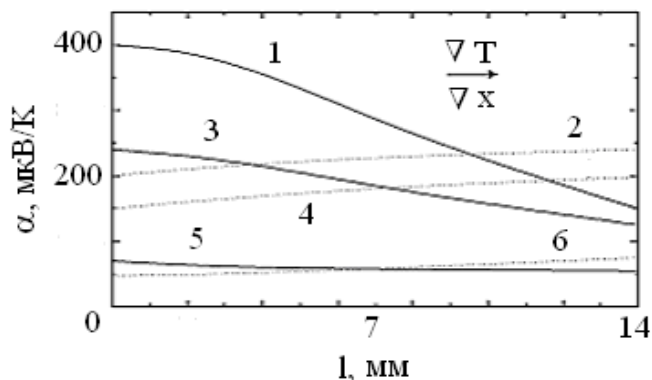


Рис. Распределение термо-э.д.с.  $\alpha$  вдоль образцов  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , в перепаде температур 500/ 700 К до (2, 4, 6) и после (1, 3, 5) термодиффузии меди.  $x$ : 1, 2- 0,006; 3, 4 – 0,015; 5, 6 – 0,055.

Теплота суперионного перехода в  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  имеет большую величину ( $Q_c = 6,55-7,76$  кДж/моль, что может быть использовано для аккумуляции энергии в ветвях ТЭГ. Оценки показывают, что ветви ТЭГ, изготовленные из  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  общей массой  $m \sim 10$  кг могут накопить до  $Q \sim 260$  кДж тепловой энергии, а затем (при к.п.д. преобразования энергии  $\eta = 4\%$ ) выработать до  $\sim 10$  кДж электрической энергии, что может быть достаточно, например, для пуска двигателя автомобиля при аварийной ситуации.

1. М.А. Коржуев, И.В. Катин, в сб.: *Актуальные проблемы физики твердого тела*. Минск: ИФТТП, 2009, 60-62.

## АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ПЕРЕНОСА МЕДИ К ТОЧКАМ НАИБОЛЬШЕГО ИЗНОСА В КОМПРЕССОРНЫХ ХОЛОДИЛЬНЫХ АГРЕГАТАХ

*Коржуев М.А., Катин И.Е., Гранаткина Ю.В., Нихезина И.Ю.*

Государственное учреждение Институт металлургии и материаловедения им. А.Байкова РАН, Москва, Российская Федерация, 119991, Ленинский просп., 49,  
[korzhuev@ultra.imet.ac.ru](mailto:korzhuev@ultra.imet.ac.ru); [i.katin@mail.ru](mailto:i.katin@mail.ru)

Известно, что компрессоры холодильников могут работать без ремонта десятки лет (эффект безызносности (ЭБ)) [1]. Причиной ЭБ является образование защитной (сервовитной) пленки (СП) на основе меди ( $h = 1-2 \mu$ ) на поверхностях трения (сталь/сталь) в результате растворения соединительных медных трубок компрессора. Ионы меди поступают в масляно-фреоновую смесь, являющуюся смазочным материалом, и избирательно переносятся (ИП) в зону фрикционного контакта (7, рис.1).

Характер трения в системе изменяется (СП/СП) и детали холодильников практически не изнашиваются (рис.2). Активность масляно-фреоновой смеси по отношению к медным трубкам холодильника связана с окислением смазки и

образованием в зоне трения слабых кислот. При формировании СП на стальных деталях скорость окисления смазки снижается, и растворение трубок прекращается. Наоборот, при повреждении отдельных участков СП процессы ИП меди возобновляются, что делает ЭБ самоподдерживающимся процессом, обеспечивающим макроскопическую устойчивость всех узлов трения в системе [1].

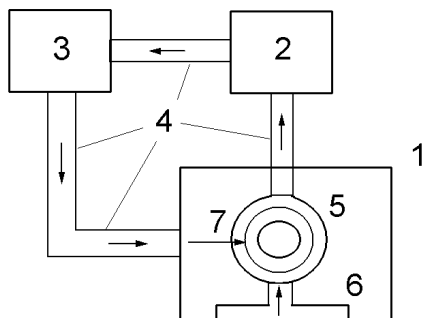


Рис.1. Схема ИП меди в холодильнике. 1- компрессор; 2- конденсатор; 3- испаритель; 4- медные трубки с фреоном; 5- узел трения; 6- масло; 7- медная пленка.

Рис.2. Основные узлы трения в холодильнике. Цилиндр и поршень компрессора (слева) и кривошипно-шатунный механизм (справа).

Заметим, что ЭБ в системе (рис.1) обеспечивает ИП микроскопических объектов- ионов меди (ионный радиус  $r \sim 0,91 \cdot 10^{-10}$  м), которые поддерживают, в свою очередь, стабильность макроскопических объектов – сервоитных пленок ( $h \sim 10^{-6}$  м) и узлов трения ( $l \sim 0,1$  м). Указанные процессы самоорганизации диссипативных систем широко распространены в природе и особенно характерны для живых организмов [2].

1. Д.Н. Гаркунов. *Триботехника*. М.: Машиностроение. 1989. 328 с.
2. *Нанонаука и нанотехнологии*. М.:Юнеско. 2009. 992 с.

## КИНЕТИКА АКТИВИРОВАННОГО СПЕКАНИЯ ОКСИДА КАДМИЯ

*Филатова Н.В., Косенко Н.Ф.*

ГОУВПО "Ивановский государственный химико-технологический университет",  
Иваново, Россия, [fogn@isuct.ru](mailto:fogn@isuct.ru)

Процессы твердофазного взаимодействия, в частности спекание, всегда требуют высокотемпературной термообработки. В связи с этим снижение энергозатрат по сей день является одной из важнейших проблем, связанных с созданием высококачественных конкурентоспособных изделий технической керамики. Давно установлено, что для снижения температуры спекания материала последний необходимо привести в активное состояние. Активирование веществ связано с возникновением дефектов, природа и количество которых определяют характер течения твердофазного процесса. Однако веществу, обладающему высокой разупорядоченностью структуры, которая распространяется глубоко в объем кристаллитов, требуется более длительное время на релаксацию возникших напряжений. Таким образом, высокоэнергетическое активирование порождает действие двух противодействующих факторов: повышение коэффициентов диффузии активных частиц и необходимость залечивания не только поверхностных, но и глубинных дефектов.

Известно, что подведение механической энергии к телу приводит к повышению его реакционной способности и ускорению твердофазных процессов. Однако нами было установлено, что оксиды металлов (II), имеющие структурный тип галита, неоднозначно воспринимают механическую энергию, подводимую различными способами.

В данной работе изучена кинетика спекания оксида кадмия (структурный тип галита) после приложения механической энергии, подводимой различными способами. Активирование осуществляли в планетарной мельнице, где преобладает ударное воздействие, и в шаро-кольцевой мельнице, в которой на частицы порошка действуют в основном сдвиговые нагрузки. Степень протекания процесса спекания оценивали по изменению объемной массы образцов, пользуясь методикой В.М. Гропянова.

Ударное воздействие в планетарной мельнице приводит к многочисленным нарушениям в кристаллической решетке вещества, т.е. к накоплению разнообразных структурных и химических дефектов, а следовательно, к существенному повышению дефектности структуры. Энергия активации процесса спекания активированного материала снижается с  $217 \pm 7$  кДж/моль (для неактивированного оксида) до  $162 \pm 4$  кДж/моль – для CdO, обработанного в планетарной мельнице.

При истирающем типе воздействия основные изменения происходят в поверхностных слоях, при этом глубинные части зерен не затрагиваются. Такая механическая обработка приводит к снятию поверхностного, наиболее дефектного слоя, при этом кристаллы приобретают более низкую объемную дефектность, что позволяет получить более плотную структуру формирующегося при спекании материала за счет уменьшения границы раздела зерен. Это в свою очередь приводит к понижению энергии активации спекания до  $134 \pm 6$  кДж/моль и к повышению степени уплотнения материала.

Таким образом, способ подведения механической энергии оказывает существенное влияние на кинетические параметры процесса спекания CdO, имеющего структуру NaCl.

## КИНЕТИКА ШПИНЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ

*Смирнова М.А., Косенко Н.Ф.*

ГОУВПО "Ивановский государственный химико-технологический университет",  
г. Иваново, Россия, [sma@isuct.ru](mailto:sma@isuct.ru)

Механическая активация является весьма распространенным методом повышения реакционной способности различных веществ и материалов сложного состава. В предыдущих работах нами было отмечено различное поведение оксидов алюминия и магния в процессе механической обработки. Так, оксид алюминия становится более активным при использовании механического воздействия любого типа. Оксид магния ведет себя неоднозначно. В активаторах преимущественно ударного воздействия наблюдается его реакционная способность возрастает, тогда как после истирающей обработки происходит снижение активности, которое было объяснено с позиции модели микроструктурного упорядочения поверхности оксида магния, описанной в работе /1/. В настоящей работе нами было рассмотрено влияние вида и способа обработки шихты, состоящей из оксидов алюминия и магния, на скорость реакции образования шпинели  $MgAl_2O_4$ .

В работе использовали порошкообразные оксиды алюминия и магния в виде корунда и периклаза соответственно. Шихту готовили простым смешением

компонентов; смешением оксидов, один из которых был предварительно обработан в планетарной (ПМ) или шаро-кольцевой мельницах (ШКМ); совместной обработкой компонентов в одной из мельниц. Образцы готовили смешением стехиометрических количеств исходных оксидов с последующим прессованием таблеток при давлении 200 МПа. Термообработку осуществляли при температурах 900-1450 °С в течение 30-240 мин. Содержание шпинели определяли с помощью количественного рентгенофазового анализа, проверку выполняли гравиметрическим методом.

Для расчета эффективных констант скорости реакции образования  $MgAl_2O_4$  ( $k$ ) использовали уравнение Гинстлинга-Броунштейна:  $1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = k_{Г-Б}\tau$ .

Полученные величины констант показывают, что наиболее эффективно использование планетарной мельницы при любом способе подготовки шихты. Это является следствием активирования материала за счет ударного воздействия и быстрого накопления дефектов в поверхностном слое. Наибольший выход шпинели получен при совместной обработке компонентов; при этом константа скорости реакции увеличивается в ~ 6 раз, что связано с увеличением площади контактных зон между реагирующими частицами. При обработке компонентов по отдельности скорость шпинелеобразования несколько снижается: активация периклаза ускоряет реакцию в ~ 5 раз, корунда в ~3 раза.

При обработке шихты в ШКМ происходит возрастание константы скорости всего в 1,7 раза по сравнению с простым смешением компонентов. Истирающая обработка оксидов по отдельности приводит к замедлению реакции шпинелеобразования. Снижение активности корунда можно объяснить образованием агрегатов, а значит, уменьшением удельной поверхности порошка. Наибольшее снижение скорости реакции наблюдается при истирании оксида магния, что также может быть объяснено моделью микроструктурного упорядочения поверхности.

1. Косенко, Н.Ф. Влияние истирающей обработки оксида магния на скорость его растворения // Неорган. матер. – 2008. – т. 44. - № 8. – С. 954-957.

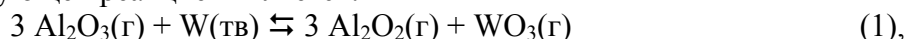
## ОКИСЛЕНИЕ W-НАГРЕВАТЕЛЯ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ КРИСТАЛЛОВ ЛЕЙКОСАФИРА ИЗ РАСПЛАВА МЕТОДОМ ГНК

*Костомаров Д.В., Багдасаров Х.С., Антонов Е.В.*

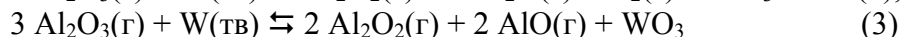
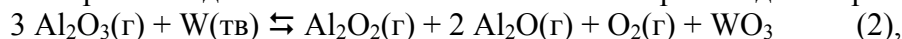
Учреждение Российской академии наук Институт кристаллографии имени А.В.Шубникова РАН, Москва, Россия, Ленинский пр.59

E-mail: [bagdasarov@ns.crys.ras.ru](mailto:bagdasarov@ns.crys.ras.ru)

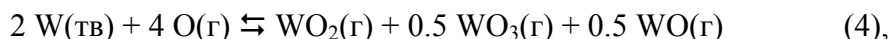
Методами стохастического моделирования (Монте-Карло) и минимизации свободной энергии Гиббса проанализировано поведение системы  $Al_2O_3-W$  при  $T = 2350-2500K$  и  $P = 1-1 \cdot 10^{-5}$  бар. Расчеты, проведенные с помощью программы DIANIK, позволили выявить основные закономерности поведения системы. Так, при  $P = 1-1 \cdot 10^{-2}$  бар доминирующей реакцией является:



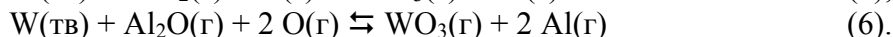
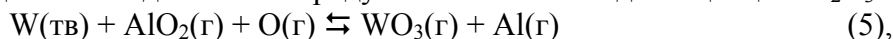
При  $P = 1-1 \cdot 10^{-3}$  бар взаимодействие компонентов системы происходит по реакциям:



В условиях вакуума ( $P = 1 \cdot 10^{-5}$  бар) преобладающими становятся реакции “прямого” окисления вольфрама:



а также реакция взаимодействия с продуктами частичной диссоциации  $Al_2O_3$ :



Атомарный кислород в системе образуется за счет диссоциации  $Al_2O_3$ :



Из приведенных реакций видно, что преобладающим продуктом окисления является триоксид вольфрама, доля которого в газовой фазе даже при  $P = 1 \cdot 10^{-5}$  бар составляет ~ 88 мол. %.

Рассмотренные процессы позволяют сделать вывод о том, что для снижения негативного воздействия кристаллизуемого вещества на W-нагреватель целесообразно осуществлять рост при  $P = 1$  бар (уменьшает испарение  $Al_2O_3$ ) и в слабо-восстановительной атмосфере (предотвращает образование  $O_2$ ;  $O$ ;  $Al_2O_2$ ;  $Al_2O$ ;  $AlO$ ). Такой контролируемой атмосфере для кристаллизации отвечает состав:  $Ar + H_2$ .

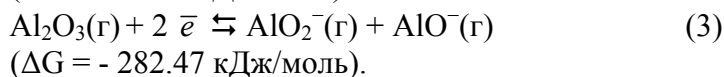
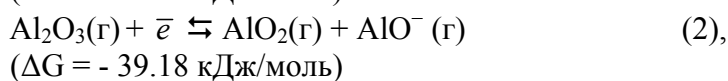
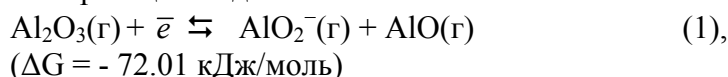
## ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА РАСПЛАВА И ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 2350–2500 К И ДАВЛЕНИИ 1 БАР

*Костомаров Д.В.*

Учреждение Российской академии наук Институт кристаллографии имени А.В.Шубникова РАН, Москва, Россия, Ленинский пр.59

E-mail: [bagdasarov@ns.crys.ras.ru](mailto:bagdasarov@ns.crys.ras.ru)

Методом минимизации свободной энергии Гиббса (программа DIANIK) рассмотрено поведение расплава  $Al_2O_3$  и газовой фазы над расплавом при режимах, обычно используемых для выращивания лейкосапфира. Установлено, что испарение  $Al_2O_3$  происходит преимущественно конгруэнтно (его доля в газовой фазе составляет ~ 93 мол. %). В то же время участие в процессе свободных электронов, возникающих в атмосфере кристаллизации благодаря термоэмиссии Мо-контейнера и W-нагревателя, обеспечивает протекание реакций вида:



Реакции (1)-(3) от давления не зависят.

Аналогично, преобладающими реакциями электронно-ионного взаимодействия в расплаве будут реакции, приводящие к образованию тех же комплексов, хотя в данном случае возможно и образование катионов  $Al^+$  и  $AlO^+$ . Таким образом, расплав  $Al_2O_3$  будет иметь явно нестехиометрический характер с дефицитом алюминия, поскольку концентрация кислорода в газовой фазе будет постоянно снижаться за счет его взаимодействия с агрегатами ростовой установки (при этом возможно образование целого ряда оксидов:  $WO$ ,  $WO_2$ ,  $WO_3$ ,  $(WO_3)_n$ ,  $MoO$ ,  $MoO_2$ ,  $MoO_3$ ,  $(MoO_3)_n$ . Следовательно, для выращивания кристаллов лейкосапфира стехиометрического состава можно использовать два варианта. В первом случае необходимо вводить в исходную шихту избыток алюминия; а во втором – создать слабо-восстановительную среду кристаллизации (смесь инертного газа с газом, обладающим восстановительными



свойствами). Последний способ предпочтительнее, поскольку, наряду с получением кристаллов стехиометрического состава, позволяет обеспечить защиту от окисления основных узлов ростовой установки и, тем самым, продлить срок их службы.

## **ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРУ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО И КАТИОННОГО КРАХМАЛОВ**

*Кочкина Н.Е., Падохин В.А.*

Учреждение РАН Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия  
vap@isc-ras.ru

Нанокomпозиты на основе крахмала и монтмориллонита (ММТ) представляют собой недорогие экологически безопасные материалы, получаемые из ежегодно возобновляемого сырья. Они способны успешно заменить синтетические полимеры в производстве пленочных, вспененных, сеточных и других упаковок, одноразовых столовых приборов и т.д.

Основным недостатком известных технологий получения данных нанокomпозитов является высокая энергоемкость, обусловленная длительностью диспергирования ММТ и гомогенизации смеси компонентов. Существенно снизить энергозатраты позволяет роторно-импульсное устройство комбинированного принципа действия (РИУ), обеспечивающее интенсификацию названных процессов.

В настоящей работе методом рентгенофазового анализа изучена структура нанокomпозитов, полученных с помощью РИУ. В качестве основы наноматериалов использовали природный кукурузный и катионный крахмалы. Наполнителем служил Даш-Салахнинский ММТ (межплоскостное расстояние – 1.2 нм) пластификатором – глицерин. Время синтеза наносистем в РИУ – 1 минута.

Установлено, что образец на основе природного крахмала содержит интеркалированный ММТ, для которого значение расстояния между кремнекислородными слоями составляет 1.84 нм. В данном случае, формирование наноструктуры композита, вероятно, обусловлено механическим внедрением макромолекул глицерина и полисахарида в межслоевое пространство ММТ.

Для образца на основе катионного крахмала характерно отсутствие базальных рефлексов в области малых углов дифракции на рентгенограмме, что свидетельствует об эксфолиации ММТ в нем. Здесь насыщение межплоскостных расстояний кристаллической структуры ММТ, по-видимому, происходит как за счет механических усилий, так и благодаря обменной адсорбции модифицированных крахмальных полисахаридов на силикатных слоях. В итоге, создаются условия, обеспечивающие разрушение кристаллов ММТ до единичных пластин, которые, благодаря интенсивному перемешиванию в РИУ, распределяются в биополимерной матрице.

Пленки, сформированные из полученных образцов, имеют улучшенные механические и барьерные свойства в сравнении с ненаполненными крахмальными образцами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 09-08-01172\_a и 09-08-97587 p\_центр\_a).

## БИОМИНЕРАЛИЗАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ ПРИРОДНЫХ МОНО- И ПОЛИСАХАРИДОВ

*Падохин В.А., Венедиктов Е.А., Кочкина Н.Е.*

Учреждение РАН Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия  
vap@isc-ras.ru

Восстановительные биоминерализационные методы получения наночастиц ряда металлов (Ag, Au, Cu и др.) в настоящее время привлекают внимание исследователей во всём мире. Это связано с тем, что они являются основой для создания перспективных экологически безопасных технологий получения наночастиц металлов и функциональных металлоорганических нанокомпозитов. Использование биоминерализационных методов в процессах получения наночастиц металлов позволяет гибко управлять формированием их дисперсного состава и формы. Образование и рост наночастиц минеральной фазы в реакционной системе происходит при этом под влиянием биоорганических соединений. Они играют, как правило, роль не только восстанавливающей, формирующей, но и, одновременно, стабилизирующей среды для синтезируемых наночастиц металлов. В докладе проанализированы основные стадии «классического» варианта процесса биоминерализации: 1) надмолекулярное упорядочивание биополимерных структур (происходящее, в природной среде, как правило, в клетке) или иначе формирование матрицы-темплета; 2) межфазное молекулярное распознавание, комплексообразование, восстановление и образование наноразмерных кластеров металла из водных растворов на (или в) матрице, сформированной биополимерными поверхностями (или в результате взаимодействия с биоорганическими молекулами); 3) рост наночастиц минеральной фазы. Подчёркнуто, что перечисленные этапы биоминерализации реализуется в различных природных объектах. Данные этапы биоминерализации являются отправным пунктом для создания разрабатываемых в настоящее время восстановительных биоминерализационных методов получения наночастиц металлов и металлоорганических нанокомпозитов. Рассмотрены примеры биоминерализационных методов синтеза наночастиц металлов в водных растворах углеводов. Показано, что для синтеза наночастиц ряда металлов могут быть использованы водные растворы моносахаридов (глюкозы, фруктозы и др.) и природных полисахаридов (крахмала, хитозана, декстрана и др.) играющих роль восстановителей - стабилизаторов. Рассмотрены возможные механизмы формирования наночастиц металлов в растворах моно-и полисахаридов, в частности, восстановление ионов металлов при их взаимодействии с ионогенными группами биополимеров и образование нанокластеров; адсорбция макромолекул биополимера на поверхности растущих наночастиц; агрегирование и срастание наночастиц, обусловленное флокуляцией полимеров; рост нанокластеров, поддерживаемый стационарной диффузией ионов металла через слой полимера, адсорбированного на поверхности нанокристаллической частицы. Отмечено, что для управления структурой и свойствами биополимерных матриц, процессом формирования наночастиц металлов целесообразно использовать направленные механические и акустические воздействия (импульсные, волновые, кавитационные и др.).

В качестве примеров в докладе рассмотрено применение метода восстановительной биоминерализации для получения наночастиц серебра в растворах химически и механохимически модифицированного крахмала и глюкозы.

## ВТОРИЧНАЯ ПРЕРЫВИСТАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ЭФФЕКТЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ НИОБАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И СЕРЕБРА

*Кравченко О.Ю., Вербенко И.А., Резниченко Л.А.*

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета  
e-mail: [ilich001@yandex.ru](mailto:ilich001@yandex.ru).

В последние годы всё большее внимание привлекают к себе экологически безопасные бессвинцовые сегнетокерамики. В ряде развитых стран приняты законы ограничивающие использование свинец-содержащих материалов в электронной технике [DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electronic equipment // Official Journal of the European Union. 2003. № 37. P. 19 – 23]. Наиболее перспективными кандидатами для замены последних являются твёрдые растворы на основе ниобатов щелочных металлов. Однако их широкому использованию препятствует ряд технологических трудностей, обусловленных, в частности, анизотропным ростом гигантских зёрен в ходе вторичной рекристаллизации. Таким образом, актуальным представляется проведение детальных исследований направленных на выявление закономерностей формирования зёрненной структуры в ходе самоорганизации в указанных керамических материалах.

В настоящей работе исследованы многокомпонентные системы  $[(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})_{1-x}\text{Li}_x](\text{Nb}_{1-y-z}\text{Ta}_y\text{Sb}_z)\text{O}_3$ ,  $(\text{Na}_{1-x-y}\text{K}_x\text{Cd}_{1/2y})\text{NbO}_3$ ; бинарные  $(\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$  и  $(\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x)\text{NbO}_3$ . Все объекты были получены по обычной керамической технологии. Для оптимизации их свойств использовали стехиометрическое и сверхстехиометрическое модифицирование. Изучение микроструктуры керамик проводили в отраженном свете на оптических микроскопах Neophot 21 и Leica 1500M. Для проявления зёрненной структуры использовались химическое и термическое травление.

Были рассмотрены два механизма вторичной прерывистой кристаллизации: первый – когда зёрненная структура формируется в присутствии посторонних, инертных по отношению к основному материалу, включений, прекращающих нормальный непрерывный рост зёрен и второй, реализующийся, когда примеси образуют активно взаимодействующую с основным материалом жидкую транспортную среду, что приводит вследствие осаждения из раствора к росту крупных зёрен. Установлено, что развитию второго механизма способствует строго определённое сочетание технологических факторов. Сложность фазовых диаграмм исследованных систем, кристаллохимические особенности образующихся ниобатов, высокая летучесть ниобатов щелочных металлов, способствующая накоплению вакансий способствуют формированию высокой степени композиционного беспорядка. При этом в ходе спекания происходит взаимодействие материала с внешней средой, что наряду с медленно развивающейся диффузионной картиной, в свою очередь, приводит нелинейной рекристаллизации, которую следует описывать в рамках фрактальной геометрии на языке скейлинговых структур рядом критических показателей. Уменьшение энтропии в указанных системах, о чём свидетельствует уменьшение деформации ячейки твёрдых растворов, полученных в определённых условиях, а также существенная, подчас критическая, зависимость свойств керамик от их термодинамической предыстории свидетельствуют о развитии в исследованных материалах явления самоорганизации.

Результаты представленной работы необходимо учитывать при разработке новых экологически безопасных сегнетопьезоматериалов.

**ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НА МЕДИ В  
РАСПЛАВЛЕННЫХ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ  
СОЛЯХ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ**

*Кудрякова Н.О., Пименова А.М., Гришина Е.П.*

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

[nkydo@mail.ru](mailto:nkydo@mail.ru)

Развитие техники и технологии существенно зависит от разработки и применения новых экологически безопасных и эффективных электролитных систем. В последние годы огромное внимание уделяется солям, которые находятся в расплавленном состоянии при обычных температурах (ионным жидкостям). Ионные жидкости обладают низкой токсичностью, не горючи, имеют высокую химическую и термическую стабильность, а также чрезвычайно устойчивы к электрическим воздействиям. Взаимодействие ионных жидкостей с металлами изучено мало, но, как показывают предварительные исследования, оно может сопровождаться образованием солевых пленок как продуктов коррозии.

В данной работе методом электрохимической импедансной спектроскопии изучены и проанализированы закономерности формирования поверхностных слоев на меди в естественно азрированных расплавах солей 1-бутил-3-метилимидазолия с анионами  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ . Исследования проводили при температуре  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  в диапазоне частот переменного тока  $10^{-2}$ - $10^5$  Гц при помощи анализатора амплитудно-фазовых характеристик Solartron SL 1260. Измерения осуществляли в течение 3 ч с интервалом 0.5 ч. Полученные экспериментальные данные обрабатывались при помощи программ ZPlot и ZView. Интерпретация результатов импедансных измерений сводилась к моделированию эквивалентных электрических цепей, адекватно описывающих процесс взаимодействия металла и ионной жидкости.

Установлено, что коррозионное взаимодействие меди со всеми изученными ионными жидкостями может быть описано эквивалентной электрической цепью, отражающей диффузионно-кинетический контроль скорости процесса. Помимо сопротивления переноса заряда и элемента СРЕ, схема включает элемент Варбурга и звено из параллельно соединенных емкости и сопротивления, которые характеризуют слой продуктов коррозии. На основании сопоставления величин сопротивления переноса заряда показано, что коррозионная активность ионных жидкостей в отношении меди убывает в ряду:  $\text{MImCl}^- > \text{MImBF}_4^- > \text{MImBr}^- > \text{MImPF}_6^-$ . При этом в наиболее коррозионно-активных солях (бромиде и хлориде 1-бутил-3-метилимидазолия) на поверхности меди формируются пленки продуктов коррозии, которые характеризуются низким сопротивлением и высокими значениями емкости. Согласно данным импедансометрии, в наиболее высокое сопротивление имеют поверхностные слои, сформировавшиеся в процессе коррозии меди в  $\text{MImPF}_6^-$ , а пленки, имеющие наименьшую емкость - в  $\text{MImBF}_4^-$ .

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии наук о материалах РАН №8 «Новые подходы к повышению коррозионной и радиационной стойкости материалов, радиоэкологической безопасности»

## НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ОБЪЕКТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ В ПЛАЗМЕ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО РАЗРЯДА

*Куравый В.Г.<sup>1</sup>, Игнатьева Л.Н.<sup>1</sup>, Суховерхов С.В.<sup>1</sup>, Ткаченко И.А.<sup>1</sup>, Бузник В.М.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия, E-mail [kvg@ich.dvo.ru](mailto:kvg@ich.dvo.ru)

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

В плазме импульсного высоковольтного разряда синтезированы нанокристаллические объекты, физическими методами изучены их строение и свойства. Получены нанодисперсный оксид свинца и нановискеры оксида олова (1); нанокристаллический порошок оксида вольфрама и оксида молибдена (2); порошок (3), содержащий фторполимерные нанокристаллиты размерами 20÷500 нм с вкраплениями фторидов железа размерами в несколько нм; нанопористое вещество, с размерами пор 2÷5 нм, (4), содержащее нанокристаллы оксифторида титана. Вещество (3) после прокаливания переходит в нанокристаллический композит оксида железа и углерода (5), (4) – в нанокompозит кристаллического оксида титана и фторированного углерода (6). Нанокристаллы оксифторида и оксида титана имеют размеры 20÷100 нм и построены из блоков размерами менее 10 нм. Для получения веществ, в случае (1) использовался разряд между расплавленными электродами из сплава олова и свинца, в случае (2) – между тонкими проволоками, в (3) и(4) использовалась совместная деструкция в плазме материалов электродов и фторопласта. Порошки (3) и (5) являются магнитотвёрдыми наноматериалами с большой коэрцитивной силой, при комнатной температуре равной 640 Э и 1600 Э, соответственно. Обнаружено, что (4) служит катализатором полимеризации ацетона. Вещества состава (1), (2) известны своими применениями в сенсорных и каталитических системах и электронике. Известно, что нанодисперсный оксид титана в его различных формах активно изучается и применяется для различных целей. На рисунках приведены примеры изображений некоторых полученных объектов, записанные на электронном сканирующем микроскопе высокого разрешения Hitachi S5500.

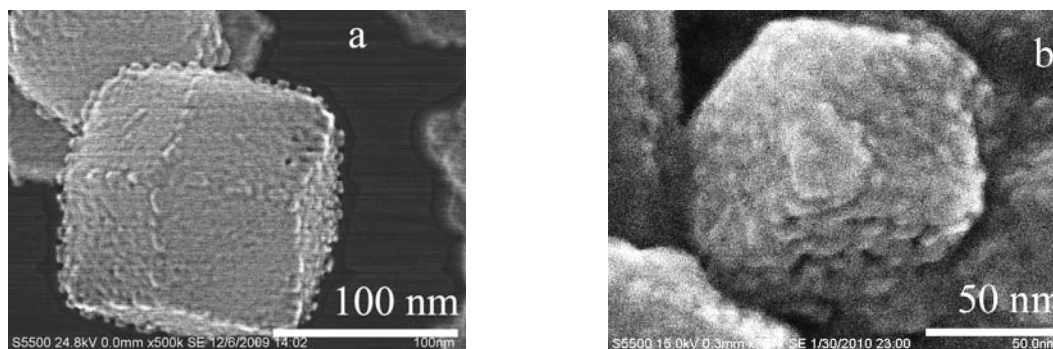


Рис. ЭСМ изображения фторполимерного нанокристаллита (а)  
и нанокристалла оксифторида титана (b).

Полученные результаты указывают на перспективность теоретического изучения полученных нанобъектов и на возможность их применения для практических задач.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов ДВО РАН 09-III-A-04-098

## ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ Li,Na/W/Mn/SiO<sub>2</sub> и Li,Rb/W/Mn/SiO<sub>2</sub>

Нипан Г.Д.<sup>1</sup>, Доктев А.С.<sup>2</sup>, Кольцова Т.Н.<sup>1</sup>, Козлов А.Е.<sup>3</sup>, Шадрин И.А.<sup>3</sup>,  
Копьева М.А.<sup>1</sup>, Тюняев А.А.<sup>2</sup>, Мухин И.Е.<sup>2</sup>, Кецко В.А.<sup>1</sup>, Дедов А.Г.<sup>2</sup>, Мусеев И.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии РАН, Москва, Ленинский пр., 31

<sup>2</sup>Российский государственный университет нефти и газа, Москва, Ленинский пр., 65

<sup>3</sup>Московский государственный университет, химический факультет, Москва,

Ленинские горы 1, стр.3

al57@rambler.ru

Проведены синтез и исследование фазового состава композитных материалов на основе SiO<sub>2</sub>, содержащих активные фазы оксидов марганца, вольфрама и щелочных металлов:

Композит	Фазовый состав по данным РФА
Li-W-Mn/SiO <sub>2</sub>	<b>SiO<sub>2</sub></b> -кристобалит: тетрагон., P4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 (92) ( $a=4.969 \text{ \AA}$ , $c=6.972 \text{ \AA}$ ); <b>SiO<sub>2</sub></b> -кварц: гексагональный., P3 <sub>2</sub> 21 (154) ( $a=4.925 \text{ \AA}$ , $c=5.398 \text{ \AA}$ ); <b>Li<sub>4</sub>WO<sub>5</sub></b> : триклинный, P-1 (2); <b>Li<sub>0,9</sub>MnO<sub>2</sub></b> : орторомб., Pnma (62); <b>MnWO<sub>4</sub></b> : моноклинный, P2/c (13)
Na-W-Mn/SiO <sub>2</sub>	<b>SiO<sub>2</sub></b> -кристобалит: ( $a=4.980 \text{ \AA}$ , $c=7.029 \text{ \AA}$ ); <b>SiO<sub>2</sub></b> -тридимит: орторомбический, C222 <sub>1</sub> (20) ( $a=8.525 \text{ \AA}$ , $b=4.985 \text{ \AA}$ , $c=8.115 \text{ \AA}$ ); <b>WO<sub>3</sub></b> : моноклинный, P2 <sub>1</sub> /n (14); <b>Na<sub>0,3</sub>WO<sub>3</sub></b> : гексагональный, P; <b><math>\alpha</math>-NaMnO<sub>2</sub></b> : моноклинный, P
Rb-W-Mn-/SiO <sub>2</sub>	<b>SiO<sub>2</sub></b> -кристобалит: ( $a=4.973 \text{ \AA}$ , $c=6.923 \text{ \AA}$ ); <b>SiO<sub>2</sub></b> -тридимит ( $a=8.140 \text{ \AA}$ , $b=4.960 \text{ \AA}$ , $c=8.300 \text{ \AA}$ ); <b>WO<sub>3</sub></b> : моноклинный, P2 <sub>1</sub> /n (14); <b>RbMnO<sub>4</sub></b> : орторомб., Pnma (62); <b>Rb<sub>0,27</sub>WO<sub>3</sub></b> : гексагон., P
Li,Na-W-Mn/SiO <sub>2</sub>	<b>SiO<sub>2</sub></b> -кристобалит: ( $a=4.956 \text{ \AA}$ , $c=6.917 \text{ \AA}$ ); <b>SiO<sub>2</sub></b> -кварц: ( $a=4.86 \text{ \AA}$ , $c=5.40 \text{ \AA}$ ); <b>Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub></b> : кубический, Fd3m (227); <b>Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub></b> : гексагон., R <sub>3</sub> (148); <b>MnO<sub>2</sub></b> : орторомб., Pnma (62)
Li,Rb-W-Mn/SiO <sub>2</sub>	<b>SiO<sub>2</sub></b> -кристобалит: ( $a=4.973 \text{ \AA}$ , $c=6.924 \text{ \AA}$ ); <b>SiO<sub>2</sub></b> -тридимит: ( $a=8.73 \text{ \AA}$ , $b=5.00 \text{ \AA}$ , $c=8.20 \text{ \AA}$ ); <b>LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> : кубический, Fd3m (227); <b>Rb<sub>0,27</sub>WO<sub>3</sub></b> : гексагональный., P

Синтезированные композиты могут использоваться как катализаторы одностадийного превращения метан-кислородной смеси в этилен, этан и их гомологи. Для управления фазовым составом силикатной матрицы впервые использованы смеси щелочных металлов. Обнаружились необычные явления: маленький катион Li<sup>+</sup> не позволяет Na<sup>+</sup> сформировать фазу тридимита, создавая полиморфное сочетание кристобалит + кварц, однако, большой катион Rb<sup>+</sup> подавляет влияние Li<sup>+</sup> и формирует смесь кристобалит + тридимит.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (грант 10-03-00582-а), федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы и гранта «Новые катализаторы для квалифицированной химической переработки нефти, природного газа и газового конденсата» аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)».

**ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ  
С САМООРГАНИЗУЮЩИМИСЯ НАНОРАЗМЕРНЫМИ СТРУКТУРАМИ В  
ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ЛИТЬЕМ**

Маленко П.И.

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

В настоящее время отсутствуют литейные алюминиевые сплавы, дающие механические свойства металла отливки, превышающие соответствующие показатели деформируемых термически обрабатываемых сплавов. В связи с этим актуально создание нового класса литейных алюминиевых сплавов, обеспечивающих увеличение прочности изделия в 1,5-2 раза и увеличение ресурса пластичности при обработке давлением в 2 раза. Получение таких свойств возможно только за счет создания наноструктуры, формирующейся в процессе литья в металлические формы и последующей кристаллизации отливки при заданных технологических параметрах. Это открывает возможность научно обоснованного проведения экспериментального исследования рассматриваемой проблемы и практической реализации таких методов.

Основная концепция получения массивных изделий из конструкционных материалов с улучшенными механическими свойствами связана с созданием условий для формирования низкоразмерных самоорганизующихся структур непосредственно в процессе изготовления деталей.

Термодинамические параметры получения точных отливок из алюминиевых сплавов методами литья под давлением и жидкой штамповки благоприятны для формирования самоорганизующихся наноструктур, дающих неоднородное кластерное расслоение однофазной системы без макроскопически проявляемого разделения ее на фазовые составляющие.

В настоящее время тенденция разработки новых алюминиевых литейных сплавов базируется, в основном, на экспериментальном подходе изучения проблемы. Это обусловлено тем, что природа металлических сплавов достаточно сложна и ее описание является сложной проблемой. Несмотря на большую изученность двойных и ряда сложных металлических систем, практически не исследованы различные типы многокомпонентных систем “металл-элементы”. Механизм физико-химического взаимодействия легирующих элементов с основным металлом остается по многим параметрам не ясным, особенно в области атомно-электронного взаимодействия элементов в условиях сильного отклонения от равновесия.

Современная теория динамических систем, а также физика неравновесных состояний позволяет по-новому взглянуть на процессы, происходящие в металлических системах на атомно-электронном уровне, что позволяет осуществлять расчет многокомпонентных систем “металл-элементы” на основе предлагаемой научно обоснованной теоретической модели, что повышает прочность и увеличивает ресурс пластичности металла.

Прогнозирование процесса формирования наноструктур непосредственно в процессе кристаллизации отливок позволит существенно упростить технологический процесс, что дает возможность гибко менять режим легирования алюминия в соответствии с поставленной задачей.

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).

## РЕГУЛИРОВАНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ТАНТАЛОВЫХ ПОРОШКОВ ПРИ НАТРИЕТЕРМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ

*Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Орлов В.М., Прохорова Т.Ю.*

Учреждение Российской академии наук Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им И.В. Тананаева

Россия, г. Апатиты, Академгородок 26а, [tantal@chemy.kolasc.net.ru](mailto:tantal@chemy.kolasc.net.ru)

Самым распространенным способом получения танталовых порошков является натриетермическое восстановление гептафторотанталата калия. Существует много вариантов ведения процесса. Одним из перспективных является вариант натриетермического восстановления гептафторотанталата калия ( $K_2TaF_7$ ) при котором твердый  $K_2TaF_7$  подается на поверхность расплавленного натрия (гетерофазное восстановление).

Цель настоящей работы – исследование влияния гранулометрического состава гептафторотанталата калия на гранулометрический состав порошков тантала, полученных гетерофазным восстановлением.

Процесс осуществляли путем подачи кристаллического гептафторотанталата калия на поверхность слоя жидкого натрия над расплавом эвтектической смеси хлоридов натрия и калия. Исходным материалом для восстановления служил  $K_2TaF_7$  следующего грансостава (мас. %):  $\geq 315$  мкм – 5,  $< 315 \dots \geq 160$  мкм – 24,  $< 160 \dots \geq 90$  мкм – 38 и  $< 90$  мкм – 33, так и выделенные рассевом отдельные фракции. Средний размер частиц тантала рассчитывали исходя из удельной поверхности порошка.

При восстановлении  $K_2TaF_7$  с размером кристаллов менее 315 мкм весь полученный порошок был представлен частицами менее 40 мкм. При наличии в  $K_2TaF_7$  фракции более 315 мкм имеет место образование значительного количества (до 25 %) частиц порошка, размеры которых превышают 40 мкм. Исследования показали, что существенной разницы в характеристиках порошка в зависимости от крупности частиц  $K_2TaF_7$ , если их размер менее 315 мкм, не наблюдается. Это, по-видимому, обусловлено тем, что, попадая на поверхность натрия, нагретого до температуры 700-800 °С, по существу, холодная частица  $K_2TaF_7$  испытывает большие температурные напряжения и может разрушаться. Эти напряжения еще более возрастают за счет подъема температуры в результате реакции восстановления, протекающей на поверхности частицы в месте контакта с жидким натрием. При этом напряжения, возникающие в частицах менее 90 мкм недостаточны для их разрушения. Этим на наш взгляд объясняется отсутствие существенной разницы в величине удельной поверхности, а также удельного заряда анодов при восстановлении разных фракций гептафторотанталата с размером частиц менее 315 мкм. При разрушении кристаллов гептафторотанталата калия с размерами более 315 мкм образуется некоторое количество крупных осколков, размеры которых достаточны для роста порошка тантала с частицами крупнее 40 мкм.

Таким образом, при гетерофазном восстановлении, меняя в исходном фторотанталате количество фракции  $\geq 315$  мкм, можно регулировать гранулометрический состав танталового порошка. Использование гептафторотанталата калия с размерами частиц менее 315 мкм позволило получить порошки тантала с удельной поверхностью 3-4 м<sup>2</sup>/г. Такая поверхность соответствует частицам тантала шаровидной формы с диаметром 90-120 нм. Эти натриетермические порошки могут быть использованы в качестве основы для получения конденсаторного порошка с зарядом до 60000 мкКл/г.



**СИНТЕЗ НАНОКЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ  $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$   
МЕТОДОМ СОВМЕСТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ**

*Морозова Л.В., Панова Т.И., Юрицын Н.С., Уголков В.Л., Шилова О.А.*

Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН,

Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2,

e-mail : morozova\_l\_v@mail.ru

Среди многообразия керамических материалов особый интерес представляет нанокерамика на основе частично стабилизированного диоксида циркония, которая может найти применение в качестве носителей катализаторов, электрохимических датчиков и составных элементов для суперконденсаторов.

В настоящее время для получения нанокристаллических порошков на основе  $ZrO_2$  применяют различные низкотемпературные методы синтеза (совместное осаждение, механохимическое активирование, золь-гель метод и др.), которые позволяют формировать нанокерамику с различной кристаллической структурой и заданным распределением частиц по размерам.

В данной работе исследована возможность получения нанопорошков в системе  $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$  методом совместной кристаллизации растворов солей.

В качестве исходных реагентов выбраны азотнокислые соли циркония, иттрия, церия и алюминия, водные растворы которых, согласно заданному стехиометрическому соотношению –  $(ZrO_2)_{0.75} (Y_2O_3)_{0.05} (Al_2O_3)_{0.20}$  смешивали и выпаривали в течение 5 ч. Пересыщенные растворы медленно охлаждали при температуре 3-5°C, чтобы избежать интенсивного роста кристаллов и окклюзии. Образовавшийся кристаллогидрат обжигали при температуре 120°C (1 ч) для удаления адсорбционной воды. Данные ДТА (термоанализатор фирмы Netzsch ) свидетельствуют о том, что, основная часть процесса дегидратации кристаллогидрата происходит в два этапа : при температурах 140-200°C и 340-400°C. Метод РФА (дифрактометр ДРОН-3) позволяет зафиксировать начало процесса кристаллизации твердого раствора  $ZrO_2$  в псевдокубической структуре ( $c'-ZrO_2$ ) при температуре ~300°C. Экзотермический эффект, соответствующий образованию кристаллической фазы  $c'-ZrO_2$ , не фиксируется на кривой ДТА, очевидно, это связано с тем, что процесс кристаллизации происходит одновременно с процессами дегидратации и разложения кристаллогидрата. В интервале температур 450-550°C происходит переход фазы твердого раствора  $c'-ZrO_2$  в тетрагональную модификацию ( $t-ZrO_2$ ). Средний размер кристаллитов фазы  $t-ZrO_2$  при 500°C составляет ~14 нм. При температурах  $\geq 500^\circ C$  также наблюдается некоторое количество (~25 %) моноклинной фазы ( $m-ZrO_2$ ), которая сосуществует с фазой  $t-ZrO_2$ . Средний размер кристаллитов фазы  $m-ZrO_2$  составляет ~8 нм. Расчеты произведены по формуле Шеррера [1].

С целью снижения степени агломерации порошка  $(ZrO_2)_{0.75} (Y_2O_3)_{0.05} (Al_2O_3)_{0.20}$ , полученного после обжига при 500°C, использовали ультразвуковую обработку (УЗВ «Сапфир»), что позволило снизить размер агломератов до 60-80 нм. Термообработка порошка при 1400°C увеличивает средний размер кристаллитов фазы  $t-ZrO_2$  от 14 до 75 нм. Установлено, что присутствие фазы  $Al_2O_3$  замедляет процесс роста кристаллитов фазы тетрагонального твердого раствора на основе  $ZrO_2$  в интервале температур 500-1400°C. Керамика на основе системы  $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ , спеченная при 1400°C, имеет открытую пористость ~1% и является нанокристаллической.

1. Duran P., Villegas M., Capel F. Low- temperature Sintering and Microstructural development of Nanocrystalline Y-TZP Powders // J. Europ.Ceram.Soc. 1996. V.16. № 9. P.945-952.

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЛАМИНАТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $Ti_3SiC_2$ АРМИРОВАННОЙ ЧАСТИЦАМИ КАРБИДА КРЕМНИЯ

*Истомин П.В., Надуткин А.В.*

Институт химии Коми научный центр УрО РАН, Сыктывкар, Россия  
[nadutkin-av@chemi.komisc.ru](mailto:nadutkin-av@chemi.komisc.ru)

Карбидосилицид титана  $Ti_3SiC_2$  имеет наноламинатное строение. При механических нагрузках зёрна  $Ti_3SiC_2$  способны локально деформироваться без макроскопического разрушения всего материала. Благодаря этому наноламинатная керамика обладает высокой трещиностойкостью, нечувствительна к термоудару и легко поддаётся механической обработке режущим инструментом. Последнее качество упрощает изготовление из наноламинатной керамики деталей сложной формы. Материалы на основе  $Ti_3SiC_2$  могут эксплуатироваться в жестких условиях термических и химических воздействий, например, в качестве электрических нагревательных элементов, высокотемпературной фурнитуры.

Армирование наноламинатной матрицы  $Ti_3SiC_2$  частицами твердой фазой значительно повышает стойкость материала к истиранию. В данной работе были получены керамические композиты  $Ti_3SiC_2$  — SiC тремя различными способами.

Первый способ подразумевает использование операции горячего прессования порошковых смесей  $Ti_3SiC_2 + SiC$ , либо продуктов карботермического восстановления лейкоксена, содержащего указанные соединения в качестве основных фаз. Температура и давление горячего прессования составляли 1600 - 1800<sup>0</sup>C и 10 МПа, соответственно. Указанный уровень термобарического воздействия оказался недостаточным для достижения высокой плотности материалов. Это объясняется ограниченной пластичностью наноламинатной матрицы, особенно в условиях, когда пластической деформации препятствуют зёрна дисперсионной фазы SiC.

Второй способ подразумевает армирование материала в процессе синтеза. Химическое взаимодействие порошковых смесей Ti и SiC в режиме СВС способствует формированию композитов состава  $Ti_3SiC_2$  — SiC —  $TiSi_2$ . Однако полученные таким образом материалы имеют неустранимую пористость. Нами установлено, что формирование пор является результатом последовательности следующих процессов: 1) саморазогрев реакционной смеси за счёт термически инициированного высокоэкзотермического взаимодействия в точках межфазного контакта Ti и SiC; 2) плавление частиц титана и обогащение расплава кремнием и углеродом; 3) образование полостей на месте исходных титановых частиц в результате смачивания зёрен карбида кремния расплавом; 4) кристаллизация наноламинатной фазы  $Ti_3SiC_2$  из расплава, приводящая к фиксации пористой микроструктуры материала. Установлено, что размер пор коррелирует с размером исходных частиц титана. Для более эффективного спекания следует использовать тонкодисперсные порошки титана, однако это усложняет и удорожает получение композитов.

Третий способ подразумевает пропитку пористых карбидкремниевых изделий титаном или титан-кремниевым расплавом. Химическое взаимодействие расплава с SiC приводит к образованию  $Ti_3SiC_2$ . В результате поровое пространство карбидкремниевой основы оказывается заполненным, что способствует формированию беспористой микроструктуры. Обнаруженный эффект открывает перспективы для разработки простой и дешевой технологии получения композитов  $Ti_3SiC_2$  — SiC, а также для формирования плотной микроструктуры на поверхности пористых карбидкремниевых изделий.

## ДЕФОРМАЦИЯ И РАЗРУШЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ НАНОЛАМИНАТОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДОСИЛИЦИДА ТИТАНА

*Истомин П.В.<sup>1</sup>, Надуткин А.В.<sup>1</sup>, Сметкин А.А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Институт химии Коми научный центр УрО РАН, Сыктывкар, Россия

<sup>2</sup> Научный центр порошкового материаловедения ПГТУ, Пермь, Россия

[nadutkin-av@chemi.komisc.ru](mailto:nadutkin-av@chemi.komisc.ru)

Наноламинатная керамика - новый вид легкообрабатываемой конструкционной керамики, которая может найти широкое применение для изготовления деталей сложной формы, подверженных термическим, химическим и механическим воздействиям. В настоящее время, наметились следующие возможные области применения материалов и покрытий на его основе: неохлаждаемые детали и узлы газотурбинного двигателя (лопатки, ротор, газовыводящие сопловые насадки); различные нагревательные элементы; термо- и коррозионностойкие покрытия многослойных термовыделяющих элементов и контейнеров отработанного ядерного топлива; детали узлов трения нефтепогружных насосов.

Основу поликристаллической матрицы наноламинатной керамики составляют так называемые МАХ-фазы – сложные карбидные и нитридные соединения переходных металлов, имеющие слоистую кристаллическую решётку. К классу МАХ-фаз относятся, в частности,  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_4AlN_3$  и др. В структуре этих соединений карбидные или нитридные слои размером порядка ~1 нм разделены атомными слоями кремния или алюминия. Отдельные зерна  $Ti_3SiC_2$  представляют собой "пакеты" довольно прочно связанных между собой слоёв. Связь между отдельными слоями в зерне  $Ti_3SiC_2$  слабее, чем внутри самого слоя, что обеспечивает некоторую подвижность слоёв друг относительно друга. При этом, химическая связь между атомами различных слоёв остаётся достаточно прочной, что обеспечивает материалу высокую механическую прочность. Это принципиально отличает наноламинатную керамику от других слоистых соединений, таких как графит и слоистые силикаты, где связь между слоями обусловлена значительно более слабым взаимодействием.

В работе были изучены особенности разрушения и деформации плотных поликристаллических образцов  $Ti_3SiC_2$ , полученных методом горячего прессования. Исследование проводилось на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss ULTRA-55. Разрушение наноламинатной керамики на основе  $Ti_3SiC_2$  сопровождается сдвигом, изгибом и расслоением зёрен, также наблюдаются сминание, коробление и микроразрывы слоёв. Такой сложный характер разрушения способствует рассеянию механической энергии на микроуровне - локализации механических повреждений в одном конкретном зерне, что препятствует макроскопическому разрушению материала в целом.

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СОЛИ В ВАКУУМ-КРИСТАЛЛИЗАТОРЕ С ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ

*Натареев О.С., Натареев С.В.*

Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Иваново, Россия, [natoret@mail.ru](mailto:natoret@mail.ru)

В работе предложено математическое описание процесса изогидрической кристаллизации соли из водного раствора в вакуум-кристаллизаторной установке с псевдоожигненным слоем. Полагаем, что в кристаллорастителе протекает стационарный процесс кристаллизации. При движении раствора через псевдоожигненный слой происходит процесс роста кристаллов и снижение пересыщения раствора. Выделяющаяся при образовании кристаллов скрытая теплота кристаллизации увеличивает температуру раствора. Это приводит к изменению равновесной концентрации раствора. Считаем, что температура раствора и кристаллов в кристаллорастителе меняется незначительно. Поэтому можно принять, что равновесная концентрация раствора описывается линейной функцией температуры. Для псевдоожигненного слоя также можно принять, что структура потока твердой фазы описывается моделью идеального перемешивания, а потока раствора – однопараметрической диффузионной моделью. При этом направление движения раствора совпадает с направлением аксиальной координаты  $0x$ . При сделанных допущениях математическая постановка задачи имеет вид:

уравнения материального и теплового балансов по раствору:

$$D \frac{d}{dx} \left( F \frac{dC}{dx} \right) - L \frac{dC}{dx} - FK(C - C_p) = 0; \quad D \frac{d}{dx} \left( F \frac{dt}{dx} \right) - L \frac{dt}{dx} - \frac{F\alpha_v}{\rho_{сл}c_{р,сл}} (t_p - t) = 0;$$

зависимость между равновесной концентрацией раствора и его температурой:

$$C_p = at + b;$$

граничные условия:

$$LC_{вх} = LC|_{x=0} - FD \frac{dC}{dx} \Big|_{x=0}; \quad \frac{dt}{dx} \Big|_{x=H} = 0; \quad Lt_{вх} = Lt|_{x=0} - FD \frac{dt}{dx} \Big|_{x=0}; \quad \frac{dC}{dx} \Big|_{x=H} = 0,$$

где  $a$  и  $b$  – константы;  $C$  – концентрация раствора,  $кг/м^3$ ;  $C_p$  – равновесная концентрация раствора,  $кг/м^3$ ;  $K$  – коэффициент массопередачи,  $м/с$ ;  $L$  – расход раствора,  $м^3/с$ ;  $t$  – температура раствора,  $^{\circ}C$ ;  $t_p$  – температура на поверхности раздела твердой и жидкой фаз,  $^{\circ}C$ ;  $\rho_{сл}$  – плотность псевдоожигненного слоя,  $кг/м^3$ ;  $c_{р,сл}$  – теплоемкость псевдоожигненного слоя,  $Дж/(кг \cdot K)$ ;  $\alpha_v$  – объемный коэффициент теплоотдачи,  $Вт/(м^3 \cdot K)$ ;  $F$  – площадь поперечного сечения аппарата на расстоянии  $x$  от высоты псевдоожигненного слоя,  $м^2$ .

Для верхней цилиндрической части кристаллорастителя площадь поперечного сечения аппарата находится по формуле:  $F = \pi R^2$ . Для нижней конической части аппарат площадь поперечного сечения аппарата рассчитывается по формуле:

$$F = \pi \left( R - x \operatorname{tg} \frac{\gamma}{2} \right)^2. \quad \text{Здесь } R \text{ – радиус цилиндрической части аппарата, } м; \quad \gamma \text{ – угол}$$

конусности конической части аппарата, град.

Численное интегрирование предложенной системы уравнений позволяет определить распределение концентрации и температуры раствора по высоте кристаллорастителя. При выполнении расчетов на ЭВМ изменялся угол конусности нижней части аппарата, а также сечение канала на входе и выходе из слоя.

**THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF SPECIFIC HEAT ALLOYS ZN5Al, ZN55Al, DOPED ALKALINE EARTH METAL**

*Nizomov Z., Saidov R., Gulov B., Avezov Z.*

Tajik National University, Prospekt Rudaki 17, Dushanbe, Tajikistan. nizomov@mail.ru

Measured heat capacity and its temperature dependence play a major role in studies of solids and alloys. Various specific heat anomaly observed in the material, can provide information about his typical domestic transformations. Experimental study of temperature dependence of the specific heat of alloys Zn5Al, Zn55Al, doped alkaline earth metals with different concentrations was carried out by us cooling method. The study showed that the dependence of sample temperature on the cooling time are subject to the following formula:

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \tag{1}$$

where a, b, p, k - constants. Differentiating (1) we obtain

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau} \tag{2}$$

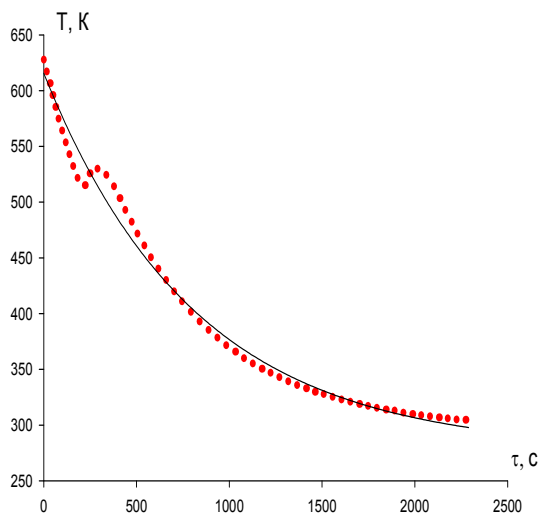


Fig. 1 Dependence of the temperature of the alloy Zn5Al, doped with 0,005 wt.% Calcium from the cooling time: the line-calculated by the formula

$$T=338,4\exp(-0,0012 \tau )++277,3\exp(-5,910^{-14} \tau )$$

By formula (2) calculated the rate of cooling for each sample. From the data on heat and cooling rate ( $dT / d\tau$ ) calculated the temperature dependence of the heat transfer coefficient for alloys Zn5Al and Zn55Al. temperature on the cooling time. As an example, Figure 1 shows the sample in the temperature range 520K-530K sharp decrease the heat transfer coefficient. Anomalous course is observed more pronounced in the plots of sample temperature of the cooling time for the alloy Zn5Al, doped with 0.005 wt.% Calcium. It can be seen in the region of 520 K-530K, an increase in temperature of the sample, ie with heat. In our opinion it is associated with first order phase transition. Perhaps, in this temperature range is the process of recrystallization, which, the parts of alloys.

## СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГЕКСАМОЛИБДЕНОГАЛЛАТА НАТРИЯ

Орешкина А.В.

Московский педагогический государственный университет, Россия, Москва,  
[nastja\\_OR@mail.ru](mailto:nastja_OR@mail.ru)

Гетерополисоединения (ГПС)- это сложные в теоретическом отношении координационные соединения, которые обладают уникальными окислительно-восстановительными и кислотно- основными свойствами. ГПС применяют в качестве катализаторов в различных областях науки и техники [1]. Впервые синтез гексамолибденогаллата аммония осуществил Х. Струве в 1854 г. Настоящая работа посвящена синтезу и термическому анализу гексамолибденогаллата натрия.

Гексамолибденогаллат натрия был получен по методике [1]: к горячему насыщенному раствору молибдата натрия, подкисленному азотной кислотой до pH 3, добавляли раствор нитрата галлия (III). Полученную смесь нагревали в течение нескольких часов на водяной бане, затем охлаждали в эксикаторе. Через несколько суток выпадали белые кристаллы (рис.), которые отфильтровывали и перекристаллизовывали из раствора горячей воды.

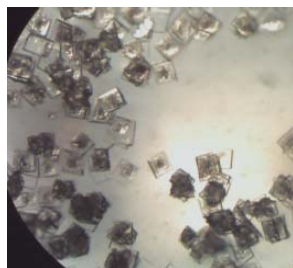
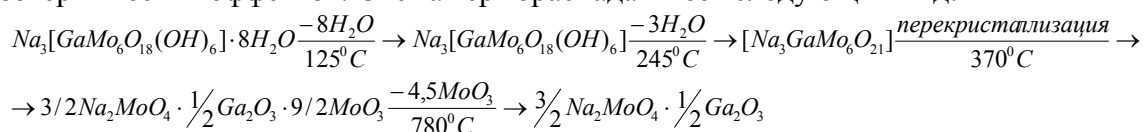


Рис. Микрофотография  $\text{Na}_3[\text{GaMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Термогравиметрическое исследование (ТГА) проводили на установке Паулик - Эрдей - Паулик Q-1500 в области температур 20 – 1000°C, скорость нагревания составляла 10 град/мин, масса навески 100 мг. Эталонном служил прокаленный оксид алюминия. Термогравиметрический анализ показал наличие двух эндо- и одного экзотермических эффектов. Схема термораспада имеет следующий вид:



Первый эндоэффект (при 125°C) соответствует удалению восьми молекул кристаллизационной воды; второй (при 245°C) – выделению гидроксильных групп в виде трех молекул конституционной воды. При экзотермическом эффекте (при 370°C) происходит перекристаллизация и полное разрушение комплексного ГПА. Эндоэффект при 780°C соответствует удалению 4,5 молекул оксида молибдена, образуется оксид галлия и молибдат натрия.

Данное ГПС можно использовать в качестве катализатора в реакции мягкого окисления природного газа, в кварцевом реакторе проточного типа при постоянной температуре 570 К.

1. Никитина Е.А. Гетерополисоединения. М.: Госхимиздат, 1962. 326с.

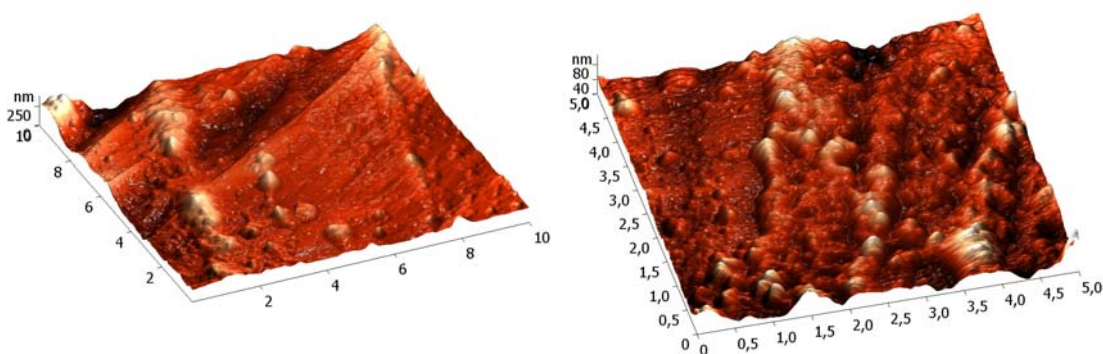
## ВЛИЯНИЕ ТЕКСТУРЫ НОСИТЕЛЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

*Остроушко А.А., Макаров А.А.\*, Макаров А.М.\*, Русских О.В.*

Уральский государственный университет им. А.М.Горького,  
Екатеринбург, 620000, пр. Ленина, 51, alexandre.ostroushko@usu.ru

\*ЗАО “ЭКАТ”, г. Пермь

Сложнооксидные катализаторы, нанесенные на пеноникель, используются для защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ: окисления угарного газа, углеводородов, кислородсодержащих соединений, сажи, разложения озона, восстановления оксидов азота и пр. Вторичным носителем служит  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , стабилизированный различными ионами (La и др.). Высокая активность таких катализаторов определяется наличием наноструктуры: устойчивая иерархическая система частиц, пор и каналов, начиная с наноразмерных, наличие промотирующих нанослоев, определенная пространственная ориентация частиц в ансамблях. Пеноникель, получаемый гальванически на матрице из пенополиуретана с проводящим слоем и дальнейшим спеканием в защитной среде, по данным сканирующей зондовой микроскопии (образец уплощен под прессом) имеет на поверхности протяженные ряды наноразмерных дендритных выростов, а также соизмеримых по глубине (около 50 нм) впадин. На рис. по двум осям масштаб в мкм, по вертикальной - в нм. Впадины могут быть следствием проявления границ более крупных блоков никеля, не совпадающих между собой по кристаллографической ориентации. При получении на поверхности пеноникеля вторичного носителя регулярные наноразмерные неровности дают эффект, сходный с графоэпитаксией, т.е. обеспечивают преимущественную ориентацию анизометрических пористых частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по нормали к рельефу. Такие частицы образуют своеобразный коридор, также служащий транспортным каналом для газов. Развитая поверхность позволяет получить максимальное количество наноразмерных частиц каталитического покрытия на единицу поверхности носителя. Размер получаемых пиролизом полимерно-солевых композиций глобулярных частиц сложнооксидного катализатора перовскитной структуры, по данным трансмиссионной электронной микроскопии, нейтронографии и рентгенографии составляет от 10-20 до 50 нм. Их поверхность в свою очередь является изрезанной.



Работа выполнена при поддержке Рособразования (проект №1566), Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы. Авторы благодарят Шура В.Я. и его сотрудников (Уральский центр коллективного пользования “Современные нанотехнологии” УрГУ) за содействие при проведении исследований.

## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ, САМООРГАНИЗАЦИЯ ПРИ ФАЗООБРАЗОВАНИИ В $\text{BiFeO}_3/\text{PЗЭ}$

*Павелко А.А., Андрюшин К.П., Павленко А.В., Вербенко И.А., Кубрин С.П.,  
Разумовская О.Н., Алёшин В.А., Резниченко Л.А.*

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета  
e-mail: [lich001@yandex.ru](mailto:lich001@yandex.ru).

В связи с наметившимся в последние годы резким усложнением электронной техники возникла необходимость создания новых полифункциональных материалов. При этом наиболее перспективными представляются разработки в области сочетания ферромагнитного и сегнетоэлектрического упорядочений в однофазных керамических твёрдых растворах (ТР). Согласно предварительным исследованиям [1] высоких результатов в указанном направлении можно достичь в керамиках на основе  $\text{BiFeO}_3$  с редкоземельными элементами (РЗЭ). Однако, в данном случае, имеет место ряд технологических трудностей. Феррит висмута находится на границе устойчивости структуры перовскита [2] и инконгруэнтно плавится при  $T = 920^\circ\text{C}$  [3], близкой к температуре спекания. Кроме того, в [4] показано, что реакция разложения  $\text{BiFeO}_3$  медленно развивается и при более низких температурах. Это приводит к формированию примесных фаз, росту степени несовершенства зёрненной структуры, образованию кислородных вакансий, и, как следствие, ухудшению электрофизических характеристик. Целью работы явилось установление закономерностей формирования структуры, микроструктуры и свойств ТР вида  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{AFeO}_3$ . ( $A = \text{La}, \text{Nd}$ ) ( $x = 0,05 \div 0,20$ ,  $\Delta x = 0,05$ ).

В ходе работы установлено что при введении РЗЭ термическая устойчивость  $\text{BiFeO}_3$  резко возрастает. Выявлены три концентрационных интервала ( $x \leq 0,05$ ;  $0,05 < x \leq 0,1$ ;  $x \geq 0,1$ ) с различным характером изменения структурных параметров, обусловленных, соответственно, неустойчивостью феррита висмута, формированием ТР замещения по классическому механизму, и возникновением моноклинной фазы. Анализ полученных зависимостей свидетельствует о явлениях самоорганизации, влияние которых особенно заметно во время формирования ТР типа внедрения при  $x \leq 0,05$ . Установлено, что зёрненное строение  $\text{BiFeO}_3$  и ТР  $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$  (где  $A = \text{PЗЭ}: \text{La}, \text{Nd}$   $0 \leq x \leq 0,2$ ) характеризуется при  $x \leq 0,1$  многоэлементной микроструктурой типа «базовая связная матрица – поры – неосновные фазы», а с увеличением содержания РЗЭ ( $\text{La}, \text{Nd}$ )  $x > 0,1$  степень однородности микроструктуры растёт. Особенности наблюдаемых микроструктур позволяют описывать их в рамках фрактальной геометрии на языке скейлинговых структур. В работе исследованы магнитные магнитодиэлектрические свойства и эффект Мессбауэра. Установлено, что введение РЗЭ способствует усилению магнитоэлектрического взаимодействия и приводит к разрушению пространственно-модулированной спиновой структуры. Полученные данные следует использовать при разработке новых полифункциональных материалов с магнитным и сегнетоэлектрическим упорядочениями.

1. И.А. Вербенко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко, А.А. Амиров, А.Б. Батдалов // Сб. мат. II Междис. Междун. Симп. «Среды со структурным и магнитным упорядочением» («Multiferroic-2009»). 27, (2009)
2. И.А. Вербенко, В.А. Алёшин, С.П. Кубрин, Д.А. Сарычев, Л.А. Резниченко, А.А. Амиров, А.Б. Батдалов. Эл. ж. «Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы.» **1**,(2010)  
[http://www.ptosnm.ru/\\_files/Moduls/catalog/items/T\\_catalog\\_items\\_F\\_download\\_I\\_500\\_v1.pdf](http://www.ptosnm.ru/_files/Moduls/catalog/items/T_catalog_items_F_download_I_500_v1.pdf).
3. О.Н. Разумовская, Т.Б. Кулешова, Л. М. Рудковская, Изв. АН СССР - Неорганические материалы **19**, 13 (1983)
4. T.T. Carvalho, P.V. Tavares, Mater. Lett. **62**, 3984-3986 (2008).



## МОРФОЛОГИЯ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ГИДРОКСИДА МАРГАНЦА

*Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф.*

Казанский государственный технологический университет

[katrin-vv@mail.ru](mailto:katrin-vv@mail.ru)

Оксиды марганца являются перспективным материалом для электронной промышленности, как основа для создания терморезисторов и кластер-селективных сенсоров. Тонкодисперсный оксид марганца отличается низкой степенью структурной упорядоченности и неустойчивостью структур, для него характерны как взаимные фазовые переходы, так и трансформационные преобразования [1-3].

Целью данной работы является изучение влияния условий осаждения и воздействия электромагнитного поля на распределение частиц предшественников оксидов по размерам и физико-химические свойства, а также создание способа получения наноразмерных частиц оксида марганца с прогнозируемым размером частиц и управляемой структурой.

Образцы гидроксидов марганца получали химическим осаждением из растворов солей различной концентрации. Ряд образцов во время осаждения подвергали воздействию постоянного электрического тока различной плотности в коаксиальном электролизере с нерастворимыми электродами, существенно отличающимся по площадям. Размер частиц в синтезированных образцах определяли методом просвечивающей электронной микроскопии. Рентгенографический анализ проведен методом порошка на дифрактометре D8 ADVANCE (фирма Bruker).

Полученные образцы в основном характеризуются частицами с тонкозернистой структурой, размером от 20 до 60 нм. Тенденция к агрегированию частиц была отмечена для образца, полученного традиционным осаждением из растворов; осадок в этом случае содержит агрегаты, размер которых варьирует от 300 нм до 1,5 мкм. Отмечено, что с ростом тока уменьшается способность к агрегированию частиц; форма и размеры частиц при этом существенных изменений не претерпевают. После термической обработки образцы характеризуются набором частиц игольчатой (толщина до 10 нм, длина до 150 нм) и тонкозернистой структуры с размерами 20-60 нм.

Осадки, обработанные электрическим полем, в основном представлены тетрагональной модификацией оксида марганца  $Mn_3O_4$  (смесь оксидов Mn(II) и (III)). При этом для образца, при обработке которого использовали наименьшую, среди исследованных, плотность тока, основной фазой является  $Mn_2O_3$ . Традиционное осаждение способствует образованию тетрагональной модификации оксида марганца  $Mn_3O_4$ ; основной фазой является орторомбический диоксид марганца. Дальнейшая термическая обработка, не приводит к изменению кристаллической модификации. Образцы, обработанные электрическим током, представлены -  $Mn_3O_4$ . Образцы, полученные химическим осаждением, на 90% представлены моноклинной фазой  $Mn_5O_8$ .

Таким образом, результаты проведенных исследований демонстрируют эффективность использования электрохимического метода для получения наночастиц оксидов марганца. Установлено, что внесение электрического поля способствует разрушению агрегатов, и получению наночастиц узкого диапазона размеров.

1. О.И. Гырдасова, В.Н. Красильников, *Ж. неорг. химии*, 2009, **54**, 1097-1102.
2. A. Ogata, S. Komaba, *Electrochimica Acta*, 2008, **53**, 3084-3093.
3. Jian Lu, Dairong Chen, Xiuling Jiao, *J. of Colloid and Interface Science*, 2006, **303**, 437-443.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ МОДИФИЦИРОВАНИЯ РАСПЛАВОВ СИЛУМИНОВ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ТОКОМ ПРИ ПОМОЩИ ЗАКАЛОЧНО-МИКРОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

*Петров С.С.<sup>1</sup>, Ключник Д.Н.<sup>1</sup>, Пригунов С.В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Национальная металлургическая академия Украины, Днепрпетровск, Украина

<sup>2</sup>ДП «Укрگیпромез», Днепрпетровск, Украина

[kluchnick@gmail.com](mailto:kluchnick@gmail.com)

Модифицирующее воздействие электрического тока на расплавы модельных силуминов достаточно хорошо изучено и получило свое теоретическое обоснование [1]. При этом установлено, что общая тенденция изменений в процессе структурообразования после обработки расплавов по оптимальным режимам (несколько отличных, чем для модельных сплавов) сохранялась и для вторичных промышленных силуминов АК5М2, АК8М3 [2]. Хорошая корреляция теории и полученных практически результатов позволяет прогнозировать режимы жидкофазной обработки. Изучая полученные зависимости, имея данные о содержании железа и кремния в сплаве АК7 (Si – 6,6; Cu-1,1; Mg - 0,4; Mn- 0,2; Fe- 0,9; Zn- 0,4; Ni- 0,35; Al – ост., масс. %), естественно положить, что оптимальные параметры электрического тока для его обработки должна принимать средние значения.

Исходя из теоретических предпосылок модифицирующий эффект воздействия электрического тока заключается в трансформации исходной структуры расплава в иную, соответствующую фигуративной точке другой области диаграммы состояния. При этом, формирование структуры из метастабильной жидкости при последующей кристаллизации осуществляется в условиях глубокого переохлаждения. Для ранее исследованных доэвтектических сплавов после жидкофазной обработки электрическим током по оптимальному режиму отмечается неравновесное выделение фазы FeAl<sub>3</sub> и ее распад по перитектической реакции, сопровождающийся образованием тонкодифференцированной структуры. Согласно [3] в структуре сплавов АК7 и АК7ч интерметаллид FeAl<sub>3</sub> отсутствует. Однако, в соответствии с уточненными данными [4] это соединение является неотъемлемой частью фазового состава сплава АК7ч, и, следовательно, обработка сплава бесперспективна.

Поэтому для сплава АК7 были проведены дополнительные металлографические исследования, целью которых являлось установить характер структурных превращений в сплаве АК7, имеющего конкретную металлургическую наследственность. Исследования, проведенные по комплексной методике с применением метода «стоп закалка» показали, что в высокотемпературной области, основными структурными превращениями, с участием железосодержащих фаз являются: Ж → β + α-Al и Ж → β + Si+α-Al.

Микроструктурные исследования, в совокупности с анализом результатов обработки расплавов электрическим током, позволили выполнить жидкофазную обработку сплава АК7 по оптимальному режиму, получить заданный тип структуры и свойств без проведения дополнительных экспериментов.

1. С.С. Петров, С.В. Пригунов, А.Г. Пригунова, Д.Н. Ключник. *Металлофизика*, 2008, **30**, 1129-1137.
2. С.С. Петров, С.В. Пригунов, А.В. Белогуб, В.Е. Алексеев. *СММ*, 2010, **54**, 110-113.
3. Силумины. Атлас микроструктур и фрактограмм промышленных сплавов. МИСИС, 1996
4. В.З. Куцова, Т.А. Аюпова, М.Ю. Амбражей. *СММ*, 2007, **41**, 18-30.

## МЕТОДОЛОГИЯ СИНТЕЗА ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДА МАГНИЯ

*Лановецкий С.В., Зыков Д.И., Пойлов В.З., Косвинцев О.К.*

Пермский государственный технический университет, Пермь, Россия, 614990,  
Комсомольский пр. 29, slanovetskiy@bf.pstu.ru

В последнее время расширяются научные исследования, посвящённые новым областям применения и способам получения ультрадисперсных и нанодисперсных оксидов. Значительный интерес в этой области представляет оксид магния, который используется в качестве катализатора при хлорировании углеводородов, деструктивного адсорбента при взаимодействии с альдегидами, кетонами и спиртами, антибактерицидного агента, в биохимических исследованиях для борьбы с биологическим оружием и различными биотоксикологическими заболеваниями. Таким образом, оксид магния привлекателен для фундаментальной и практической области исследования.

Существует множество способов получения ультрадисперсного оксида магния, включая газофазный синтез, золь-гель метод, плазмохимический синтез, механосинтез. Сравнительный анализ технологий синтеза показывает, что среди всех методов получения высокодисперсного оксида магния метод осаждения из коллоидных растворов обладает наиболее высокой селективностью, сочетает простоту и доступность, с экологической безопасностью и высоким выходом продукта. К тому же данный метод позволяет получать стабилизированные частицы контролируемого размера с узким распределением по крупности за счёт использования различных химических методик и варьирования условий проведения процесса. Поэтому данный метод послужил основой для исследования.

При выполнении исследований по данной теме были решены следующие задачи:

1. На основе анализа литературных данных выбрана методика получения нанодисперсных частиц гидроксида магния;

2. С помощью лазерного анализатора частиц «Микросайзер – 201» и сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения «S-3400N» японской фирмы «Hitachi» определены условия получения наноразмерных частиц гидроксида магния в условиях химического осаждения из магниевых растворов. Оценено влияние концентраций исходных реагентов (магниевых растворов и щелочных осадителей), температуры синтеза, скорости подачи осадителей, скорости перемешивания на средний размер и морфологию частиц гидроксида магния. Установлена возможность ограничения роста частиц  $Mg(OH)_2$  путем введения в жидкую фазу добавок органических поверхностно-активных веществ (изобутиловый, изопропиловый спирты, желатин, триэтиленгликоль, полиэтиленгликоль, поливинилпирролидон).

3. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ) и рентгенофазового анализа исследовано термотропное фазовое поведение гидроксида магния. Изучены различные способы сушки пасты гидроксида магния (конвективный, радиационный, микроволновой). Проведены сравнительные эксперименты по исследованию влияния неорганических добавок на удельную поверхность и размер частиц получаемого порошка  $Mg(OH)_2$ . Исследована взаимосвязь параметров процесса дегидратации гидроксида магния (температуры, скорости нагрева времени прокаливании) с размерами частиц оксида магния.

Таким образом, в ходе проведенных исследований выявлены основные факторы и закономерности, позволяющие синтезировать высокодисперсные порошки оксида магния с узким распределением по размерам частиц.

## КРИСТАЛЛИЗАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАТРИЯ ХЛОРИДА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

Полищук О.М., Факеев А.А., Ковалева Н.Е., Бессарабов А.М.  
ФГУП «ИРЕА» (Москва). E-mail: bessarabov@irea.org.ru

Натрия хлорид традиционно широко используется в народном хозяйстве (цветная металлургия, строительство, текстильная, керамическая, пищевая, медицинская, фармацевтическая, химическая промышленности), но только с получением более чистого продукта (реактив, особо чистый) нашел применение в современных отраслях промышленности (оптика, микроэлектроника, монокристаллы).

Ключевые позиции в производстве натрия хлорида чистых и высокочистых квалификаций занимают фирмы Германии, Швейцарии и США. Проведен анализ состояния производства и качества натрия хлорида в России и показано, что выпускаемые промышленностью продукты не удовлетворяют требованиям технического задания по содержанию лимитируемых примесей и гранулометрическому составу.

Среди известных методов глубокой очистки неорганических веществ, применительно к натрию хлориду, наибольший практический интерес представляет кристаллизация его из водных растворов. Соединение довольно хорошо растворимо в воде, имеет положительный температурный коэффициент растворимости и метод его изотермической кристаллизации из водных растворов может быть одним из наиболее простых и эффективных для получения натрия хлорида высокой чистоты.

Были проведены экспериментальные исследования кристаллизационной очистки натрия хлорида из водных растворов. Изучено влияние выхода NaCl и промывки его кристаллов на эффективность процесса очистки. Анализ полученных результатов показал, что изменение степени кристаллизации незначительно влияет на эффективность процесса очистки натрия хлорида. Для примесей ионов железа, никеля, меди и магния эффективность процесса кристаллизации практически одинакова ( $K_{оч} = 40-50$ ), дополнительная промывка кристаллов благоприятно влияет на коэффициент очистки ( $K_{оч} = 70-80$ ).

Дисперсность натрия хлорида высокой чистоты, используемого в оптической промышленности, является важным параметром, определяющим в значительной степени точность получения оптического стекла заданного состава. Основным параметром, определяющим дисперсность готового продукта при кристаллизации из раствора, является температура, поэтому при отработке методов получения натрия хлорида было изучено влияние именно этого фактора. Определен гранулометрический состав образцов, полученных кристаллизацией из раствора в следующих интервалах температур: 40-50 °C; 60-70 °C; 80-90 °C; 106 °C (температура кипения насыщенного раствора натрия хлорида).

Информационный проект стадии кристаллизации в технологии NaCl высокой чистоты создан на основе наиболее перспективной системы компьютерной поддержки - CALS-технологии (Continuous Acquisition and Life cycle Support – непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта). В основе концепции CALS лежит стандартизация способов доступа к информации и ее корректной интерпретации на основе международного CALS-стандарта ISO 10303 (STEP).

Работы проводились в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» по контракту № 02.513.11.3477 «Разработка методов синтеза высокочистых неорганических солей с контролируемой дисперсностью».

## О ВОЗМОЖНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ ЧЕРЕЗ ПЕНОКЕРАМИЧЕСКИЕ ФИЛЬТРЫ

*Порозова С.Е., Волочай С.В.*

Научный центр порошкового материаловедения Пермского государственного  
технического университета, Пермь, Россия

[keramik@pm.pstu.ac.ru](mailto:keramik@pm.pstu.ac.ru)

Решение одной из основных проблем отечественного машиностроения – повышения конкурентоспособности продукции – в значительной степени связано с повышением качества металла и снижением металлоемкости изделий. Относительно недорогим и доступным методом улучшения качества металла является фильтрация через объемные фильтры, к числу которых наряду с засыпками из огнеупорных материалов относятся и фильтры из высокопористых керамических материалов, полученных дублированием полимерной матрицы, т.н. пенокерамические фильтры (ПКФ). В настоящее время в России ПКФ представлены, в основном, продукцией зарубежных фирм.

При подборе материала фильтра обычно учитываются только термостойкость и коррозионная устойчивость, но не адгезионные взаимодействия между фильтром и расплавом. Между тем, ПКФ способны не только удалять различные твердые включения, но и существенно влиять на микроструктуру сплавов, изменяя условия кристаллизации компонентов расплава за счет адсорбционно-химических эффектов.

В Научном центре порошкового материаловедения (НЦ ПМ) проведена серия исследований по влиянию характеристик ПКФ на свойства отливок из алюминиевых сплавов. Возможность проведения подобных исследований обусловлена тем, что разработке высокопористых материалов, в т.ч. и керамических, в НЦ ПМ уделялось значительное внимание, в связи с чем, например, в лабораторных условиях могут быть получены ПКФ на основе многих оксидов, алюмосиликатных композиций и т.д. Исследования показали, что фильтрация через ПКФ позволяет снизить объемную долю и размер включений, повысить содержание легирующих элементов в составе алюминиевого твердого раствора, увеличить прочность литого сплава. Фильтрация алюминиевых сплавов через ПКФ может быть эффективно осуществлена при среднем диаметре ячейки фильтра 2,5-3,0 мм (10 ppі по принятой в Европе и США классификации). Применение фильтров с более мелкой ячейкой приводит к улучшению структуры и свойств металла только при существенном повышении температуры заливки и способно резко увеличить количество брака при любых нарушениях технологического регламента.

Количественные характеристики изменения микроструктуры и прочности сплавов можно отнести к специфическому влиянию материала фильтра. Так, наилучшее распределение кремния, железа и легирующих элементов в доэвтектическом силумине отмечено при контакте с кордиеритом. Воздействие кордиерита или муллита позволяет получить и наиболее высокие значения микротвердости сплава. Показано, что наиболее значительные изменения микроструктуры происходят в сложнолегированных сплавах, при этом можно создать условия, при которых, например, в стандартном дисперсно-упрочненном сплаве упрочняющая фаза вообще не образуется. Таким образом, ПКФ – инструмент управления свойствами сплавов с помощью перераспределения легирующих элементов и изменения условий кристаллизации расплава.

## САМООРГАНИЗАЦИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ГЕТЕРОСИСТЕМЫ СЛИВОЧНОГО МАСЛА

*Рашевская Т.А., Украинец А.И.*

Национальный университет пищевых технологий  
01601 Украина, г. Киев, ул. Владимирская, 68, e-mail: [rashevsk@nuft.edu.ua](mailto:rashevsk@nuft.edu.ua)

В последние годы ученые развитых стран большое внимание уделяют развитию нанонауки и нанотехнологии пищевой индустрии, создание функциональных продуктов связывают именно с нанотехнологией. Сливочное масло относится к диетическим продуктам и занимает значительное место в питании населения Украины, входит в пищевой рацион учреждений здравоохранения и детских заведений, что свидетельствует об актуальности разработки масла функционального назначения. Нами созданы функциональные виды сливочного масла с полифункциональными добавками из растительного сырья – полисахаридами и криопорошками. Результаты комплексных исследований кристаллической жировой фазы сливочного масла при помощи дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеноструктурного анализа, электронной сканирующей микроскопии и Раман-спектроскопии показали, что сливочное масло является сложной нанокристаллической, гетерогенной системой. По данным исследований впервые выявлена самоорганизация наноструктуры сливочного масла. Она протекает вследствие фазовых превращений глицеридов – кристаллизации, перекристаллизации, фракционирования и полиморфных превращений, проходящих в процессе производства и хранения масла. Жировая фаза сливочного масла состоит из двух систем: жировых шариков, распределенных в непрерывной эмульсии плазма/жир межглобулярной области. Она состоит из кристаллических глицеридных слоев, кристаллических агрегатов и наноблоков, нанокристаллов и нанозерен. Кристаллические слои сформированы из мономолекулярных глицеридных слоев. В структуре свежееизготовленного сливочного масла преобладают кристаллические слои. В процессе его хранения проходит раздел кристаллических слоев на агрегаты и наноблоки, что связано с фазовыми превращениями и дифференциацией глицеридов в процессе кристаллизации и более выражено при длительном хранении масла при отрицательных температурах, в том числе при  $-18^{\circ}\text{C}$ . Установлено, что внесение растительных пищевых добавок при производстве функциональных видов масла способствует формированию элементов структуры меньшего размера в 5 – 25 раз, чем в масле без добавок, в частности в диапазоне 1 – 100 нм. По агрегатному состоянию слои делятся на аморфные, аморфно-кристаллические, кристаллические и жидкокристаллические. По морфологии идентифицированы следующие виды наноструктуры кристаллических слоев: ламельная, дендритная, нитчатая, фибриллярная, ячеистая и глобулярная. Установлено, что на самоорганизацию наноструктуры сливочного масла, архитектуру и морфологию ее наноэлементов существенно влияет природа и свойства внесенной добавки.

Механизм самоорганизации основан на фазовых превращениях в жировой фазе масла в процессе ее кристаллизации. Предложены модель надмолекулярной самоорганизации наноструктуры масла и механизмы самоорганизации ее элементов, иерархия самоорганизации наноструктуры сливочного масла и классификация элементов наноструктуры по компонентному составу, признакам уровня в иерархии и физическим признакам – форме, величине и морфологии структурных наноэлементов.

Разработаны научные основы формирования и самоорганизации наноструктуры функциональных видов сливочного масла с растительными пищевыми добавками, которые будут использованы для регулирования наноструктуры, физико-химических свойств и для создания пищевых нанотехнологий продуктов функционального назначения с заданными свойствами, в первую очередь сливочного масла.

## НОВЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА ЖЕЛЕЗА

*Румянцев Р.Н.<sup>1</sup>, Ильин А.А.<sup>2</sup>*

Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ),  
г. Иваново, Россия e-mail: [ilyin@isuct.ru](mailto:ilyin@isuct.ru)

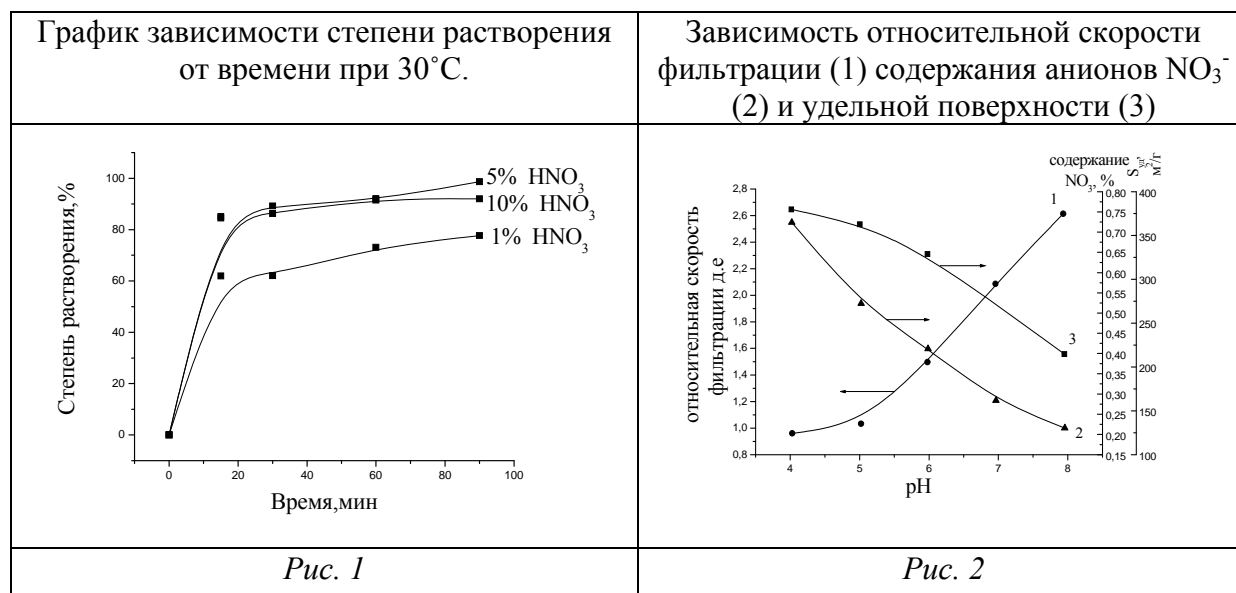
Несмотря на наличие большого количества публикаций по железокислотным катализаторам, имеющих в них сведений недостаточно для разработки технологии приготовления высокодисперсного оксида железа с низким содержанием примесей.

Целью настоящей работы являлось изучение растворения порошка металлического железа в растворах азотной кислоты концентрацией 1, 5, 10 % мас и установление основных закономерностей процесса осаждения соединений железа из неконцентрированных растворов нитрата железа и определения условий получения оксида железа с хорошей фильтруемостью и низким содержанием нитрат-ионов

Установлено, что при растворении железа в слабых растворах азотной кислоты степень растворения достигает максимальных значений через 15 мин. после начала процесса, очевидно это связано с тем, что по мере взаимодействия азотной кислоты с металлом ее концентрация в растворе постепенно уменьшается, что приводит к преобладанию продуктов восстановления  $\text{HNO}_3$ . Увеличение температуры с 20 до 30 °С и концентрации кислоты с 1 до 5% мас. приводит к увеличению степени растворения, так при 30 °С и концентрации кислоты 5% мас. она достигает своего максимального значения и составляет 98% (рис. 1). Дальнейшее увеличение температуры и концентрации приводит к образованию оксидов азота и замедлению процесса растворения.

Удельная поверхность образцов образующегося при осаждении оксида железа значительно зависит от водородного показателя среды в процессе осаждения. Так, при увеличении pH среды от 4 до 8 удельная поверхность возрастает в 1,5-1,7 раза, а также значительно увеличивается обезвоженность осадка. При этом относительная скорость фильтрации снижается в 2,5 раза (рис. 2).

На основании полученных данных, можно определить необходимые условия ведения технологического процесса: осадитель – водный раствор аммиака, pH среды 8,0, количество сточных вод 40-50 мл/г.



**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИТУАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ИЗОПОЛИАНИОНОВ d-ЭЛЕМЕНТОВ V И VI ГРУПП КАК СПОСОБ ОПТИМИЗАЦИИ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИХ СОЕДИНЕНИЙ**

*Сазонова О.И., Розанцев Г.М., Вавилова С.М.*  
Донецкий национальный университет, г. Донецк, Украина  
*olja\_c@mail.ru, rozantsev@dongu.donetsk.ua*

Широкое использование изополианионов d-элементов V и VI групп в составе разнообразных новых материалов предъявляет к ним высокие требования. Их можно удовлетворить лишь при наличии надёжных методик синтеза этих соединений, что в свою очередь невозможно без подробного изучения состояния анионов в растворе. К настоящему времени состояние изополианионов вольфрама(VI), ванадия(V), ниобия(V) и молибдена(VI) в растворе менее исследовано, чем свойства их кристаллических комплексов. Остаётся актуальным вопрос о соответствии состава соединений в твёрдом состоянии и анионов в растворе. В общепринятом состоянии анионов d-элементов V и VI групп до настоящего времени остаётся нерешённым вопрос о протяжённости зон существования отдельных форм ионов при различных концентрациях растворов, о степени поликонденсации, о существовании промежуточных ионных форм в зонах между достоверно известными. Математическое моделирование ситуации в растворах позволяет решать эти вопросы путём определения количественных характеристик процессов комплексообразования, а также с помощью предварительного прогнозирования на их основе состава и количества частиц.

На основе рН-потенциометрических данных математическим моделированием уточнено состояние анионов d-элементов V и VI групп и впервые изучено комплексообразование в смешанных системах. Прикладные пакеты компьютерных программ (например, Clinp 2.1 (<http://klsp.kharkov.ua/kholin/clinp.html>)) позволяют обрабатывать экспериментальные данные и подбирать модель, которая бы адекватно описывала исследуемые растворы. Отсутствие в справочных изданиях физико-химических параметров, которые бы характеризовали системы с изополианионами в растворах, обуславливает актуальность проблемы их установления. Исследованы взаимодействия в системах  $W^{6+}-H^+-H_2O$ ,  $V^{5+}-H^+-H_2O$ ,  $Mo^{6+}-H^+-H_2O$ ,  $W^{6+}-V^{5+}-H^+-H_2O$ ,  $Nb^{5+}-W^{6+}-H^+-H_2O$ ,  $Nb^{5+}-V^{5+}-H^+-H_2O$ . Уточнено количество анионов в индивидуальных системах, а также выяснена возможность образования смешанных изополикомплексов при соотношениях  $V_x:W_{6-x}$  ( $x=1-5$ );  $Nb:W=2:4$ ;  $Nb:V=1:5$  и общих концентрациях  $C_m^{n+}=10^{-3}-10^{-1}$  моль/л в интервале ионных сил 0,1-0,5 моль/л. Предложены математические модели, которые адекватно описывают процессы поликонденсации в водных растворах, рассчитаны концентрационные константы образования и построены диаграммы распределения изополианионов в зависимости от рН. Показано, что их образование протекает через ряд последовательно-параллельных процессов, а не через ряд последовательных, как это считалось ранее. Впервые предложены последовательно-параллельные схемы образования изополианионов в водном растворе. Впервые рассчитаны термодинамические константы, стандартная энергия Гиббса образования всех индивидуальных и смешанных анионов. Установлены области доминирования отдельных форм ионов и предложены экспрессные методики синтеза изополисоединений с катионами натрия, таллия(I) и р.з.э. Строение и свойства солей охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, термогравиметрии, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа.



## ВЛИЯНИЕ АТТРИТОРНОЙ ОБРАБОТКИ НА ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НИТРИДЕ БОРА

*Сенють В.Т., Ковалева С.А.*

Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,  
г. Минск, Республика Беларусь, ул. Академическая, 12, 220072,  
E-mail: [vsenyut@tut.by](mailto:vsenyut@tut.by)

Современные технологии синтеза сверхтвердых материалов (СТМ), таких как алмаз и кубический нитрид бора (КНБ), основаны на фазовых превращениях графитоподобного (гексагонального) нитрида бора (ГНБ) и графита в плотные модификации углерода и нитрида бора. Традиционно синтез СТМ осуществляется в условиях высоких статических давлений, либо с использованием энергии взрыва в термодинамической области стабильности соответствующих фаз. Теоретические и экспериментальные данные свидетельствуют о влиянии сдвиговых деформаций на фазовые превращения, что может проявляться в существенном снижении параметров образования фаз высокого давления [1]. В данной работе исследуется влияние высокого давления и сдвиговых деформаций, возникающих в процессе механоактивации в аттриторе, на фазовые превращения в порошке нитрида бора (BN) с целью получения его сверхтвердых модификаций.

В качестве исходного материала в исследованиях использовался технический порошок ГНБ производства Запорожского абразивного комбината со средним размером зерна 5 мкм и степенью трехмерной упорядоченности близкой к единице. Количество примесей в нем не превышало 3 мас. %. Механоактивацию порошка осуществляли в аттриторе вертикального типа при скоростях вращения импеллера от 350 до 1000 об/мин в промежутке времени от 10 мин до 4 часов.

Исследования структурно-фазового состава порошка BN после обработки осуществляли методами просвечивающей электронной микроскопии, топографию поверхности спрессованных из обработанного порошка BN образцов исследовали в контактном режиме при помощи атомно-силовой микроскопии.

Установлено, что существуют оптимальные условия, при которых ГНБ переходит в фазы высокого давления - вюрцитный и кубический BN, сохраняющиеся после аттриторной обработки. При превышении оптимальных режимов наблюдается обратный переход КНБ в ГНБ и его рекристаллизация, а с увеличением времени и интенсивности механоактивации порошка наблюдается его аморфизация. На начальной стадии обработки происходит образование ромбоэдрической модификации BN, которая обычно встречается как примесь к основной гексагональной структуре [2]. Далее происходит превращение ромбоэдрического BN через вюрцитную модификацию BN в КНБ.

1. Экспериментальное исследование влияния сдвиговой деформации на фазовые превращения в различных материалах. Н.В. Новиков, Л.К. Шведов, В.И. Левитас, И.А.Петруша, С.Б. Полотняк. Синтез, спекание, и свойства сверхтвердых материалов: Сб.научн. тр./ Отв.ред.А.А. Шульженко; НАН Украины. Ин-т сверхтвердых материалов им.В.Н. Бакуля.— К.,2000.— С.131-144.
2. А.С.Голубев, А.В.Курдюмов, А.Н. Пилянкевич. Нитрид бора. Структура, свойства, получение. – Киев : Наук. думка, 1987.- 200 С.

## СОСТАВ ПАРА ПРИ ИНКОНГРУЭНТНОМ ИСПАРЕНИИ БРОМИДОВ ИТТЕРБИЯ В РЕЖИМЕ КНУДСЕНА

*Сергеев Д.Н., Бутман М.Ф., Моталов В.Б., Кудин Л.С.*

Ивановский государственный химико-технологический университет,

Иваново, Россия

*sergeev-isuct@ya.ru*

Кинетические аспекты получения кристаллических пленок галогенидов лантаноидов методом осаждения из паровой фазы в значительной степени определяются свойствами насыщенного пара данных соединений. В отличие от термически стабильных соединений  $\text{LnX}_2$  и  $\text{LnX}_3$  с хорошо изученным составом пара для ряда подобных соединений валентно-неустойчивых лантаноидов (Eu, Yb, Sm) информация о свойствах паровой фазы скудна и противоречива. Это обусловлено реакциями термического разложения и диспропорционирования:



Указанные реакции являются взаимно конкурирующими, и их протекание существенно осложняет изучение закономерностей испарения индивидуальных соединений. Ввиду сложного и подверженного серьезным изменениям состава пара исследование подобного рода могут быть выполнены только с помощью дифференциальных методов тензиметрии, в частности, высокотемпературной масс-спектрометрии.

В настоящей работе впервые проведено масс-спектрометрическое (прибор МИ1201, угол  $90^\circ$ , радиус кривизны 200 мм) исследование состава насыщенного пара над ди- и трибромидом иттербия в диапазоне температур 850 – 1300 К. На разных стадиях испарения в режиме ионизации электронами были зарегистрированы ионы:  $\text{Yb}^+$ ,  $\text{YbBr}^+$ ,  $\text{YbBr}_2^+$ ,  $\text{YbBr}_3^+$ ,  $\text{Br}_2^+$ ,  $\text{Br}^+$ ,  $\text{Yb}_2\text{Br}^+$ ,  $\text{Yb}_2\text{Br}_2^+$ ,  $\text{Yb}_2\text{Br}_3^+$ ,  $\text{Yb}_2\text{Br}_4^+$ ,  $\text{Yb}_2\text{Br}_5^+$ . Базируясь на анализе температурных и временных зависимостей ионных токов, кривых эффективности ионизации и энергий появления ионов, с использованием математических процедур расшифровки масс-спектров были установлены индивидуальные масс-спектры  $\text{YbBr}$ ,  $\text{YbBr}_2$ ,  $\text{YbBr}_3$ . Полученные коэффициенты были использованы для определения парциальных давлений компонентов пара. Установлено, что на разных стадиях эксперимента как с  $\text{YbBr}_2$ , так и с  $\text{YbBr}_3$ , присутствуют молекулы  $\text{YbBr}$ ,  $\text{YbBr}_2$ ,  $\text{YbBr}_3$  и атомы  $\text{Yb}$  в различных соотношениях. Относительное содержание в паре указанных частиц коррелирует с содержанием соответствующих димерных молекул  $\text{Yb}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{Yb}_2\text{Br}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{Br}_4$ ,  $\text{Yb}_2\text{Br}_5$ ,  $\text{Yb}_2\text{Br}_6$ .

Состав пара отражает протекание реакций разложения трибромида и диспропорционирования дибромида в конденсированной фазе. На начальных стадиях испарения ди- и трибромида происходит инконгруэнтно. Со временем испарение обоих препаратов приобретает конгруэнтный характер с соотношением компонентов  $\text{Yb} : \text{Br} = 1.0:1.9_{\pm 0.2}$ .

Надежность полученных коэффициентов индивидуальных масс-спектров была подтверждена согласием константы равновесия на различных стадиях для реакции:



Работа выполнена при поддержке грантом РФФИ 09-03-97536.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БРУШИТА

*Солоненко А.П., Ишутина В.С., Голованова О.А.*

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия

[anna.petrovna@bk.ru](mailto:anna.petrovna@bk.ru)

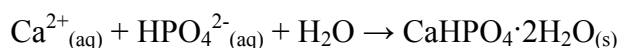
Кальций, фосфор, кислород и водород могут сочетаться друг с другом в различных комбинациях с образованием более чем десятка солей. Среди них орто- ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), мета- ( $\text{PO}_3^-$ ), пиро- ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ) и полифосфаты ( $(\text{PO}_3)_n^{n-}$ ). Но наибольшее значение в биологическом отношении имеют гидроксилapatит  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ , брушит  $[\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  и октакальция фосфат  $[\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ . Они являются главной неорганической составляющей физиогенных и патогенных твердых тканей человека. Также, данные ортофосфаты кальция рассматриваются как фазы-предшественники гидроксилapatита при его формировании *in vivo*, поэтому исследование особенностей их кристаллизации имеет важное теоретическое и прикладное значение.

*Цель работы* - термодинамическое и экспериментальное исследование влияния параметров кристаллизационной среды и условий эксперимента на процесс осаждения брушита из водных растворов.

*Методы исследования:* РФА, ИК-спектроскопия, оптическая микроскопия, ионометрия (рН) и химический анализ ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) растворов, термодинамические расчеты критериев состояния системы, возможности и условий процесса осаждения (индексы пересыщения - *SI*, энергия Гиббса кристаллизации -  $\Delta G$ , константа реакции осаждения - *K*).

На основании результатов термодинамического расчета установлено, что в изучаемом диапазоне концентраций и рН возможна кристаллизация  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . При этом осаждение брушита вероятно в узком интервале рН (~ 4.7 - 6.0). При увеличении рН среды возрастает пересыщение системы относительно гидроксилapatита и октакальция фосфата и термодинамически возможно образование смеси фосфатов кальция.

*Условия эксперимента:* синтез кристаллов брушита проводили при эквимольных концентрациях осадкообразующих ионов по жидкофазной методике согласно уравнению:



В ходе эксперимента варьировали следующие параметры: (а) концентрации реагентов: 10, 25, 50, 75, 100, 150 или 200 мМ; (б) время кристаллизации (от 1 до 10 суток); (в) рН (от 4.00 до 10.00 с шагом в 1.00); (г) порядок сливания растворов реагентов; (д) скорость сливания.

Показано, что брушит кристаллизуется при концентрациях исходных реагентов  $\geq 50$  ммоль/л и рН = 5.00 - 6.00. При этом равновесие между жидкой фазой и осадком устанавливается в течение двух суток. В интервале рН = 6.00 - 7.00 происходит совместное осаждение брушита и гидроксилapatита, при рН > 7.00 - гидроксилapatита. Показано, что при приливании  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  к раствору  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  кристаллизуется брушит; при обратном порядке сливания в составе твердых фаз совместно присутствуют брушит и гидроксилapatит. Обнаружено, что морфология образующихся частиц брушита зависит от скорости сливания реагентов: при медленном сливании растворов осадки состоят из мелких игольчатых кристаллов брушита, в то время как при быстром сливании образуются крупные удлиненные пластины двуводного гидрофосфата кальция.

## ФРАКТАЛЬНАЯ СТРУКТУРА КЕРАМИК МУЛЬТИФЕРРОИКОВ С РАЗЛИЧНОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИЕЙ

*Титов В.В., Титов С.В., Алёшин В.А., Павленко А.В., Резниченко Л.А.*

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,  
пр. Стачки 194, Ростов-на-Дону, Россия, 344090

Мультиферроики — класс кристаллических твердых тел, в которых сосуществуют хотя бы два из трех параметров порядка: магнитного, электрического или механического. В предлагаемой работе рассмотрен материал, обладающий одновременно магнитным и электрическим упорядочением — сегнетомагнетик  $\text{BiFeO}_3$ . Среди различных сегнетомагнитных материалов феррит висмута — один из самых привлекательных. Он представляет практический интерес как основа для создания магнитоэлектрических материалов, что в значительной мере связано с рекордно высокими температурами электрического ( $T_C = 1083 \text{ K}$ ) и магнитного ( $T_N = 643 \text{ K}$ ) упорядочения. Связь между магнитной и электрической подсистемами в сегнетомагнетиках, проявляющаяся в виде магнитоэлектрических эффектов, позволяет говорить о сегнетомагнетиках как о перспективных материалах для создания сенсоров магнитного поля, устройств записи/считывания информации.

Современные электроактивные материалы формируются в сильно неравновесных условиях, проходя через несколько стадий чередования устойчивых и неустойчивых критических состояний. Наблюдение изменений фрактальных характеристик структуры, изучение корреляций фрактальных и электрофизических параметров в сегнетомагнетиках приводит к более глубокому пониманию свойств этих объектов и процессов происходящих при их получении.

Образцы  $\text{BiFeO}_3$  были получены по обычной керамической технологии путем твердофазного синтеза с последующим спеканием без приложения давления. Исследовались образцы, спекание которых производилось при температурах от 850 до 900°C с изотермическими выдержками от 1 до 3 часов в воздушной атмосфере. В рамках мультифрактального формализма проведен анализ предварительно обработанных изображений плоской сетки сечений зеренных границ: рассчитаны последовательности показателей массы  $\tau(q)$ , мультифрактальные спектры  $f(\alpha(q))$  и спектры размерностей (энтропий) Реньи  $D_q$  в диапазоне степеней от -40 до +40. На основании полученных спектров вычислены мультифрактальные параметры однородности меры носителя  $f_\infty$  и упорядоченности  $D_\infty$ .

Исследованием установлено, что пара мультифрактальных параметров  $f_\infty$  и  $D_\infty$ , рассчитанных для различных участков одного и того же образца, достаточно четко идентифицирует его микроструктуру. Полученные высокие значения фрактальной размерности  $D_0$  и  $f_\infty$  для образцов с температурами спекания до 870°C и выдержками до 1,5 часов свидетельствуют об относительно низкой степени самоподобия элементов микроструктуры. С увеличением времени и температуры спекания наблюдается совершенствование микроструктуры, отмечаемое ростом внутренних напряжений ( $\min f_\infty$ ) и усилением её самоорганизации ( $\max D_\infty$ ). Снижение параметра упорядоченности  $D_\infty$  и рост  $f_\infty$  для образцов с температурой спекания выше 890°C является критерием начала деструктивных процессов в структуре керамик. Наилучшие значения электрофизических характеристик также получены для образцов, термодинамическая предыстория которых содержит выдержки более 1,5 часа при температуре 890°C. Применение фрактального анализа микроструктуры позволяет оптимизировать температурно-временные регламенты получения керамических мультиферроиков.

## МУЛЬТИФРАКТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КИНЕТИКИ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ФЕРРИТА ВИСМУТА

*Титов С.В., Титов В.В., Алёшин В.А., Павленко А.В., Резниченко Л.А.*

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,  
пр. Стачки 194, Ростов-на-Дону, Россия, 344090

Описание структуры твердых тел требует использования инновационных методов исследования и обработки информации. Традиционные методы описания часто используют статистический подход, в то время как большинство структур сегнетоактивных материалов, поддающихся статистическому описанию "в среднем", тем не менее, являются неоднородными, и этой неоднородностью может определяться пригодность конкретных материалов для тех или иных целей. Свойство самоподобия (фрактальности, масштабной инвариантности) структур всегда наблюдается в определенном диапазоне масштабов, причем границы этого диапазона несут важную информацию о свойствах объекта. Привлечение концепции мультифракталов позволяет одновременно описывать универсальным образом как самоподобие вместе с его границами, так и неоднородность структур твердых тел различной природы, причем неоднородность даже стабильных структур может нести информацию о динамике их формирования и изменения во времени.

Необходимым условием проявления линейного магнитоэлектрического эффекта, спонтанной намагниченности и тороидного момента в соединении  $\text{BiFeO}_3$  является разрушение пространственно-модулированной спиновой структуры. Кроме приложения сильных магнитных полей для подавления спиновой циклоиды может быть проведено замещение ионов висмута редкоземельными ионами, при этом достигаются величины магнитоэлектрического эффекта, называемые в существующей терминологии «гигантскими».

Объектом исследования является керамика  $\text{BiFeO}_3$  модифицированная La и Nd. Изученные образцы были получены твердофазным синтезом с последующим обжигом без давления. Проведен мультифрактальный анализ изображений зеренных границ: рассчитаны последовательности показателей массы  $\tau(q)$ , мультифрактальные спектры  $f(\alpha(q))$  и спектры размерностей (энтропий) Реньи  $D_q$  в диапазоне степеней от -40 до +40. Определены мультифрактальные параметры однородности меры носителя  $f_\infty$  и упорядоченности  $\Delta_\infty$ . Построены  $f$ - $\Delta$  и  $f$ - $D_0$  диаграммы.

Фрактальным анализом установлено, что структура исследованных образцов с достаточной точностью идентифицируется парой мультифрактальных параметров  $f_\infty$  и  $\Delta_\infty$ . Поведение размерности  $D_0$  и мультифрактальных параметров микроструктуры в процессе рекристаллизационного спекания керамик указывает на возрастание разупорядоченности и увеличение внутренних напряжений в структуре при введении модифицирующих ионов обоих типов. Модифицирование ионами La приводит к большему, чем введение такого же количества ионов Nd беспорядку в структуре образцов, и требует большего времени изотермической выдержки для достижения аналогичной степени структурного совершенства. В то же время рост  $\Delta_\infty$  при незначительном изменении  $D_0$ , наблюдаемый для образцов с Nd, указывает на начало процесса самоорганизации структуры на определенном масштабном уровне, не наблюдаемого в немодифицированных объектах. Информация о фрактальной структуре сегнетомагнетиков выявляет особенности кинетики и механизмов рекристаллизации в сложных сегнетомагнетиках. Применение мультифрактального анализа оптимизирует процесс уточнения катионного состава при создании новых сегнетомагнитных материалов для твердотельной электроники.

## ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ АППАРАТЫ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

<sup>2</sup>Саркисов Ю.С., <sup>2</sup>Семенова Г.Д., <sup>3</sup>Образцов С.В., <sup>3</sup>Ивлева А.М., <sup>1</sup>Семенов В.Д.,  
<sup>1</sup>Храмцов А.В.

<sup>1</sup>Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

<sup>2</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет,

<sup>3</sup>Томский политехнический университет, г. Томск, hav@ie.tusur.ru

Одним из новых технологических методов получения материалов на основе цемента и изделий из этих материалов с улучшенными качественными, эксплуатационными и экономическими характеристиками, является активация воды, применяемой для затворения цементных смесей[1].

Наиболее результативный и экономически целесообразный метод активации воды – электрохимический. В результате воздействия на исходную воду многопараметрическим электромагнитным полем происходит изменение ее физико-химических свойств и повышение ее реакционной способности. При этом характер протекающих в электролизере процессов зависит от двух факторов – конструктивных особенностей электролизера и параметров прикладываемого внешнего электромагнитного поля. К конструктивным параметрам электролизера следует отнести тип применяемых диафрагм и мембран, размеры камер электролизера, их количество, материал и площадь используемых электродов. При этом количество камер в электролизере обеспечивает разные свойства активированной воды в каждой камере – католита, анолита и мембралита[1]. При их смешивании в различных пропорциях достигается принципиально новый эффект от воздействия активированной воды на цемент. Для электролизеров проточного типа дополнительным параметром является скорость протекания активируемой жидкости. К внешним параметрам следует отнести величину тока и напряжения источника электропитания электролизера, вид тока – постоянный, переменный, переменный асимметричный, частоту тока (если речь идет о переменном токе), форму тока – синусоидальная, прямоугольная, коэффициент асимметрии тока и напряжения (если речь идет о переменном асимметричном токе). при чем стоит сказать, что наиболее энергетически эффективной формой тока, является асимметричная переменная, так как ее использование позволяет снизить требуемые для процесса активации величины напряжения и тока, а значит и потребляемую мощность. Для применения технологии активации воды затворения цементных систем требуются специальные «интеллектуальные» электрохимические установки, оснащенные специальными датчиками, позволяющими определять окислительно-восстановительный потенциал полученной активированной воды, ее рН и другие параметры, влияющие на конечные свойства воды в динамическом режиме. Информация с датчиков должна поступать в автоматизированную микропроцессорную систему управления электропитанием электрохимического аппарата, которая в свою очередь изменяет параметры тока, напряжения, частоты и коэффициента асимметрии тока и обеспечивает автоматизированное управление технологическими параметрами процесса активации. Такие электрохимические установки разрабатываются коллективом ученых Томского университета систем управления и радиоэлектроники, Томского политехнического и Томского архитектурно-строительного университетов. В результате на выходе такого аппарата возможно получить активированную воду с требуемыми физико-химическими характеристиками, определенными начальными требованиями к воде и получаемым на ее основе цементным смесям.

1. В. Д. Семенов, Г. Д. Семенова, А. Н. Павлова, Ю. С. Саркисов. Электрохимически активированная вода в технологии цементных систем: моногр. под ред. проф., д-ра техн. наук Ю. С. Саркисова. – Томск: Томский гос. ун-т систем управления и радиоэлектроники, 2007. – 251 с.

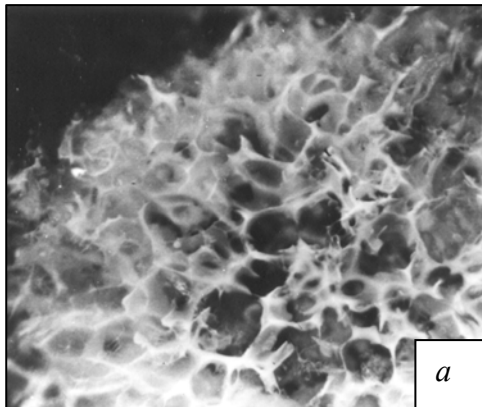
## ОБРАЗОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ ГЕКСАФЕРРИТОВ В СОЛЕВОМ КАРКАСЕ КРИОГРАНУЛЫ КАК МИКРОРЕАКТОРЕ

Блажевич С.В. \*, Кузьмичева Т.Г. \*, Мозуль К.А., Ольховик Л.П.,  
Черников С.В. \*, Шуринова Е.В.

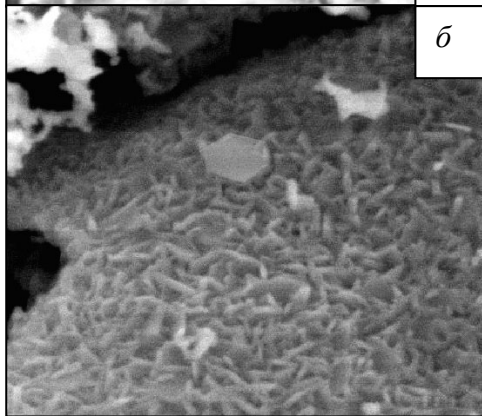
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,  
пл. Свободы, 4, 61077, Харьков, Украина

\*Белгородский государственный университет, Центр НСМН, Белгород, Россия  
e-mail: [giperbola79@mail.ru](mailto:giperbola79@mail.ru)

В работе впервые с помощью электронно-микроскопических исследований выявлен механизм образования пластинчатых частиц гексагональных ферритов с криохимической предысторией [1].



а



б

Технология получения высокодисперсных ферритовых порошков включает в себя два этапа: приготовление шихты и ее последующая ферритизация. На первом этапе осуществляются как низкотемпературные, так и относительно высокотемпературные воздействия. Технологическая цепочка состоит из: приготовления исходных растворов ферритообразующих солей, их смешения в стехиометрическом соотношении с последующим диспергированием в жидкий азот, приводящим к образованию криогранулята (рис.а). Процесс получения криогранул и их сублимационная сушка нацелены на обеспечение достигнутой на начальном этапе высокой химической однородности многокомпонентной системы. Обычно процессу ферритизации предшествует высокотемпературное разложение смеси исходных солевых компонентов до оксидов и затем дополнительное механическое измельчение или ультразвуковая обработка для устранения возможной конгломерации частиц. В данном случае операция измельчения криогранулята целенаправленно не проводилась с тем, чтобы выяснить роль солевого каркаса криогранулы как микрореактора синтезируемых частиц. Для образования изолированных нано- и/или микрокристаллов и одновременного прохождения полной реакции ферритизации использовались следующие температуры: 800-900<sup>o</sup>C для BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, 900-1000<sup>o</sup>C для Ca<sub>0,5</sub>Ba<sub>0,5</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. Результат процесса формирования пластинчатых нанокристаллов гексаферритов в формате криогранулы иллюстрирует рис.б. Наблюдается не хаотическое, а самоорганизованное достаточно уплотненное расположение частиц, ориентированных друг относительно друга базисными плоскостями. На поверхности отмечена одиночная частица с четко выраженной шестигранной формой.

Работа выполнена в рамках Международного российско-украинского проекта (2009-2010) при поддержке фонда фундаментальных исследований МОН Украины (Ф 28/248-09) и РФФИ (09-02-90447).

1. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Можяев А.П. Основы криохимической технологии: Учебное пособие для вузов. - М.: Высшая школа, 1987.-142с.

## ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ ЭЛЕКТРОД – ЭЛЕКТРОЛИТ

*Богданович Е.Н., Шалимов Ю.Н.*

Воронежский государственный технический университет,  
г. Воронеж, Россия, Московский проспект, 14, bogden@list.ru  
ФГУП НКТЬ «Феррит», г. Воронеж, Россия, Московский проспект, 179,  
shalimov\_yn@mail.ru

Известно, что вследствие тепловых эффектов, возникающих в приэлектродном слое при электрокристаллизации металлов, реализуется градиент температур. В результате этого тепловой поток будет направлен нормально к поверхности электрода вглубь электролита. Таким образом, его роль можно представить в виде дополнительного перенапряжения выделения металла на катоде. Миграция разряжающихся ионов может быть определена общим уравнением Фурье:

$$W = -\chi \operatorname{grad} T, \quad (1)$$

где  $W$  – поток тепла;  $\chi$  – коэффициент теплопроводности;  $T$  – температура.

Поскольку распределение тока по поверхности электрода неравномерно, то общий поток тепловой энергии может быть записан в интегральной форме с учетом изменения градиента по элементарным участкам  $ds$ :

$$W = -\chi \int_0^1 \operatorname{grad} T ds. \quad (2)$$

Формула (2) выражает общий тепловой поток, но не отражает неадекватности процесса кристаллизации на отдельных участках электрода. Элементарные площадки с аномально высокой плотностью катодного тока имеют наибольшее перенапряжение выделения металла. В результате этого нарушается соотношение ионов, разряжающихся на катоде. Поэтому на этих участках предпочтительнее будут восстанавливаться ионы меди и в меньшей степени ионы свинца. Для устранения такого явления необходимо использовать импульсные режимы электролиза, позволяющие уменьшить неравномерность распределения тока по элементарным участкам.

Применение нестационарных токов с большой скважностью импульсов создает предпосылки для выравнивания потенциалов. С одной стороны, это обеспечит необходимое соотношение разряжающихся ионов, а с другой – позволит установить изотермичность в приэлектродном слое. Несмотря на возможность реализации изотермических условий по отдельным слоям электролита в конечном итоге временная зависимость  $\Delta T = f(\tau)$  носит экспоненциальный характер, математическое выражение для которой может быть записано в виде уравнения

$$\operatorname{grad} T = T_0 \cdot e^{-\frac{k}{\tau}}, \quad (3)$$

где  $T_0$  – исходная температура электролита;  $k$  – коэффициент, определяющий теплофизические свойства электролита и зависящий от плотности поляризующего тока;  $\tau$  – время электролиза.

Графически эти зависимости могут быть представлены серией экспонент, каждая из которых соответствует определенной плотности тока. В конечном итоге в процессе кристаллизации возможно возникновение условий, исключающих зародышеобразование и дальнейшее развитие поверхности.



## ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

*Тесакова М.В.<sup>1</sup>, Парфенюк В.И.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,  
150045, Россия, Иваново, ул. Академическая, 1

<sup>2</sup>ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,  
153000, Россия, Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7

[vip@isc-ras.ru](mailto:vip@isc-ras.ru)

Медь и оксиды меди являются основой медьсодержащих катализаторов, применяемых в гетерогенном катализе. Медьсодержащие катализаторы используются в химической промышленности в процессах дегидрирования циклогексанола, окисления спиртов, получения водорода (в производстве аммиака), капролактама, метанола. В настоящей работе приведены результаты исследования каталитической активности наноразмерного медьсодержащего порошка, полученного методом электрохимического катодного осаждения, в реакции конверсии монооксида углерода водяным паром.

Процесс электрокристаллизации меди проводился в потенциостатическом режиме из растворов сульфата меди в водно-органической смеси. Введение органического растворителя в электролит позволяет получать электрохимическим методом медьсодержащий порошок с размерами менее 100 нм с достаточно однородным распределением частиц по размерам. При добавлении органического растворителя в электролит происходит изменение распределения по размерам частиц медьсодержащего порошка (в отсутствие органического растворителя ~ 70% частиц порошка имеют размер 1÷5 мкм, с добавлением органического растворителя ~ 85% частиц имеют размер менее 100 нм). Размер полученных порошков определяли с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии. Химический состав полученных соединений определен по результатам электронографического, рентгенографического и термогравиметрического методов исследования. В состав медьсодержащих порошков входит медь и оксиды меди (I, II).

Каталитическую активность ультрадисперсных медьсодержащих порошков оценивали по степени превращения CO в реакции конверсии монооксида углерода водяным паром и по производительности катализатора (относительно CO). Для установления селективности действия катализатора проводился хроматографический анализ конденсата на газовом хроматографе «Кристалл Люкс».

По результатам проведенных исследований установлено, что медьсодержащий порошок проявляет высокую каталитическую активность в реакции конверсии CO при температуре 200°C, что обусловлено высокой удельной поверхностью. При его использовании степень превращения CO в реакции конверсии составляет 87%. При этой температуре медьсодержащий катализатор, полученный электрохимическим методом, превосходит все исследованные катализаторы, приготовленные другими методами, по производительности и селективности действия.

В результате проведенных исследований показано, что использование порошка, полученного электрохимическим методом, в качестве катализатора дает возможность проводить реакцию конверсии монооксида углерода водяным паром при более низких температурах и снизить выход побочных продуктов. Это способствует экономии энергетических ресурсов при проведении технологического цикла получения водорода в производстве аммиака.

## МИКРОСТРУКТУРА КВАЗИОДНОМЕРНОГО (1D) $Zn_{1-x}Mn_xO$ , СИНТЕЗИРОВАННОГО ПРЕКУРСОРНЫМ МЕТОДОМ

Шалаева Е.В., Гырдасова О.И., Красильников В.Н.

Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
620219, ГСП-145 ул. Первомайская, 91

В последние годы в создании фотокаталитических материалов на основе чистого и допированного 3d-металлами оксида ZnO особое место отводится разработке управляемых методов их получения в нанодисперсном состоянии с квазиодномерной (1D) структурой и выяснению закономерностей формирования их микроstructures. Одним из химических способов получения оксидов в виде квазиодномеров является способ, основанный на принципе псевдоморфного превращения прекурсора в оксид при термолизе [1]. В данной работе направленный синтез высокодисперсных трубчатых оксидов  $Zn_{1-x}Mn_xO$ , где  $(0 < x \leq 0.3)$  со структурой вюртцита впервые осуществлен термолизом волокнистых гликолятных комплексов  $Zn_xMn_x(HCOO)(HOCH_2CH_2O)_{1/2}$ , полученных путем нагревания смешанного формиата  $Zn_{1-x}Mn_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  в этиленгликоле. Обнаружено формирование двух типов микроstructures оксидов  $Zn_{1-x}Mn_xO$ : трубчатые квазиодномеры с нанодисперсными неориентированными поликристаллами (I) и квазиодномеры с текстурированными кристаллитами анизотропной формы (II) (рис.1). Наблюдаемые типы микроstructures рассматриваются нами как результат изменения условий зарождения и роста кристаллитов оксида при термолизе прекурсора. Переход от неориентированного (I) к ориентированному (II) росту определяется температурой процесса. Большое значение придается также предыстории получения самого прекурсора. Потеря устойчивости трубчатых форм конечных оксидов  $Zn_{1-x}Mn_xO$  зависит и от температуры, и от формы промежуточного состояния волокнистого прекурсора - трубчатой либо стержневой.

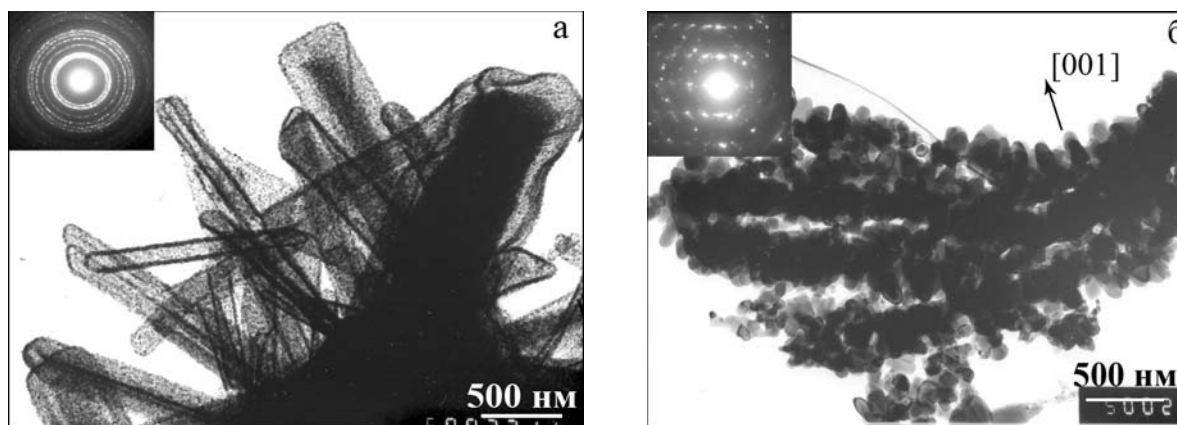


Рис.1. Электронно-микроскопические изображения и микродифракционные картины (на вставках) квазиодномеров  $Zn_{1-x}Mn_xO$ : а - трубчатых с нанодисперсной поликристаллической структурой (I), б - с текстурированной структурой по [001] и анизотропной формой кристаллитов, удлиненных вдоль гексагональной оси с [001] (II).

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 09-03-00252-а.

1. Красильников В.Н., Штин А.П., Гырдасова О.И. и др. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. С. 107.

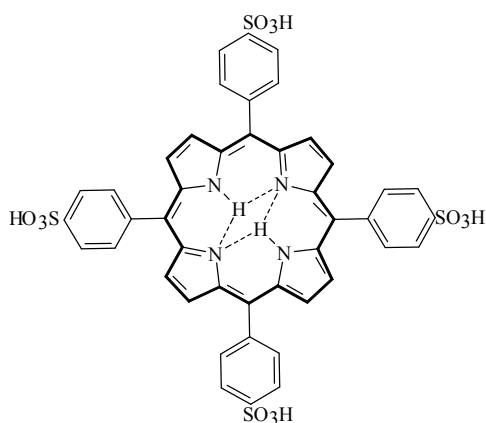
**pH-УПРАВЛЯЕМАЯ САМОСБОРКА ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ МЕЗОФАЗЫ  
ИЗ ПОРФИРИНОВЫХ НАНОТРУБОК НА ОСНОВЕ  
5,10,15,20-ТЕТРАКИС(4-СУЛЬФОФЕНИЛ)ПОРФИНА**

*Шейнин В.Б.<sup>1</sup>, Бобрицкая Е.В.<sup>2</sup>, Койфман О.И.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

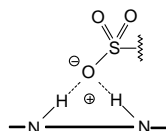
<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия

[vbs@isc-ras.ru](mailto:vbs@isc-ras.ru)

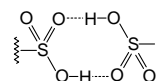


$H_2P(PhSO_3H)_4$

и солнечные элементы. Цвитерион  $H_4P^{++}(PhSO_3^-)_4$  в конформации упругого 1,3-альтерната является тектоном для самособирающегося J-агрегата - супрамолекулярного полимера  $\{H_4P^{++}(PhSO_3^-)_4\}_n$ , организованного по типу кирпичной кладки ("голова" -  $H_4P^{++}$  к "хвосту" -  $PhSO_3^-$ ), межмолекулярные взаимодействия в котором обеспечивается синтоном (1) в двух сайтах с разных сторон от условной плоскости МЦ.



(1) синтон порфириновой нанотрубки



(2) синтон гексагональной мезофазы

Рост цепи J-агрегата приводит к формированию спирали и образованию твердых нанотрубок, поверхность которых устлана одноименно заряженными сульфонатными группами  $-SO_3^-$ , что препятствует образованию мезофазы. Расчеты, выполненные методами компьютерной химии (DFT/B3LYP/3-21G\*\* и PM3), показали, что в результате протонирования внешних сульфонатных групп до  $-SO_3H$  возникает новый супрамолекулярный синтон (2), характеризующийся энергией связывания в 12 ккал/моль. Связывание порфириновых нанотрубок посредством (2) приводит к образованию суперструктуры в виде гексагональной мезофазы, с удельной энергией связывания 111 ккал на 100 нм длины порфириновой нанотрубки.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-03-97530-р\_центр\_a и Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Химия и физико-химия супрамолекулярных систем и атомных кластеров».

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СПЛАВОВ СКАНДИЯ С АЛЮМИНИЕМ: ОБРАЗОВАНИЕ КРУПНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

*Шубин А.Б., Попова Э.А., Шуняев К.Ю., Пастухов Э.А.*

Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия  
[fortran@list.ru](mailto:fortran@list.ru)

Затвердевание пересыщенного жидкого раствора скандия в алюминии приводит к росту сравнительно крупных частиц интерметаллического соединения (ИМС)  $Al_3Sc$ , которые в дальнейшем образуют скопления в твердой фазе. При кристаллизации бинарного расплава Al-Sc (с содержанием скандия приблизительно 0.6-2.0 масс.%) формируются кристаллы ИМС изначально кубической формы (в соответствии с кристаллической решеткой  $L1_2$ ). Дальнейший характер их роста зависит от состава сплава, скорости охлаждения и других факторов (например, специальной предварительной обработки расплава). Часто при размере частиц 1-10 мкм и более начинает преобладать дендритный рост с характерной «звездчатой» формой кристаллов.

Распад пересыщенного твердого раствора скандия в алюминии приводит к образованию большого количества частиц (дисперсоидов) интерметаллидной фазы, форма которых близка к сферической, а сами частицы когерентны с алюминиевой матрицей.

Вместе с тем, известно, что добавление в исходный расплав некоторых переходных металлов (например, Cr, Ti, Zr) приводит к образованию выделений ИМС с формой, близкой к сферической, не в процессе распада твердого раствора, а именно во время затвердевания жидкого сплава. Авторы исследования [1] сравнивали первичную кристаллизацию сплавов алюминия с 0.70 % Sc, а также сплавов состава (0.50% Sc-0.20% Ti, Al-остальное). В первом случае образовывались «классические» частицы кубической формы с линейным размером порядка 500 нм. При кристаллизации второго сплава в тех же условиях были получены дисперсоиды округлой формы со слоистой структурой типа ядро-оболочка, размером порядка 1 мкм.

В данной работе проведено исследование медленной кристаллизации расплава Al-Sc, представляющего собой раствор Sc в Al, незначительно пересыщенный по скандию в точке затвердевания. При этом, с целью формирования частиц интерметаллидов (дисперсоидов) сферической формы в расплав была введена малая добавка титана. В результате седиментации массив достаточно крупных (до 10-20 мкм) дисперсоидов, близких по форме к сферическим, сформировался в нижней части слитка.

Существенный размер частиц позволил непосредственно исследовать их внутреннее строение с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss EVO 40.

Оказалось, что на сечениях частиц, имеющих форму, близкую к кругу или эллипсу, присутствует слоистая структура, состоящая из «ядра» и одного или нескольких «колец», дающих контраст на электронном изображении. Этому контрасту соответствуют результаты рентгеноспектрального микроанализа. Практически весь титан, введенный в расплав, оказался сосредоточен в выделениях интерметаллидов.

Данная работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 09-03-00473-а), Уральского отделения РАН (Интеграционный проект 09-И-3-2001), а также Министерства образования и науки РФ (Госконтракт 02.740.11.0641).

1. K.B. Hyde., A.F. Norman and P.B. Prangnell. *Materials Science Forum*, 2002, **396-402**, 39-44.

## ЗАРОЖДЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ДВУХ ФАЗ В НАТРИЕВОКАЛЬЦИЕВОСИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ

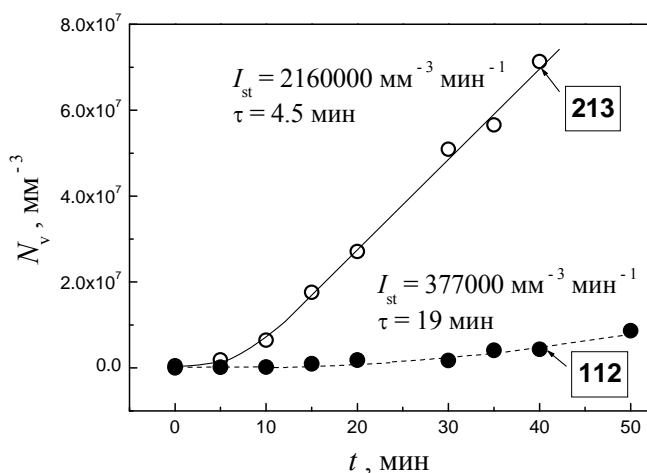
Юрицын Н.С.

Институт химии силикатов Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия  
[yuritsyn@mail.ru](mailto:yuritsyn@mail.ru)

Натриевокальциевосиликатные стекла, составы которых принадлежат псевдобинарному метасиликатному разрезу  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ , являются удобными модельными объектами для исследования гомогенного зарождения кристаллов. До сих пор изучалось зарождение кристаллов одной фазы в стеклах стехиометрических составов  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  (123),  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  (213),  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , а также состава близкого к  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ , составов  $123 - \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  (112), соответствующих области образования твердых растворов на основе 123 [1]. В настоящей работе методом проявления исследовано зарождение кристаллов двух фаз в стекле состава  $28.4\text{Na}_2\text{O} \cdot 21.2\text{CaO} \cdot 50.4\text{SiO}_2$  (мол. %) (температура стеклования  $T_g \cong 510^\circ\text{C}$ ). Отметим, что согласно диаграмме состояния для этого состава в рассматриваемом интервале температур в равновесии находятся фазы 112 и  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ .

Образцы стекол подвергались нуклеационной термообработке в течение различного времени при температуре  $T_n = 533^\circ\text{C}$  и затем короткое время выдерживались при температуре проявления  $T_d = 620^\circ\text{C}$ , где выращивались до видимого в оптическом микроскопе размера. На шлифах образцов в отраженном свете отчетливо наблюдались два вида круглых по форме кристаллов: 1) большого диаметра, темные – 112; 2) маленькие, светлые – 213. Для идентификации фаз использовался рентгенофазовый анализ (РФА).

Для определения числа кристаллов в единице объема,  $N_v$ , подсчитывалось количество следов каждой фазы (рисунок). Как следует из рисунка, скорости зарождения кристаллов со временем возрастают и постепенно достигают стационарных значений. Используя формулы Коллинза-Кашчиева [1], определены величины стационарных скоростей зарождения кристаллов двух фаз,  $I_{st}$ , и индукционные периоды их зарождения,  $\tau$  (см. рисунок). Наши результаты свидетельствуют об одновременном зарождении в стекле кристаллов стабильной фазы 112 и метастабильной 213. Скорость зарождения 213 существенно выше 112. Согласно полученным нами данным РФА, при температуре  $T_d$  рост фаз 112 и 213 происходит вплоть до полной кристаллизации образца стекла. При последующих длительных термообработках при  $T_d$  наблюдается постепенный распад фазы 213 на 112 и  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ , то есть фазовый состав приходит в соответствие с диаграммой состояния.



1. V.M.Fokin, E.D.Zanotto, N.S.Yuritsyn, J.W.P.Schmelzer. *J. Non-Crystalline Solids*, 2006, **352**, 2681-2714.

## ФОРМИРОВАНИЕ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СТРУКТУР В СИСТЕМЕ CdSe–PbSe

*Ягодин С.И., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Кулешов Е.А.*

Уральский федеральный университет имени первого Президента  
России Б.Н.Ельцина, Екатеринбург, Россия; e-mail: markv@mail.ustu.ru

Одним из самых информативных в ИК-технике является средний диапазон спектра (3-5 мкм). Производство фотодетекторов для этой области основано на таких известных материалах как селенид и теллурид свинца, а так же антимонид индия. Эти материалы достаточно хорошо изучены, однако фирмы производители предлагают стандартный набор пороговых характеристик, которые далеко не всегда отвечают предъявленным требованиям. Решением этой проблемы является использование твердых растворов замещения, главным достоинством которых является вариабельность свойств. Перспективным материалом для среднего ИК-диапазона (3–4 мкм) является твердый раствор  $Cd_xPb_{1-x}Se$ . Кроме того, этот материал интересен для создания полупроводниковых лазеров и ПЗС-структур.

В связи с этим, целью настоящей работы являлось установление влияния состава, структуры, морфологии, условий термосенсибилизации на формирования фоточувствительных структур PbSe–CdSe.

Объектом исследования являлись пленки в системе PbSe–CdSe. В качестве подложек служили ситалл СТ-150-1 и окисленный кремний, используемый для создания ПЗС-структур.

Поскольку свежесажженные гидрохимическим методом пленки в изучаемой системе не обладают фоточувствительностью, они были подвергнуты активирующему отжигу. На электронно-микроскопических изображениях пленок термообработанных образцов наблюдается ярко выраженная мелкокристаллическая однородная структура, являющаяся результатом эволюции глобульной формы, характерной для свежесажженных слоев.

Рентгеновским анализом термообработанных пленок в системе PbSe–CdSe обнаружена кубическая фаза со структурой  $B1$ , период которой изменяется при варьировании содержания соли кадмия в реакционной смеси, что интерпретируется нами как образование твердого раствора замещения  $Cd_xPb_{1-x}Se$  ( $0 < x \leq 0,208$ ). Кроме того на рентгенограммах обнаружены рефлексы, относящиеся к кислородсодержащим фазам PbO и PbSeO<sub>3</sub>, которые, вероятно ответственны за чувствительность синтезированных слоев к ИК-излучению.

Образование твердого раствора замещения подтверждается спектральными характеристиками, на которых наблюдается смещение максимума фоточувствительности в коротковолновую область спектра при увеличении содержания кадмия в составе твердого раствора.

В процессе исследований выявлено, что термоокисленные пленки твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}Se$  на окисленном кремнии обладают фотодиодным эффектом. Причиной возникновения этого эффекта при отжиге является диффузия кислорода в приповерхностные области зерна, приводящая к изменению имевшегося  $n$ -типа проводимости за счет образования кислородсодержащих фаз  $p$ -типа.

В зоне контакта двух полупроводниковых материалов с различным типом проводимостями будет образовываться запирающий слой при приложении обратного внешнего электрического поля. Установлено, что максимальное отношение значений темновых сопротивлений, измеренных при различных полярностях контактов, наблюдается в пленках, подвергнутых более длительному отжигу.

## **ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КАОЛИНА**

*Плясов А.М.*

ИГХТУ, Иваново, Россия

shp1986@mail.ru

Для получения керамических материалов высокого качества в керамические массы, из которых их формуют, вводят разнообразные добавки, обеспечивающие желаемые реологические свойства суспензий и придающие специальные свойства готовым изделиям. Среди наиболее важных следует выделить препараты, снижающие вязкость керамических суспензий, и добавки, способствующие пластификации керамических масс и адгезии твердых частиц суспензии друг к другу на этапе формования изделий.

В нашей работе в качестве добавок использовались гумусовые кислоты торфа, лигносульфонат натрия, карбоксиметилцеллюлоза и полиакриламид.

В качестве основного сырья использовался отмученный каолин Еленинского месторождения.

Дисперсионная среда добавлялась к дисперсной фазе капельным путем до состояния полного смачивания системы, перемешивание осуществлялось посредством вибрации. Далее полученную массу помещенную в поршневой пресс уплотняли также при воздействии вибрации, после чего следовал этап сушки при 110 °С и потом стадия обжига. Обжиг осуществляли при температуре 1370 °С со скоростью нагрева 2 град/мин и выдержкой 1 час при максимальной температуре.

В ходе исследований было изучено влияние концентрации добавки на следующие физико-механические показатели полученных цилиндрических образцов каолина: водопоглощение, истинная пористость, кажущаяся плотность, прочность при сжатии.

Выявлено значительное улучшение физико-механических показателей обожженных образцов каолина при их формовании из суспензий, содержащих добавки гумусовых кислот и лигносульфоната натрия; при этом по эффективности действия гумусовые кислоты превосходят традиционно используемые препараты практически в 2 раза.

## **КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ СПЛАВА Ni-B**

*Звягинцева А.В., Шалимов Ю.Н.*

Воронежский государственный технический университет

394026, Московский пр., 14, г. Воронеж, Россия

E-mail: [zvygincevaav@mail.ru](mailto:zvygincevaav@mail.ru), [shalimov-yn@mail.ru](mailto:shalimov-yn@mail.ru)

При изучении кинетики процесса образования сплава Ni-B были получены результаты по влиянию концентрации борсодержащей добавки в электролите на размер зерна в осадке. Установлено, что в электролите без добавки средний размер соответствует 0,06-0,20 мкм. При увеличении концентрации борсодержащей добавки в электролите до 0,05 г/л наблюдается уменьшение размера зерна 0,02-0,12 мкм, что можно объяснить увеличением вероятности образования центров кристаллизации за счёт сорбции молекул борсодержащей добавки на поверхности электрода. В этом случае

граница раздела, представляющая собой систему твёрдая фаза электрода - адсорбированной анион бордобавки, является местом с повышенным потенциалом энергии которая может служить центром зародышеобразования. Причём, концентрация борсодержащей добавки оказывает определяющее влияние на процесс зародышеобразования. Скорость образования зародыша по классической теории можно определить по формуле:

$$U_3 = dn/dt = k \cdot \exp(-\Delta G \cdot k/k \cdot T) = k \cdot \exp(-4 \cdot \gamma^3 \cdot h^3 / 27 \cdot Z_i^2 \cdot e^2 \cdot k \cdot T \cdot \eta^2).$$

$U_3$  зависит от перенапряжения и поэтому непосредственно связана с  $i_k$ . Поскольку размеры зерна и  $i_k$  имеют обратную зависимость, то необходимо определить пределы при которых возможно получение оптимального соотношения размера зерна с кинетическими параметрами процесса. В приведённом выражении, параметр  $\gamma$ , характеризующий активность иона металла, может изменяться в зависимости от наличия градиента температуры и концентрации в точке образования центра кристаллизации. Поэтому, число наиболее вероятных мест образования зародыша носит статистический характер и тем самым определяет неравномерность распределения кристаллов одного порядка по поверхности электрода.

Представляло интерес изучение влияния степени наводороживания при различной концентрации борсодержащей добавки и установление взаимосвязи между концентрацией водорода в сплаве, размером зерна и содержанием бора в сплаве. Закономерность изменения степени наводороживания от концентрации борсодержащей добавки совпадает с зависимостью размера зерна от концентрации бора в покрытии. На первый взгляд трудно объяснить почему при уменьшении размера зерна уменьшается количество водорода в осадке. Логично было бы предположить, что в мелкозернистой структуре межзеренная граница является более развитой и судя по всему имеет большее число дефектов на которых должен закрепляться водород. Однако, результаты эксперимента по экстракции водорода из образцов, полученных при этих режимах показали, что его количество уменьшается. Можно предположить, что вероятность взаимодействия водорода со сплавом при концентрациях бора ~0,5% снижается по причине снижения потенциала дефекта структуры и поэтому вероятность взаимодействия водорода с такими дефектами будет намного ниже. С другой стороны, уменьшение размера зерна может увеличить энергию нуклеации водорода что подтверждается ходом кинетической зависимости ( $V_{H_2} = f(C_B)$ ) для этой концентрации борсодержащей добавки. Таким образом, кинетика образования соединений водород-металл Me-H для таких сложных систем определяется не только количеством дефектов, по которым наиболее вероятно взаимодействие водорода с металлом, но и потенциальной энергией дефектов, величина которой зависит от условий их образования.



## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ОЛЕФИНОВЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

*Анкудинова Н.В., Зарудный Я.В.*

Волгоградский государственный технический университет,  
Волгоград, пр. Ленина, 28,  
lit@vstu.ru

Динамические термоэластопласты получили широкое распространение в качестве альтернативной замены резиновым смесям. Наибольшее практическое применение находят олефиновые термоэластопласты. Предположительно по своей структуре термоэластопласты являются механической смесью типа «взаимопроникающие сетки» или «полимер в полимере». Вопрос особенностей формирования структуры таких композитов раскрыт в литературе недостаточно и представляет наибольший интерес.

Целью работы явилось изучение процесса формирования фаз в смесевых термоэластопластах, исследование структуры композитов, её влияния на эксплуатационные свойства. Объектами исследования явились термоэластопласты на основе олефинового каучука и полиэтилена высокого давления ПЭВД 15803-020. Структуру композиции изучали методами электронной микрофотографии и рентгеноструктурного анализа.

Структура олефиновых термоэластопластов характеризуется физическим взаимодействием между фазами, что выделяет данные композиции от механических смесей и придает уникальные свойства. Характерной особенностью материалов является отклонение степени кристалличности от аддитивной степени кристалличности.

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что олефиновые термоэластопласты являются кристаллическими композициями, степень кристалличности которых изменяется вопреки закону аддитивности. Полиолефиновая фракция является зародышеобразующей и обеспечивает силовой каркас композиции. В процессе набухания в селективном растворителе для одной из фаз происходит ограниченное набухание. Однако, несмотря на ожидаемое полное удаление каучуковой фазы, композиция не разрушается. Вероятно, это связано с межфазным взаимодействием каучуковой составляющей с термопластичной. С помощью данного метода получены реплики композиций, на микрофотографиях которых четко показаны зоны жесткоцепной фазы и частично удаленной фазы каучука.

Смесевые термоэластопласты являются многофазными системами. Кроме фаз каждого из полимеров, эти материалы включают совмещенные фазы. Совмещенные фазы могут быть рассмотрены как компатибилизаторы для фаз полимеров. Организация совмещенных фаз с различными термодинамическими, физико-химическими и физическими характеристиками определяет эксплуатационные качества термоэластопластов.

Полученные результаты позволяют говорить, что благодаря специфике получения термоэластопластов, сформирована новая структура композита. Появляется новая составляющая, придающая динамическим термоэластопластам уникальный комплекс свойств. Олефиновые термоэластопласты имеют требуемый комплекс физико-механических свойств.

## ПРОЦЕССЫ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕМБРАН

*Бильдюкевич А.В., Фенько Л.А., Ермолинская Т.М.*

ГНУ “Институт физико-органической химии” НАН Беларуси,  
ул. Сурганова, 13. г. Минск, Республика Беларусь, [uf@ifoch.bas-net.by](mailto:uf@ifoch.bas-net.by)

В докладе представлены результаты исследования процессов фазообразования в многокомпонентных полимерных системах, используемых при получении микро- и ультрафильтрационных мембран.

Формирование пористого материала осуществляли методом инверсии фаз в среде нерастворителя. Общими подходами для формирования требуемой пористой структуры и создания материалов с высокими эксплуатационными показателями этим методом являются – возможность изменения степени агрегации макромолекул в растворе на стадии его приготовления и направленное структурообразование при фазовом разделении растворов в среде нерастворителя. Рассмотрены конкретные способы реализации этих подходов на примере трех полимерных систем на основе полисульфона (ПС), алифатических полиамидов и фторсодержащих полимеров.

1. Для системы “ПС-ДМАА-полиэтиленгликоль” установлено наличие как ВКТС, так и НКТС в области экспериментально достижимых температур, что свидетельствует о наличии сложных взаимодействий между компонентами раствора. Разработаны физико-химические подходы к управлению процессами структурообразования таких систем, позволяющие формировать высокопроницаемые пористые материалы в виде полых волокон.

2. Особенностью трехкомпонентных систем «поликапроамид–ДМАА(ДМФА)–LiCl», используемых для получения микрофильтрационных мембран, является сочетание аморфного и кристаллического равновесий при фазовом разделении растворов, осложняющееся кристаллизацией аддукта хлорида лития с растворителем. В зависимости от температуры растворения для пленок ПКА характерно образование двух кристаллических модификаций: стабильной  $\alpha$ -формы, и метастабильной  $\gamma$ -формы. Различная структурная упорядоченность кристаллических модификаций ПКА определяет пористость и проницаемость получаемых мембран.

3. Для системы поливинилиденфторид-амидный растворитель отмечены сложные процессы фазообразования в зависимости от используемого растворителя. В концентрированных растворах ПВДФ в ДМАА и ДМСО зафиксирован факт возникновения при пониженных температурах крупных кристаллических образований сферолитного характера, что свидетельствует о комплексообразовании полимера и растворителя. В отличие от ДМАА и ДМСО в высоконцентрированных растворах поливинилиденфторида в ДМФА протекают процессы гелеобразования.

Наличие сложных процессов фазообразования характерно для растворов сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом в ДМФА в зависимости от типа добавляемого компонента – органические или минеральные кислоты. Добавки сильных минеральных кислот вызывают жидкостное фазовое разделение растворов, а при введении в растворы органических кислот (уксусная, муравьиная), а также одноатомных алифатических спиртов наблюдается застудневание, обусловленное локальной кристаллизацией полимера. В зависимости от типа фазового разделения растворов свойства получаемых материалов кардинально различаются.

Таким образом, проводя направленное структурообразование при фазовом разделении полимерных систем, удастся получать мембраны с различной структурой – ультра- и микропористой.

**ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ НА БИНАРНЫХ  
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗАХ  
ПОЛИПРОПИЛЕНИМИНОВЫЙ ДЕНДРИМЕР –  
*n-n*-ПЕНТИЛОКСИ-*n'*-ЦИАНОБИФЕНИЛ**

*Блохина С.В., Ольхович М.В., Шаранова А.В., Усольцева Н.В.\**

Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Россия, ул. Академическая, 1

\*Ивановский государственный университет, г. Иваново, Россия, ул. Ермака, 39

E-mail: [svb@isc-ras.ru](mailto:svb@isc-ras.ru)

Перспективными областями применения систем на основе дендримеров является катализ, оптоэлектроника, голография, медицина и т. д. Актуальность исследования взаимосвязи химического строения компонентов в смесях дендримеров с низкомолекулярными жидкими кристаллами, межмолекулярных взаимодействий и условий фазового состояния обусловлена необходимостью оптимизации состава композитов и определением возможности их использования.

В настоящей работе исследованы сорбционные свойства бинарных неподвижных фаз мезоморфный полипропилениминовый дендример–нематический *n-n*-пентилокси-*n'*-цианобифенил. Глобулярный дендример и палочкоподобный низкомолекулярный жидкий кристалл формируют микрофазную доменную структуру в широкой области температур и концентраций компонентов. Установлено, что способность композиционных сорбентов к удерживанию органических соединений различных классов (*n*-алканов и *n*-алканолов) зависит от фазового состояния и межмолекулярных взаимодействий исследуемых мезогенов. Существенные физико-химические различия между молекулами дендримера и 5ОСВ обуславливают отклонение свойств бинарных сорбентов от аддитивности: сорбционная емкость смешанных неподвижных фаз выше, чем индивидуальных компонентов. Во всех изученных системах сорбат – жидкокристаллический бинарный сорбент наблюдается положительное отклонение от идеальности. Зависимости объемов удерживания и коэффициентов активности сорбатов от состава неподвижных фаз имеют экстремальный характер. Соотношения между термодинамическими функциями растворения сорбатов в индивидуальном дендримере и бинарных неподвижных фазах позволили прийти к заключению, что отклонение от идеальности в изученных системах определяется конкурирующим действием энтальпийной и энтропийной составляющих энергии Гиббса. Энтропия имеет определяющее значение в концентрационном интервале не превышающем 10 мас.% 5ОСВ и способствует понижению коэффициентов активности сорбатов по сравнению индивидуальным дендримером. Дальнейшее увеличение концентрации 5ОСВ приводит к возрастанию коэффициентов активности сорбатов за счет доминирующего влияния энтальпийного фактора. Различный механизм термодинамической совместимости сорбатов с жидкокристаллической супрамолекулярной структурой смесей дендримера и каламитного мезогена возможно связан с изменением микрогетерогенности 5ОСВ, а именно переходом от небольших агрегатов к мелкодоменной упорядоченной нематической структуре при увеличении его концентрации в смеси.

Таким образом, функциональные свойства дендримеров могут быть улучшены путем введения небольших количеств структурно-ориентированных низкомолекулярных добавок. Подобное модифицирование возможно, например, при использовании дендримеров в качестве наноконтейнеров.

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ И ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

*Волкова Т.Г., Неверов В.С.\* , Комолкин А.В.\**

Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

\*Санкт-Петербургский государственный университет, НИИ физики им. В. А. Фока,

Санкт-Петербург, Россия

e-mail: tgvolkova@yandex.ru

На свойства жидкокристаллической фазы определяющее влияние оказывает пространственное строение молекул, в том числе и конформационная подвижность алифатических цепей. В данной работе исследованы два представителя стержнеобразных жидких кристаллов (ЖК): 4-метоксибензилиден-4'-н-бутиланилин (МББА) и 4-н-бутоксibenзилиден-4'-толуидин (БОБТ), являющихся изомерами. Расположение боковых алифатических цепей (метильного и бутильного фрагментов) приводит к существенному различию физических свойств ЖК (например, температурный диапазон ЖК фазы БОБТ составляет 339-341 К, МББА — 293-320 К).

Исследование выполнено методом молекулярной динамики. Модельные системы состояли из 726 молекул в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Моделирование проводилось методом Верле (leapfrog) в ансамбле NVT с термостатом Нозе-Хувера. Температуры были взяты средними для диапазона существования ЖК фаз (340 К для БОБТ и 307 К для МББА). Для исключения растяжения валентных связей использовался алгоритм SHAKE. Для ускорения вычислений использовался новый метод MuScaT многомасштабного моделирования. Суммарное время моделирования для каждого вещества составило 12 нс, а время анализа поведения полноатомных моделей составило 2 нс. Параметры ориентационного порядка  $S_{zz}$  и двуосности  $S_{xx}-S_{yy}$  МББА составили 0,67 и 0,06 соответственно, а БОБТ — 0,70 и 0,03. Были исследованы конформации групп  $-C_4H_9$  (табл.).

### Конформации бутильных цепей

Конформации	Вероятность (%)	
	БОБТ	МББА
g- g-	1.8	0.1
g+ g+	1.8	0.3
g- tr	22.7	3.6
g+ tr	24.3	3.5
g- g+	1.4	0.0
g+ g-	1.5	0.1
tr g-	2.7	6.8
tr g+	2.5	6.3
tr tr	41.4	79.2

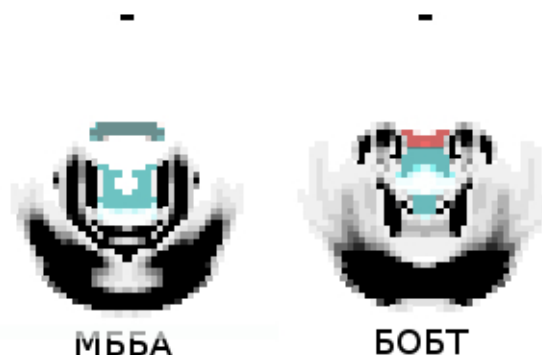


Рис. Цилиндрические функции распределения (ЦФР) атомов водорода в группах  $-C_4H_9$

ЦФР атомов водорода в бутильных цепях молекул (рис.) показывают, что распределение атомов водорода в БОБТ более широкое, чем в МББА, что соответствует большему исключенному объему этой молекулы.

В работе проанализированы другие статистические и динамические характеристики молекул, влияющие на самоорганизацию молекул в ЖК фазу.

Работа выполнена в рамках Программы «Развитие научного потенциала высшей школы», проект РНП.2.2.2820 и частично РФФИ (грант 09-03-01105-а).

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ

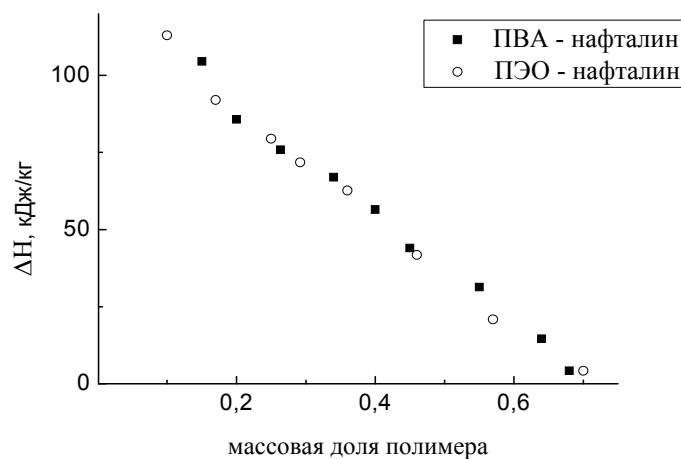
Дадиванян А.К.<sup>1</sup>, Ноа О.В.<sup>2</sup><sup>1</sup>Московский государственный областной университет, Москва, Россия<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

dadivank@mail.ru

В растворах и гелях полимеров существует ближний ориентационный порядок – корреляция ориентаций полимерных цепей и окружающих их молекул растворителя, который оказывает существенное влияние на оптические, электрические спектральные и релаксационные свойства макромолекул и молекул растворителя, а также и на фазовые переходы в растворах полимеров.

Для выяснения влияния корреляции ориентаций молекул полимера и растворителя на процессы кристаллизации и плавления растворителя в растворах полимеров эти процессы были исследованы методом сканирующей микрокалориметрии в системах поливинилацетат – нафталин и полиэтиленоксид – нафталин, в которых существование ближнего ориентационного порядка было доказано методом линейного инфракрасного дихроизма.

Установлено, что энтальпия кристаллизации растворителя убывает с увеличением концентрации полимера и при массовой доле полимера больше 0.7 становится равной нулю, т.е. фазовый переход не наблюдается. При тех же значениях концентрации не наблюдается и плавление растворителя при повышении температуры.



Такое поведение раствора полимера объясняется тем, что молекулы растворителя, ориентированные относительно полимерных цепей, не участвуют в процессах кристаллизации и плавления остального растворителя.

Показано, что молекулы растворителя, не участвующие в процессах кристаллизации и плавления, находятся в монослое, окружающем полимерные цепи. Исследования оптической анизотропии макромолекул и поляризации флуоресценции красителя в растворах полимеров показали, что молекулы растворителя в монослое вокруг полимерной цепи ориентированы относительно нее. Это означает, что именно молекулы растворителя, ориентированные относительно макромолекул, не участвуют в процессах кристаллизации и плавления остального растворителя.

## САМООРГАНИЗАЦИЯ В ТОНКИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ БАНАНОПОДОБНОГО МЕЗОГЕНА

*Жарова М.А., Усольцева Н.В.,<sup>1</sup> Холодков И.В.,<sup>1</sup> Рыбкин В.В.,<sup>2</sup> Юдин С.Г.*  
 НИИ Наноматериалов ИвГУ, Россия, 153025, г. Иваново, ул. Ермака, 39  
*E-mail: [nadezhda\\_usoltseva@yahoo.com](mailto:nadezhda_usoltseva@yahoo.com)*

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет  
 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7

<sup>2</sup>Институт Кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Россия,  
 119333, г. Москва, Ленинский пр., 59

Проведены АСМ исследования топологии поверхности термически обработанных тонких пленок модифицированного бананоподобного мезогена – бис{3,4,5-три[4-(4-*n*-нонилоксибензоилокси)]бензоиламино}-1,3-фенилена (**I**) – в кристаллической фазе, а также пленок, нанесенных методами центрифугирования и Ленгмюра-Блоджетт из раствора соединения **I** в хлороформе, которые не подвергались термической обработке. Установлено, что самоорганизация в тонких пленках соединения **I** существенно зависит от способа приготовления и метода нанесения пленок.

АСМ изображения поверхности **термически обработанных** тонких пленок позволяют наглядно доказать, что соединение **I** обладает эффектом сохранения хиральности структуры предшествующей ЖК-фазы в кристаллическом состоянии [1].

На поверхности **термически необработанных** тонких пленок обнаружены надмолекулярные образования правильной палочковидной формы. В процессе АСМ исследований установлено, что в хлороформе палочковидные образования имеют тенденцию к агрегированию. Причем следует особо отметить, что в формирующихся агрегатах отчетливо наблюдается преимущественное направление ориентации длинных осей палочковидных образований (рис. 1). На поверхности тонких пленок, нанесенных методом Ленгмюра-Блоджетт, наряду с агрегатами, в которых «палочки» имеют преимущественное направление ориентации длинных осей, были обнаружены также агрегаты из отдельных «палочек», собранных в клубки (рис. 2). В пленках, нанесенных центрифугированием, агрегаты подобной формы не наблюдались. Определены средние размеры отдельных палочковидных образований и сформированных из них агрегатов.

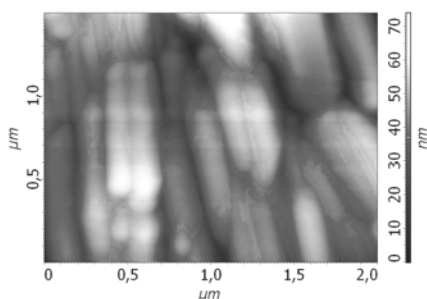


Рис. 1. АСМ изображение рельефа поверхности пленки соединения (**I**), нанесенной методом центрифугирования.

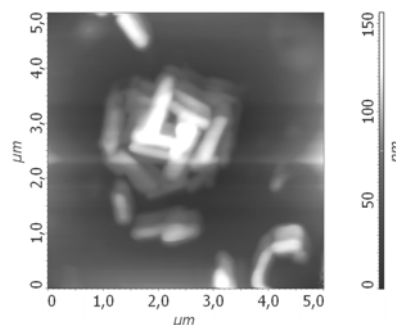


Рис. 2. АСМ изображение фрагмента рельефа поверхности пленки соединения (**I**), нанесенной методом Ленгмюра-Блоджетт.

1. М.А. Жарова, Н.В. Усольцева, Г. Унгар и др. Эффект сохранения структуры предшествующей хиральной ЖК-фазы и пироэффект в кристаллических тонких пленках бананоподобного соединения // Материалы XV Междунар. научно-технич. конф. «Высокие технологии в промышленности России». Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана, 9 – 11 сентября, 2009. С. 413 – 418.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛО - И МАССООТДАЧИ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПЕРВОМ ПЕРИОДЕ СУШКИ

*Зуева Г.А., Кокурина Г.Н., Падохин В.А., Карасев В.А.*

Ивановский государственный химико-технологический университет,  
153000, Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7

[galina@isuct.ru](mailto:galina@isuct.ru)

С целью математического описания процесса сушки волокнистых материалов решен аналитически ряд задач теплопроводности для цилиндра, в том числе и с движущейся границей фазового перехода. В соответствии со стратегией системного анализа на первом этапе строили физическую и математическую модель удаления влаги из отдельного волокна [1].

В процессе сушки волокна протекают следующие основные физические явления: передача тепла к поверхности высушиваемого материала посредством конвекции или радиации; прогрев волокна; испарение воды с поверхности волокна; перемещение влаги из внутренних слоев материала к его поверхности.

В рамках экспериментальной части проведенного исследования была разработана лабораторная установка и получены опытные данные по сушке ряда материалов в виде кривых сушки и нагрева волокон. Эти сведения были обработаны, проанализированы и использованы в ходе дальнейшего исследования для: выделения первого и второго периодов сушки, получения экспериментальных зависимостей критического влагосодержания от температуры сушильного агента, определения пористости исследуемых волокон и их плотности в абсолютно сухом состоянии.

Кроме того, полученные результаты были использованы для определения коэффициентов тепло- и массоотдачи в первом периоде сушки. Для расчёта указанных коэффициентов использовались следующие данные: температура сушильного агента, диаметры волокон, плотность образцов, значения скорости сушки в первом периоде.

Согласно результатам расчетов, коэффициенты как массоотдачи, так и теплоотдачи при одной и той же скорости и температуре потока имеют неодинаковые значения для разных материалов, что объясняется различием в диаметрах волокон и различной шероховатостью их поверхностей. Влияние скорости сушильного агента на величину коэффициентов тепло- и массоотдачи в условиях эксперимента проявляется слабо – из-за малого изменения значений этого параметра в опытах. При условиях проведения эксперимента средние значения коэффициентов тепло- и массоотдачи для каждого материала можно принять со средней для всех опытов относительной погрешностью  $\pm 7,8$  %. Сопоставление данных, полученных в результате расчета и эксперимента, говорит о хорошем их соответствии.

В рамках проведенного исследования можно сделать вывод о возможности использования полученных коэффициентов тепло- и массоотдачи и для второго периода сушки т.к. данные коэффициенты во втором периоде сушки принимают промежуточные значения между значениями этих коэффициентов в первом периоде сушки и в условиях чистого теплообмена. Полученные коэффициенты будут в дальнейшем использоваться нами для проверки адекватности математических моделей кинетики сушки.

1. Зуева, Г.А., Кокурина, Г.Н., Падохин, В.А., Зуев, Н.А. Математическое моделирование сушки волокна // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 9. С. 102-105.

## ПОДХОД К РЕГУЛИРОВАНИЮ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕМ ИЗ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

*Калабин А.Л., Пакивер Э.А.*

Тверской государственный технический университет,  
Тверь, Россия, 170026, наб. А. Никитина 22,  
[alexandr@tstu.tver.ru](mailto:alexandr@tstu.tver.ru)

Гелеобразная фаза, являясь первичной структурой волокна, во многом определяет его свойства. Поэтому важным является изучение количественных зависимостей между условиями технологических процессов и характеристиками гелеобразования, которые в значительной степени определяют структуру волокна и, соответственно, его свойства.

Начиная с работ С.П. Папкова процесс гелеобразования при формовании волокон рассматривается с позиций фазового состояния растворов полимера. Показано, что гелеобразование происходит по сценарию, определенному траекторией движения состояния раствора полимера от точки начального положения до бинодали на диаграмме фазового разделения системы полимер - растворитель – осадитель. На пятимерной диаграмме фазового равновесия формуемой системы по осям диаграммы отложены величины концентрация в системе полимер - растворитель – осадитель, температура и характеристика механического поля (градиент скорости).

Исследование гелеобразования при формовании химических волокон из растворов полимеров в предположении, что скорость самого гелеобразования значительно большей чем скорость изменения условий, при которых происходит гелеобразование, позволило определить основные количественные характеристики гелеобразования: время полного гелеобразования  $t_g$ ; временные стадии гелеобразования и их продолжительность  $t_g = t_0 + t_{cr}$ , где  $t_0$  - это время необходимое для того, что бы концентрация осадителя или температура в центре струйки  $r=0$  изменилась относительно начальной примерно на 1%;  $t_{cr}$  - продолжительность изменения этих величин от начальной до необходимой для гелеобразования; изменение текущей толщины геля во времени  $R_g(t)$ ; скорость изменения толщины геля во времени  $dR_g(t)/dt$ .

К управляющим величинам относятся: содержание осадителя во внешней среде - осадительной ванне ( $C_s$ ) и в прядильном растворе ( $C_0$ ), начальная температура раствора ( $T_0$ ) и конечная температура геля ( $T_s$ ).

Определены некоторые закономерности связи характеристик гелеобразования и структуры волокна.

В условиях промышленного производства волокна при проектировании новой, или оптимизации имеющейся технологии, изменения ассортимента возникает необходимость эмпирически подбирать технологию на промышленном оборудовании. Имея фазовую диаграмму системы полимер - растворитель - осадитель и адекватную математическую модель процесса гелеобразования можно быстро менять ассортимент волокна и технологические режимы его формования в рамках имеющегося оборудования, не прибегая к опытным дорогостоящим работам.

Результаты расчетов позволяют сделать вывод о том, что, соотношения, связывающие основные количественные характеристики гелеобразования с параметрами технологического процесса формования согласуются с экспериментальными данными.



## ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗРУШЕНИЕ АГРЕГАТОВ МАКРОМОЛЕКУЛ В СДВИГОВОМ ТЕЧЕНИИ

*Кирсанов Е. А.*

Московский государственный областной социально-гуманитарный институт,  
кафедра химии и экологии

Россия, 140410 Московская обл., г. Коломна, ул. Зелёная, д. 30

[Kirsanov47@mail.ru](mailto:Kirsanov47@mail.ru)

Недавно нами предложена новая концепция течения структурированных систем [1]. К этим системам можно отнести суспензии, эмульсии, растворы полимеров, мицеллярные растворы, при условии достаточно высокой их концентрации. Предложенный подход применим к лиотропным полимерным жидким кристаллам и амфифильным жидким кристаллам и даже к некоторым термотропным жидким кристаллам и расплавам полимеров.

Предложенный нами механизм течения [2] состоит в диссипации энергии вязкого трения при обтекании совокупности агрегатов и отдельных частиц при условии их гидродинамического взаимодействия, разрушения агрегатов за счет разрывающих гидродинамических сил и объединения при столкновениях частиц и агрегатов. Таким образом, мы поддерживаем представления П.А. Ребиндера о разрушении агрегатов как основной причине снижения вязкости по мере увеличения скорости сдвига.

Реологическая модель [1-3] представляет собой обобщение микрореологической модели Кэссона, распространение ее на реальные агрегаты частиц и дополнительное объяснение коэффициентов реологической модели на основе кинетических уравнений разрушения-восстановления агрегатов (на базе модели Кросса). Обобщённое уравнение течения приближается к статусу «физического закона», поскольку его коэффициенты имеют ясный физический смысл, а его действие распространяется на широкий круг структурированных систем, от красок и нефти до растворов полимеров и жидких кристаллов.

Обобщенное уравнение течения состоит из двух частей:

$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{1 + \chi/\dot{\gamma}^{1/2}} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}.$$

Первое слагаемое относится к потерям энергии при движении агрегатов частиц, второе описывает потери энергии при движении отдельных частиц.

В растворах полимеров объединение в агрегаты происходит при сцеплении макромолекул в процессе теплового движения и разрушение – за счёт растягивающих гидродинамических сил. Такая аналогия между частицами и макромолекулами позволяет использовать для аппроксимации кривых течения обобщённое уравнение течения.

1. *Кирсанов Е.А.* Течение дисперсных и жидкокристаллических систем. - Иваново: Изд.-во «Ивановский государственный университет», 2006. 232 с.
2. *Кирсанов Е.А.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2006. Вып. 1-2. С. 21.
1. *Кирсанов Е.А., Ремизов С.В., Новоселова Н.В., Матвеев В.Н.* // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. 2007. Т. 48. № 1. С. 22.

## ПОВЕРХНОСТНАЯ АМОРФИЗАЦИЯ ЧАСТИЦ КАК ВАЖНЕЙШИЙ ФАКТОР МЕХАНОАКТИВАЦИИ ПОЛИСАХАРИДОВ В ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЯХ

*Лунатова И.М.*

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

[aaay@isc-ras.ru](mailto:aaay@isc-ras.ru)

Химическая модификация полисахаридов, обладающих низкой растворимостью в доступных растворителях, традиционно осуществляется в гетерогенных условиях. Эти полимеры характеризуются высококристаллической надмолекулярной организацией и развитой системой межмолекулярных водородных связей, что обуславливает их низкую реакционную способность в гетерогенных процессах. В связи с этим для получения высокозамещенных производных полисахаридов требуется их предварительная активация. Наиболее экологичным, дешевым и доступным способом интенсификации технологических процессов с участием природных полисахаридов является их активация с помощью высокоэнергетических механических воздействий. Эффективным способом механической активации твердых субстратов в суспензиях является гидроакустическое воздействие, реализуемое в роторно-импульсных аппаратах (РИА). В таких аппаратах наиболее важными факторами воздействия на состояние обрабатываемых жидких дисперсий являются ультразвуковые колебания и, соответственно, кавитация, а также высокие сдвиговые напряжения, которым жидкость подвергается в узких (0,1-0,5мм) зазорах между элементами ротора и статора.

В докладе представлены данные по исследованию эффективности использования гидроакустического воздействия для механической активации водных суспензий крахмала, хитина, хитозана и микрокристаллической целлюлозы. Водные суспензии полисахаридов подвергались механическому воздействию в РИА в течение 4-40 секунд. Для наблюдения изменений физического и химического состояния полисахаридов использовались различные методы исследования: метод ИК-спектроскопии, гранулометрический и микроскопический анализ, рентгенографический, электро-кинетический метод и др. Установлено, что определяющим фактором предварительной механической активации полисахаридов является поверхностная аморфизация частиц. Показано, что данный фактор проявляется только в том случае, если активация проводится в той же среде, в которой осуществляется химическая реакция с участием активированного полисахарида. Рентгенографическим методом было установлено, что при отделении водной среды и высушивании активированного полисахарида происходит рекристаллизация с участием более мелких фрагментов полимера, образовавшихся на поверхности частиц за счет механокрекинга. Методом УФ-спектроскопии доказано, что дополнительным фактором активации при гидроакустическом воздействии на суспензии полисахаридов является кавитационная экстракция липидов и других природных примесей, увеличение удельной поверхности твердой фазы. При механической обработке полисахаридов в присутствии химических реагентов дополнительным фактором активации является изменение степени гидратации реагента и субстрата. Эффективность механоактивации суспензий полисахаридов оценивалась по изменению скорости химических и физико-химических процессов в этих системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ - 5 «Создание новых видов продукции из минерального и органического сырья».

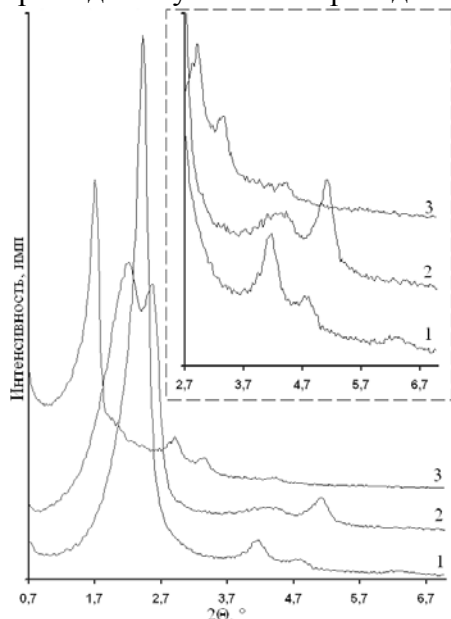
## ЭКСПАНДИРОВАНИЕ МЕЗОСТРУКТУРИРОВАННОГО СИЛИКАТНОГО МАТЕРИАЛА ТИПА МСМ-41 В СПИРТОВО-АММИАЧНЫХ И АММИАЧНЫХ СРЕДАХ

*Парфенов В.А., Кирик С.Д.*

Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, Красноярск, Россия  
parfva@icct.ru

Мезопористые мезоструктурированные материалы (МММ) на силикатной основе обладают большим потенциалом в области контролируемого дизайна размеров их пор. Наиболее распространенный способ реализации этой возможности заключается в использовании экспандеров (англ. expand – расширять) при первичном формировании силикатной структуры. Целью настоящей работы было применение цетилдиметиламина (CDA) в качестве такого агента в рамках спиртово-аммиачной и аммиачной реакционных сред синтеза МММ.

Эксперименты проводились при н.у. в реакционной среде следующего состава:  $1\text{SiO}_2:0,2\text{СТАВr}:x\text{CDA}:12\text{NH}_3:y\text{EtOH}:250\text{H}_2\text{O}$ , где СТАВr – цетилтриметиламмоний бромид. Результатом проведения эксперимента являлось образование осадка МММ,



строение которого устанавливалось методом РФА (рис. 1). Рентгенограммы образцов 1 ( $x=0, y=25$ ) и 3 ( $x=0,3, y=0$ ) соответствуют продуктам с двумерным гексагональным упорядочением цилиндрических пор по типу пчелиных сот (МСМ-41) с параметрами элементарной ячейки  $42,7\text{Å}$  и  $60,5\text{Å}$ , соответственно. Образец 2 ( $x=0,3, y=25$ ) является смесью двух слоистых фаз типа МСМ-50 ( $a_1=34,5\text{Å}$ ;  $a_2=40,4\text{Å}$ ).

В опыте 3 молекулы CDA проникли в гидрофобное ядро мицеллы СТАВr, увеличив ее геометрические размеры, что проявилось в увеличении параметра ( $>40\%$ ) при переходе от образца 1 к образцу 3. В рамках спиртово-аммиачной среды подобного эффекта расширения не наблюдается. Формирование МСМ-50 (образец 2) объясняется немиецеллярной формой присутствия  $\text{СТА}^+$  в растворе. В опытах 1 и

Рисунок 1. Рентгенограммы продуктов m1, m2 и m3 (кривые 1, 2 и 3, соответственно).

2 этанол выступает в качестве соразтворителя для СТАВr, формируя вокруг гидрофобной части катиона  $\text{СТА}^+$  сольватную сферу. Так доминантной формой существования СТАВr в спиртовом растворе являются одиночные молекулы, обладающие эффективной формой усеченного конуса ( $g=1/3$ ) в опыте 1 и цилиндра ( $g=1$ ) в 2. Увеличение значения  $g$  объясняется внедрением молекул CDA под спиртовую сольватную сферу  $\text{СТА}^+$ , что в свою очередь привело к формированию МММ с низкой кривизной силикатной поверхности (МСМ-50). Сегрегация продукта 2 на две фазы объясняется кинетической заторможенностью гидролиза тетраэтоксисилана, выступавшего в роли источника кремнезема, и переменным составом агрегатов  $(\text{CDA}/\text{СТА}^+)_{\text{EtOH}}$ . Таким образом экспериментально показаны различия в механизмах формирования ММ силикатов. А именно, в спиртово-аммиачной среде процесс первичного осаждения МММ идет по супрамолекулярному механизму (с участием одиночных молекул ПАВ), а в аммиачной – по мицеллярному.

**СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ФТОРПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ,  
СФОРМИРОВАННОГО НА СИНТЕТИЧЕСКОМ ВОЛОКНИСТОМ  
МАТЕРИАЛЕ ИЗ СРЕДЫ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

*Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., <sup>1</sup>Бузник В.М., <sup>2</sup>Никитин Л.Н.*

Институт химии растворов РАН,  
Россия, г. Иваново, ул. Академическая, 1  
e-mail: [npp@isc-ras.ru](mailto:npp@isc-ras.ru)

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

В настоящее время повышенным спросом пользуются текстильные материалы со специальными свойствами, в том числе гидрофобные. Гидрофобная отделка предусматривает придание текстильным материалам способности не смачиваться водой при сохранении воздухо- (паро-) проницаемости, что достигается за счет формирования на их поверхности низкоэнергетического покрытия. На практике снижение поверхностной энергии тканей осуществляют за счет обработки их специальными препаратами – гидрофобизаторами, наиболее эффективными из которых являются фторированные углеводороды. Они наносятся на волокнистый материал из эмульсии или дисперсии. Однако в результате покрытие загрязнено следовыми количествами эмульгаторов и обладает недостаточной устойчивостью к эксплуатационным воздействиям.

Нами предлагается лишенный указанных недостатков альтернативный способ гидрофобизации полиэфирных текстильных материалов, основанный на формировании низкоэнергетического покрытия не из эмульсий или дисперсий, а из растворов политетрафторэтилена (ПТФЭ) в сверхкритическом диоксиде углерода (СК-СО<sub>2</sub>). В работе использовали ультрадисперсный ПТФЭ торговой марки «Форум». Этот препарат является продуктом термогазодинамической деструкции промышленного ПТФЭ. Его низкомолекулярная фракция достаточно хорошо растворима в СК-СО<sub>2</sub>. Осаждение пленки низкомолекулярного политетрафторэтилена на поверхности ПЭТФ волокон, образующих ткань, осуществляли методом контролируемого уменьшения растворимости при изменении давления и температуры в системе.

С помощью методов ИК-спектроскопии (МНПВО), рентгеноструктурного и энергодисперсионного анализа, ДСК и АСМ показано, что при обработке раствором препарата «Форум» в СК-СО<sub>2</sub> полиэфирных волокнистых материалов на поверхности волокон образуется пленка ПТФЭ, которая снижает поверхностную энергию полиэфирного материала, обеспечивая его ультрагидрофобность, высокую воздухо- и паропроницаемость, очень малое водопоглощение и устойчивость к стиркам.

Показано, что пленка политетрафторэтилена, сформированная из раствора в СК-СО<sub>2</sub>, характеризуется средней толщиной в несколько десятков нанометров. Благодаря своей наноразмерности, покрытие повторяет микрорельеф волокон, которые образуют ткань, что способствует обеспечению ультрагидрофобности текстильного материала и чрезвычайно низкого водопоглощения, которое недостижимо при использовании промышленных препаратов и существующих методов их нанесения.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОХНМ РАН №7 «Создание научных основ экологически безопасных и ресурсосберегающих химико-технологических процессов. Отработка процессов с получением опытных партий веществ и материалов».

## ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТОНКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ЦТС

Тентилова И.Ю.<sup>1</sup>, Кукушкин С.А.<sup>1</sup>, Пронин И.П.<sup>2</sup>, Каптелов Е.Ю.<sup>2</sup>, Уголков В.Л.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем машиноведения Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Институт химии силикатов И.В.Гребенщикова Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Россия

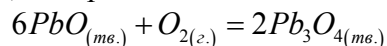
[tentilova@mail.ru](mailto:tentilova@mail.ru)

Тонкие сегнетоэлектрические пленки цирконата-титаната свинца  $Pb(Ti, Zr)O_3$  (ЦТС) находят широкое применение при создании устройств опто- и микроэлектроники [1]. Пленки, полученные методом ВЧ-магнетронного распыления, являются аморфными. Для получения сегнетоэлектрических свойств пленки подвергают дополнительному отжигу. При этом происходит ряд фазовых превращений. Таким образом, цель работы - исследование термодинамики процессов, протекающих при отжиге тонких пленок ЦТС.

В нашей работе методом СТА исследованы фазовые превращения в пленках ЦТС. Исследования проводились в интервале температур от 20 до 600°C в атмосфере, содержащей кислород и без кислорода. Показано, что упорядочение структуры и изменение суммарной массы образца происходит только в атмосфере, содержащей кислород, что связано со свободной циркуляцией кислорода.

В работе [2], посвященной исследованию свойств тонких пленок ЦТС, было показано, что оксид свинца, присутствующий в системе, локализуется на межзеренных границах и интерфейсах пленки. Однако влияние оксида свинца на кинетику фазовых превращений осталось не ясно. Нами было показано, что именно оксид свинца приводит к изменению структуры пленок ЦТС. Известно, что химические элементы II–VI групп образуют несколько оксидных форм, отличающихся степенью окисления. Для свинца известно три оксида:  $PbO$ ,  $Pb_3O_4$  и  $PbO_2$ . Все эти оксиды могут существовать одновременно. Превращение этой сложной смеси в требуемый оксид зависит от условий термообработки (температуры и парциального давления кислорода) [3].

Результаты СТА показали, что в интервале от 420 до 480°C происходит изменение энтальпии системы, которое есть следствие химического превращения:



При этом суммарная масса образца плавно увеличивается в интервале от 80 до 340°C, примерно на 0,05 мг, и не наблюдается никаких значимых термических эффектов. В интервале от 340 до 600°C процесс кристаллизации пленок проходит без изменения массы, что говорит об отсутствии уменьшения содержания оксида свинца в системе.

На основе этих экспериментальных исследований была построена теоретическая модель изменения механизмов структуры, происходящих при отжиге пленок ЦТС.

1. D.L. Polla. *Microelectron. Eng.*, 1995, **29**, 51-58.
2. И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, С.В. Сенкевич, В.А. Климов, Н.В. Зайцева, Т.А. Шаплыгина, В.П. Пронин, С.А. Кукушкин. *ФТТ*, 2010, **52**, 124-128.
3. В.П. Глушко. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ*, 1979, **2**, 320-336.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЮ СЕЛЕКТИВНОСТИ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕЕНТРАНТНЫХ ФАЗ

*Блохина С.В., Ольхович М.В., Шаранова А.В.*

Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Россия, ул. Академическая, 1

E-mail: [svb@isc-ras.ru](mailto:svb@isc-ras.ru)

Жидкие кристаллы обладают упорядоченным расположением молекул в температурной области мезофазы, благодаря чему они нашли широкое применение в качестве неподвижных фаз в газовой хроматографии. Реентрантный или возвратный полиморфизм жидких кристаллов заключается в чередовании нематических и смектических фаз при монотонном изменении температуры. Хроматографическое изучение реентрантных жидких кристаллов показало перспективность их использования в качестве селективных сорбентов для разделения изомеров ароматических соединений.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании сорбционных и селективных свойств индивидуальных жидких кристаллов и их бинарной смеси, проявляющих реентрантный мезоморфизм, а также установлении взаимосвязи между селективностью сорбентов и термодинамическими параметрами растворения дизамещенных бензола, пиридина и нафталина. В качестве объектов исследования были использованы *n-n*-нонилоксибензоилокси-*n'*-цианоазобензол, *n-n*-гексилоксициннамоилокси-*n'*-цианоазо-бензол и их смесь.

Все исследованные неподвижные фазы с различной надмолекулярной упаковкой проявляют структурную селективность *n*-, *m*-ксилолам, которая максимальна для нематической реентрантной фазы смеси мезогенов. Нематическая реентрантная фаза, а также смектическая и классическая нематическая фаза индивидуальных сорбентов проявляют более низкую селективность к тестовым сорбатам.

На примере моноядерных аренов проведена оценка влияния анизотричности молекул разделяемых веществ на селективность нематической реентрантной фазы. Установлено, что понижение термодинамического фактора селективности с ростом анизотричности молекул сорбатов связано с увеличением коэффициентов активности соединений в ряду толуол, *n*-ксилол, этилбензол, диэтилбензол.

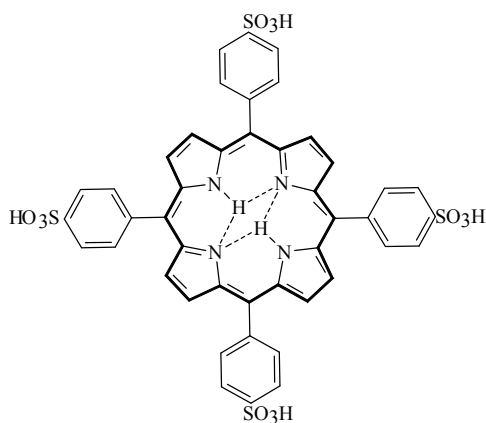
Получены корреляционные зависимости разности энтальпийных и энтропийных вкладов исследованных структурных изомеров в коэффициент разделения. Для изученных жидкокристаллических фаз  $\Delta(\Delta H_s) \neq T\Delta(\Delta S_s)$ , что свидетельствует о проявлении избирательности за счет доминирующего влияния энтальпийного фактора. Селективность возрастает в ряду изомеров: ксилолы, крезолы, толуидины, метилнафталины, метиланизолы и лутидины. Выявленная тенденция взаимосвязи энтальпийных и энтропийных факторов свидетельствует, что при увеличении разницы в термодинамических параметрах растворения изомеров возрастает влияние энтальпийного фактора и повышается селективность. Установлено, что для реентрантной фазы характерны максимальные значения параметров  $\Delta(\Delta H_s)$  и  $\Delta(\Delta S_s)$  и более высокая селективность разделения изомеров по сравнению с классической нематической фазой.

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРИНЦИПЫ САМОСБОРКИ  
ПОРФИРИНОВЫХ НАНОТРУБОК НА ОСНОВЕ  
5,10,15,20-ТЕТРАКИС(4-СУЛЬФОФЕНИЛ)ПОРФИНА**

Шейнин В.Б.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

[vbs@isc-ras.ru](mailto:vbs@isc-ras.ru)



$H_2P(PhSO_3H)_4$

Порфириновая платформа  $H_2P$  является рН-зависимым анион-молекулярным рецептором-хромофором. При протонировании двух иминных атомов азота, расположенных в координационной полости плоской  $H_2P$ , она переходит в конформацию упругого 1,3-альтетрната  $H_4P^{++}$ , который способен связывать анион-молекулярный субстрат  $B$  в однородные  $(B)_2 \cdot H_4P^{++}$  и смешанные комплексы  $(B)(B') \cdot H_4P^{++}$ . Механизм нековалентного связывания анионов и полярных молекул-АВС рецептором  $H_4P^{++}$  включает три составляющие: 1- кулоновское взаимодействие, с двойным положительным зарядом, распределенным в

тороидальном ароматическом контуре сопряжения  $H_4P^{++}$ ; 2 - водородное связывание, с двумя парами сходящихся NH-групп ДВС; 3- геометрическую предорганизацию 1,3-альтетрната, в котором с противоположных сторон от исходной плоскости порфириновой платформы формируются два сайта, каждый из которых способен связывать одну единицу субстрата [1]. В кислом водном растворе образуется аквакомплекс цвиттериона  $(H_2O)_2 \cdot H_4P^{++} (PhSO_3^-)_4$  ( $pK_{b1}=4.85 \pm 0.03$ ;  $pK_{b2}=4.71 \pm 0.03$ , спектропотенциометрия), молекулы которого представляют собой супрамолекулярные тектоны для самособирающихся J-агрегатов  $(H_2O)_2 \cdot \{H_4P^{++} (PhSO_3^-)_4\}_n$ , организованных по типу кирпичной кладки: "голова" -  $H_4P^{++}$  к "хвосту" -  $PhSO_3^-$ . Ионная самосборка J-агрегатов происходит в результате замещения молекул воды в исходных аквакомплексах  $(H_2O)_2 \cdot H_4P^{++} (PhSO_3^-)_4$  периферийными сульфонатными группами других цвиттерионов. Замещение первой молекулы воды приводит к резкому ослаблению связи со второй и тем самым инициирует дальнейший рост цепи. Молекулы цвиттерионов располагаются под небольшим углом друг к другу. Это обстоятельство связано с геометрией водородных связей, которые стремятся развернуть молекулы на  $90^\circ$ . В зависимости от внешних условий рост цепи приводит к формированию супрамолекулярной полимерной спирали и образованию органических кристаллов в виде нанотрубок ( $l \sim$  мкм,  $d \sim 20$  нм [2]), устланных сульфогруппами.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-03-97530-р\_центр\_a и Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Химия и физико-химия супрамолекулярных систем и атомных кластеров»

1. V.B. Sheinin, E.L. Ratkova, N.G. Mamardashvili. *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2008, **12**, 1211-1219;
2. S. M. Vlaming and all. *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 2273-2283.

**СТРУКТУРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ПРИ СПОНТАННОМ  
ДЕФОРМИРОВАНИИ АЦЕТАТНЫХ НИТЕЙ И ПЛЕНОК В ПАРАХ  
МЕЗОФАЗОГЕННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ**

*Шиповская А.Б.\*, Гегель Н.О.\*, Щеголев С.Ю.\* \*\**

\*ГОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»

410012 Саратов, РФ, Астраханская ул., 83

E-mail: shipovskayaab@chem.sgu.ru

\*\*Учреждение Российской академии наук

Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН

410049 Саратов, РФ, пр. Энтузиастов, 13

Явление самопроизвольного удлинения полимерных тел (волокон, нитей, пленок, пластмасс) под влиянием активных сред или при достижении температур растекловывания рассматривается как один из самых ярких, визуально наблюдаемых эффектов кинетики спонтанного ориентационного упорядочения жестко- и полужесткоцепных макромолекул в процессе перехода полимера из аморфного в жидкокристаллическое (ЖК) состояние.

Нами изучен и количественно описан феномен циклического самопроизвольного изменения линейных размеров (удлинение-сокращение) ацетатных нитей и моноволокон в парах нитрометана и диметилсульфоксида, как специфических мезофазогенных растворителей, в которых ацетаты целлюлозы образуют лиотропную ЖК фазу. Установлена связь кинетики деформации образца с кинетикой сорбции паров и параметрами надмолекулярного упорядочения полимерной матрицы. Инициирование ориентационных процессов в эфире целлюлозы под влиянием паров мезофазогенов происходит на этапе интенсивного набухания образца в парах активной среды, соответствующем индукционному периоду, предшествующему самоудлинению, и продолжает развиваться на этапах удлинения нити. Процесс сокращения связан с перестройками элементов структуры анизотропной фазы. Предложен механизм взаимодействия эфира целлюлозы с мезофазогеном, позволяющий объяснить обратный самоудлинению эффект – спонтанное сокращение удлинившегося в парах анизометрического образца.

Развиты подходы к использованию явления циклического деформирования нити для определения положения концентрированной по полимеру ветви диаграммы состояния. Установлена взаимосвязь изменений оптической активности с фазовыми переходами в системе ацетат целлюлозы (хиральный полимер)-мезофазогенный (ахиральный) растворитель. Феномен удлинение-сокращение анизометрического образца проинтерпретирован как результат распределенной во времени и пространстве самосборки надмолекулярных структур на основе спирализованных молекул в процессе достижения ими энергетически выгодного упорядоченного ЖК состояния и равновесных конформаций.

Отмечено, что сам факт спонтанного деформирования ацетатных волокон в парах растворителей различной химической природы можно, по видимому, рассматривать в качестве теста на способность эфиров целлюлозы к ЖК упорядочению в данных растворителях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-12193 офм\_м).



## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ФОРМУ ПОЛИМЕРНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОДЫ

Щербина М.А.<sup>\*#</sup>, Унгар Г.<sup>#</sup>

\* Институт синтетических полимерных материалов РАН

имени Н.С. Ениколопова, Москва, Россия. 117393. ул. Профсоюзная, д.70.

<sup>#</sup> Университет г. Шеффилд, Великобритания. Sir Robert Hadfield building, Mappin street,  
Sheffield, South Yorkshire, S1 3JD United Kingdom  
e-mail: maxim.shcherbina@physics.org

Искривление граней полимерных монокристаллов описывают системой уравнений Мансфилда<sup>1</sup>, основанной на модели Франка-Сето<sup>2,3</sup>, в которой скорость движения ступеней зародыша одинакова при их распространении вправо и влево, и справедливой только для симметричных кристаллографических плоскостей. В настоящей работе для описания монокристаллов длинных алканов, выращенных из ароматических растворов с искривленными асимметрично гранями {110}, было сделано предположение, что скорости распространения слоя вправо и влево разные. Решение модифицированной асимметричной системы уравнений Мансфилда<sup>4</sup> и моделирование формы монокристаллов полиэтилена,  $\alpha$ -формы поливинилиденфторида<sup>5</sup>, полиэтиленоксида<sup>6</sup> показали замечательное совпадение с экспериментальными данными.

Форма монокристалла, ограниченного асимметричными гранями, определяется двумя безразмерными параметрами: отношением интенсивности двумерного зародышеобразования и средней скорости движения ступеней зародыша, а также отношением скоростей движения ступеней вправо и влево. Сравнение смоделированных форм и экспериментальных микрофотографий позволяет определить значения этих параметров, а также рассчитать абсолютные значения основных параметров кристаллизации при известной скорости роста монокристаллов в определенных направлениях. Показано, что асимметрия скорости распространения ступеней вправо и влево существенна только для кристаллизации при самых малых переохлаждениях<sup>7</sup>.

1. Mansfield M.L. // *Polymer*. 1988. V. 29. P. 1755.
2. Frank F.C. // *J. Cryst. Growth*. 1974. V. 22. P. 233.
3. Seto T. // *Rep. Prog. Polym. Phys. Japan*. 1964. V. 7. P. 67.
4. Shcherbina M.A., Ungar G. // *Polymer*. 2006. V.47. N15. PP.5505-5512.
5. Shcherbina M.A., Ungar G. // *Polymer*. 2007. V.48. N7. PP.2087-2097.
6. Shcherbina M. A., Ungar G. // *Macromolecules*. 2007. V.40. N3. PP.402-405.
7. Щербина М.А., Чвалун С.Н., Унгар Г. // *Кристаллография* 2007. Т.52. №4. С.723-737.

## РАЗРУШЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ПОЛИМЕРОВ КАК НЕПРЕРЫВНЫЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Почивалов К.В., Мизеровский Л.Н.

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,  
Россия, г. Иваново, ул. Академическая, 1.

На основании сформулированных ранее [1] представлений о частично-кристаллическом полимере как метастабильной микрогетерогенной жидкости теоретически обосновывается точка зрения, в соответствии с которой исчезновение кристаллических областей в гибкоцепных полимерах при повышении температуры, как в отсутствие, так и в присутствии низкомолекулярной жидкости является, в отличие от

плавления низкомолекулярных веществ, непрерывным термомеханическим процессом, заканчивающимся при строго определенной температуре, которую мы называем температурой полной аморфизации.

В докладе детально обсуждается физическая картина разрушения кристаллов, приводится его термодинамическое описание и полученные методами рентгеноструктурного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и дилатометрии экспериментальные данные, подтверждающие справедливость развиваемой точки зрения.

1. Л.Н. Мизеровский, К.В. Почивалов, В.В. Афанасьева / Частично-кристаллический полимер как метастабильная микрогетерогенная жидкость. // Высокомолек. соед. 2010. (в печати).

### ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ АГРЕГАЦИИ И ОБРАЗОВАНИЯ КОЛЛОИДНЫХ СТРУКТУР В НЕФТЯНЫХ СИСТЕМАХ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Курьяков В.Н.<sup>1</sup>, Петрова Л.М.<sup>2</sup>, Городецкий Е.Е.<sup>1</sup>, Юдин И.К.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН, Казань, Россия, kouryakov@ogri.ru

Физико-химические и реологические свойства природных углеводородных систем, включая нефть и газоконденсат, в значительной степени определяются наличием в них различных надмолекулярных коллоидных структур. Экспериментальное и теоретическое изучение свойств коллоидных фаз, термодинамики и кинетики фазовых переходов в таких модельных и природных системах актуально как для понимания фундаментальных основ процессов, происходящих в сложных коллоидных системах, так и для создания теоретической базы разработки и совершенствования новых технологических процессов добычи, транспортировки и переработки углеводородного сырья.

В данной работе представлены экспериментальные результаты исследования коллоидных структур в природных нефтях методом динамического рассеяния света (ДРС). Объектами исследования были нефти Урус-Тамакского месторождения (Татарстан). Для ряда образцов нефтей определена пороговая концентрация осадителя, при которой начинается агрегация асфальто-смолистых фракций нефти. Обнаружена корреляция пороговой концентрации осадителя с физико-химическими свойствами исследованных образцов нефтей.

Методом ДРС исследована динамика агрегации коллоидных компонент в природных нефтях при нарушении их устойчивости. По характеру агрегации обнаружено два типа нефтей. К первому типу относятся нефти с классической кинетикой агрегации. После начала агрегации наблюдается рост размера частиц во времени по диффузионно-лимитированному или реакционно-лимитированному механизму. В нефтях второго типа образуются стабильные коллоидные частицы, размер которых пропорционален концентрации осадителя.

Работа выполнена в рамках программы Президиума РАН №14 2009-2011 гг.

1. H.Z. Cummins and E.R. Pike, (eds.), *Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy*, Plenum, New York (1974).
2. I.K. Yudin, G.L. Nikolaenko, V.I. Kosov, V.A. Agayan, M.A. Anisimov, and J.V. Sengers, Simple photon-correlation spectrometer for research and education. *Int. J. Thermophys.* 18, 1237 (1997).
3. At the web-site "<http://www.photocor.com>".

## КИНЕТИКА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ИЗОТРОПНАЯ ЖИДКОСТЬ – НЕМАТИК В ДИСПЕРГИРОВАННЫХ В ПОЛИМЕРЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

*Костромин С.В., Зуев В.В., Бронников С.В.*

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Россия, [k-serg-v@mail.ru](mailto:k-serg-v@mail.ru)

В последние годы наблюдается большой интерес к диспергированным в полимере жидким кристаллам (ДПЖК) [1], связанный с их практическим использованием при изготовлении переключаемых («умных») окон и ЖК-дисплеев. ДПЖК состоят из капель низкомолекулярного жидкого кристалла, окруженных полимерной матрицей. В настоящей работе для получения ДПЖК в качестве низкомолекулярного компонента использовали 4-п-децилоксибензойную кислоту, а в качестве полимерной матрицы – жидкокристаллические (ЖК) полимеры с мезогенными группами в основной и боковых цепях: полиметакрилат с п-пентаметиленоксифенил-п-пропоксибензоатными мезогенными боковыми группами (система I) и полисо-дека/гекса (1:1)-метилефумароил-бис-4-оксибензоат (система II). ДПЖК были получены путем растворения компонентов, взятых в определенных соотношениях, в хлороформе; испарения растворителя; нагрева смеси до состояния изотропного расплава и последующего охлаждения. Процесс фазового разделения при охлаждении изотропного расплава систем I и II изучали с использованием поляризационной оптической микроскопии.

Для системы I обнаружено две стадии кинетики роста размера ЖК капель: 1) зарождение и быстрый рост капель и 2) их коалесценция. Зависимость среднего диаметра  $\langle d \rangle$  нематической фазы от времени  $t$  описана с помощью универсального закона роста кластеров [2]:

$$\langle d \rangle = ct^n,$$

причем на первой стадии показатель степени  $n$  в уравнении универсального закона равен 1, а на второй 1/2, что хорошо согласуется с результатами теоретических исследований [3]. Показано, что конечный размер ЖК капель значительно уменьшается с увеличением доли полимера в ДПЖК.

Поскольку для системы II наблюдали частичное взаимное растворение полимера и низкомолекулярного жидкого кристалла, для описания зависимости доли фазы  $Y$ , перешедшей в упорядоченное состояние, от времени  $t$  в процессе охлаждения изотропного расплава использовали уравнение Аврами [4]:

$$Y = 1 - \exp(-Kt^m),$$

Найденное значение  $m \approx 2,5$  для всех соотношений компонентов системы II свидетельствует о диффузионном механизме роста упорядоченной фазы [4]. Показано, что конечная доля нематической фазы в ДПЖК не зависит от соотношения компонентов и составляет  $\approx 70\%$ .

1. J.W. Doane. In: Liquid crystals: Applications and uses. Ed. B. Bahardur. Singapore: World Scientific, 1990.
2. A.J. Bray. *Adv. Phys.*, 2002, **51**, 481-587.
3. G. Madras, B.J. McCoy. *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 8042-8049.
4. K.A. Jackson. Kinetic processes: Crystal growth, diffusion, and phase transition in materials. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.

## О КОНФОРМАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ

*Масимов Э.А., Аббасов Х.Ф.*

Бакинский государственный университет,  
Институт Физических проблем, Баку, Азербайджан  
[hakimabbasov@yahoo.com](mailto:hakimabbasov@yahoo.com)

В разбавленных водных растворах полимеров конформация и размеры макромолекул сильно зависят от температуры, давления, от концентрации компонентов в растворе, от молекулярной массы полимеров и др., а также очень чувствительны ко всем внешним воздействиям. В работе исследованы поляризуемости макромолекул полиэтиленгликолей с различными молекулярными массами (1500, 6000, 20000) методом рефрактометрии. Принимая во внимание то, что при оптических частотах вклад в поляризацию среды вносят только электроны, колеблющиеся под действием электрического поля световой волны, в уравнении Лоренц-Лоренца учитывали принцип аддитивности для разбавленного раствора полимера. Представив поляризуемость гидратированной макромолекулы как сумму поляризуемостей негидратированной, но сохраняющей ту же конформацию макромолекулы и поляризуемостей молекул воды связанных посредством водородной связи с макромолекулой полимера конформационная поляризуемость макромолекулы была вычислена по экспериментально определенным значениям показателей преломления водного раствора полиэтиленгликолей и чистой воды при различных концентрациях полимера. Установлено, что конформация макромолекул с низкими молекулярными массами (1500, 6000) при рассмотренных концентрациях не зависит от концентрации полимера в разбавленных водных растворах полиэтиленгликолей. Это можно объяснить тем, что из-за малости макромолекул при рассмотренных концентрациях, макромолекулы отстоят друг от друга на больших по сравнению с их размерами расстояниях. В случае больших молекулярных масс (20000) макромолекулярные клубки немного раскрываются, а начиная с определенной концентрации (3%) снова начинают «свертываться». Можно предположить, что это связано с началом взаимодействия между макромолекулами при указанной концентрации. Проявление межмакромолекулярного взаимодействия в полимерах с высокой молекулярной массой с низких концентраций, по сравнению с полимерами с низкой молекулярной массой обусловлено объемными эффектами.

## НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ - ПОЛИАКРИЛАМИД - ВОДА

*Федусенко И.В., Абросимова Ю.П., Кленин В.И.*

ГОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»  
Россия, 410012, Саратов, ул. Астраханская, 83

[FedusenkoIV@info.sgu.ru](mailto:FedusenkoIV@info.sgu.ru)

Системы, состоящие из нескольких различных полимеров в настоящее время приобретают все большее значение и распространение в технологической практике для создания материалов с разнообразными свойствами, отличными от свойств индивидуальных веществ. Объектами исследования служили смеси водных растворов поливинилового спирта (ПВС) и полиакриламида (ПАА).

Формирование надмолекулярного порядка в водных растворах поливинилового спирта и полиакриламида [1] в широком диапазоне температур и концентраций полимера отнесено к процессу нанофазового разделения типа жидкость-кристалл [1, 2].

Изучали формирование надмолекулярного порядка в водных растворах ПВС и ПАА, с концентрацией полимера 5 и 0,5 г/дл соответственно, а также в их смесях с различным соотношением полимеров. После визуального растворения основных навесок полимера растворы смешивали и с помощью метода спектра мутности фиксировали первичный уровень и изучали кинетику формирования второго уровня надмолекулярного порядка (НМП).

При смешении растворов во всем диапазоне исследуемых соотношений полимеров было установлено, что характер кинетических зависимостей мутности имеет вид, подобный таковому для растворов индивидуальных полимеров, т.е. наблюдается индукционный период, далее экспоненциальный рост мутности с выходом на постоянное значение. Аналогичную зависимость наблюдали и на кинетических зависимостях для среднего размера надмолекулярных частиц (НМЧ). Такой характер кинетических кривых мутности и среднего размера НМЧ свидетельствует о том, что формирующиеся надмолекулярные частицы имеют кристаллическую природу. Показано, что начальная величина мутности не зависит от состава смеси. Скорость формирования частиц второго уровня надмолекулярного порядка, рассчитанная из кинетических зависимостей массово-объемной концентрации НМЧ, имеет экстремальный характер. Максимальная скорость формирования второго уровня НМП соответствует составу полимерной смеси с содержанием ПВС 20 об. %, что в 3 раза превышает скорость формирования НМЧ в растворах индивидуальных полимеров.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что в процессе формирования НМЧ второго уровня участвуют оба полимера, т. е. происходит процесс совместного формирования надмолекулярных частиц.

1. В.И.Кленин, И.В.Федусенко. Фазовый анализ системы полиакриламид-вода. Саратов: Изд-во СГУ. 2006. 36 с.
2. В.И.Кленин, И.В.Федусенко. Высокомолекулярные соединения. Саратов: Изд-во СГУ. 2008. 440 с.

### **ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ НА МЕЗОМОРФНЫЕ И АНИЗОТРОПНЫЕ СВОЙСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИАНОБИФЕНИЛА**

*Александровский В.В.<sup>1,2</sup>, Бобрицкая Е.В.<sup>1,2</sup>, Кувшинова С.А.<sup>1</sup>, Бурмистров В.А.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

[nmr@isuct.ru](mailto:nmr@isuct.ru)

Уникальное сочетание текучести и анизотропии физических свойств обусловило широкое применение жидких кристаллов (ЖК) в разнообразных отраслях науки и техники. В последнее время наряду с традиционными подходами к молекулярному дизайну мезогенных соединений все большее значение приобретает направление, связанное с конструированием жидкокристаллических супрамолекулярных систем. Об этом свидетельствует бурный рост исследовательских работ и публикаций за последнее десятилетие [1].

Одними из перспективных мезогенных супрамолекулярных соединений являются гидроксипроизводные алкилоксицианобифенила, физические свойства

которых во многом определяются ассоциативными процессами. Так, ранее [2] нами были обнаружены высокие значения диэлектрической анизотропии для бифункциональных жидких кристаллов 4-( $\omega$ -гидроксиалкилокси)-4'-цианобифенилов (НО-п-ОСВ), причём межмолекулярная водородная связь с участием групп ОН, СN приводит к уплотнению молекулярной упаковки мезофазы, снижению термического коэффициента расширения изотропной фазы, снижению флуктуационного свободного объема, увеличению компонент диэлектрической проницаемости и её анизотропии. Причиной является изменение природы ассоциативных процессов в мезофазе – от антипараллельной диполь-дипольной – к специфической параллельной. Введение терминальной гидроксильной группы приводит к существенной стабилизации нематической фазы. В связи с этим, представляет интерес использование данных бифункциональных ЖК в качестве допантов к низкотемпературным цианобифенилам.

В представляемой работе нами было изучено влияние водородных связей на мезоморфные, анизотропные и ориентационные свойства бинарных композиций на основе 4-пентилокси-4'-цианобифенила (5ОСВ) и трех представителей гомологического ряда НО-п-ОСВ ( $n=3,6,9$ ). Установлено неаддитивное увеличение диэлектрической анизотропии смесей, сопровождающееся возрастанием ориентационной упорядоченности. Показано, что указанные нелинейные эффекты при добавлении гидроксилпроизводных цианобифенилов связаны с образованием сильнополярных, линейных супермолекул за счет водородной связи, оказывающих влияние на ассоциативное состояние нематического производного цианобифенила.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 09-03-00556а и программы Президиума РАН № 8П.

1. Т.Kato (Ed.) *Liquid Crystalline Functional Assemblies and Their Supramolecular Structures/Structure and Bonding*, Vol. 128, 2008.
2. В.А. Бурмистров и др. *Ж. физ. химии*, 2005, т.79, №9,1709-1712.

## МЕЗОМОРФНЫЕ И ОРИЕНТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ СИСТЕМ ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ - ИМИДАЗОЛ

*Александрийский В.В.<sup>1,2</sup>, Бобрицкая Е.В.<sup>1,2</sup>, Бурмистров В.А.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

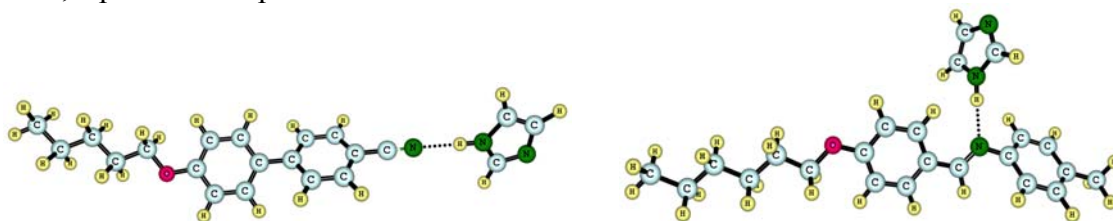
<sup>2</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
nmr@isuct.ru

Введение небольших количеств сильнополярных немезогенных соединений приводит к заметному увеличению анизотропии диэлектрической проницаемости жидкокристаллических композиций, что может быть использовано для улучшения работы электрооптических устройств. При этом образование супермолекул за счет водородных связей мезоген-немезоген оказывает конкурирующее влияние на процессы диполь-дипольной ассоциации полярных ЖК и в ряде случаев вызывает увеличение плотности, вязкости, и ориентационной упорядоченности смеси.

В докладе представлены результаты исследования мезоморфных, диэлектрических, оптических и ориентационных свойств растворов имидазола (IM) и 2-метилимидазола (2MeIM) в нематических жидких кристаллах: 4-(транс-4'-пентилциклогексил) бензонитриле, 4-пентилокси-4'-цианобифениле, 4-гексилоксибензилиден-4'-толуидине и 4-гептилоксифениловом эфире-4-гексилоксибензойной кислоты.

Методом поляризационной термомикроскопии получены фазовые диаграммы бинарных систем ЖК-немезоген. Проанализировано влияние немезоморфных компонентов на термостабильность жидкокристаллических композиций. Диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon$ ) измеряли на частоте 10 КГц с использованием LCR-817 (*INSTEK*) в термостатируемой плоскопараллельной ячейке с зазором 0,2 мм, помещенной в магнитное поле 0,2 Т. Двулучепреломление измеряли рефрактометрическим способом. Ориентационную упорядоченность ЖК и немезогена рассчитывали из спектров ЯМР  $^1\text{H}$ , полученных с использованием спектрометра BRUKER AC200.

Установлено, что в отличие от параметра порядка ЖК (S1) ориентационная упорядоченность немезогенов (S2) при увеличении концентрации возрастает. Это связано с ассоциативными процессами за счет образования водородных связей с участием имидазола. При этом имидазол может находиться либо в состоянии Н-комплекса с ЖК, либо в виде ассоциатов, ориентированных жидкокристаллической матрицей, с различным расположением относительно длинной оси ЖК.



Структура Н-комплексов установлена с использованием спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  и подтверждена квантово-химическими расчетами. Образование Н-комплексов ЖК-немезоген оказывает заметное влияние на мезоморфные свойства и диэлектрическую анизотропию жидкокристаллических растворов имидазола.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 09-03-00556а и программы Президиума РАН № 8П.

### СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ПРОГНОЗУ МЕЗОМОРФИЗМА НЕКОТОРЫХ ХИРАЛЬНЫХ И АХИРАЛЬНЫХ ОКТА- И ГЕПТАЗАМЕЩЕННЫХ ТРИФЕНИЛЕНОВ

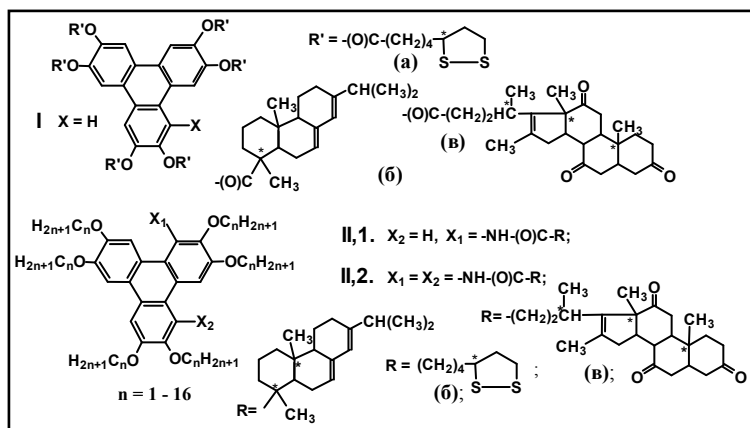
*Акопова О.Б., Булавкова М. Г., Шайкова А.Ю.*

Ивановский государственный университет, Иваново, Россия.

E-mail: [akopov@dsn.ru](mailto:akopov@dsn.ru)

Производные трифенилена находят применение как одномерные проводники, как чувствительные сенсоры на пары растворителей, как флуоресцентные материалы и т. д. Особый интерес представляет формирование геликоидальных колончатых мезофаз некоторых простых эфиров трифенилена, которые позволяют значительно увеличить подвижность зарядов вдоль колонки. Такие фазы обнаруживаются обычно по появлению в низкотемпературной области характерных текстур с поперечной штриховкой доменов. В этом направлении ведутся обширные исследования.

Ранее в наших работах были приведены данные преимущественно по гекса- и гептазамещенным производным трифенилена [1], в том числе по гептазамещенным хиральным простым эфирам трифенилена [2]. Продолжая исследования по влиянию молекулярного строения дископодобных соединений на проявление *N*-, *Col*- и хирального типов мезоморфизма проведено конструирование и расчет молекулярных параметров (*MP*) новой серии производных трифенилена **I-II**, имеющих 7 или 8 периферийных заместителей, один или два из которых хиральны или включают



полярные фрагменты. Для построения моделей молекул использовался пакет программ *HyperChem* и метод молекулярной механики для их оптимизации.

Из полученных моделей извлекались их геометрические характеристики, которые необходимы для расчета *MP*. Расчет *MP* осуществляли с помощью оригинального программного продукта

«*ChemCard*» [3], который позволяет в автоматическом режиме получать данные по следующим *MP*:  $K$ ,  $K_c$ ,  $K_p$ ,  $K_s$ ,  $K_{ar}$ ,  $M_m$ ,  $M_r$  -, [классификационный ряд (1)], необходимых для отбора потенциальных дискотических мезогенов. Методика расчета *MP* не отличалась от ранее предложенной в [1], а также в работах [4, 5], в которых мы показали ее применимость для прогнозирования мезоморфизма у внутримолекулярных КПЗ и хиральных дискотических соединений. Представлены сравнительные данные по прогнозу общего и хирального типов мезоморфизма у рассматриваемой серии соединений I-II.

$$K \ 2,0 - 8,5; K_c \ 1,0 - 2,6; K_p \ 0,2 - 0,7; K_s \ 0,25 - 1,0; K_{ar} \ 0,08 - 0,45; M_m \ 0,3 - 0,8; M_r \ 0,15 - 0,8 \ (1).$$

1. Н.В. Усольцева, О.Б. Аكوпова, В.В. Быкова, А.И. Смирнова, С.А. Пикин Жидкие кристаллы: дискотические мезогены / под ред. Усольцевой Н. В. / Иваново: Иван. гос. ун-т. 2004. 546 с.
2. О.Б. Аكوпова, М.Г. Булавкова, М.С. Груздев, Т.В. Фролова. *Ж. общ. химии*, 2010, **80**, 243.
3. Д.А. Аковов, О.Б. Аковова. *Ж. структ. химии*, 2002, **43**, 1139.
4. О.Б. Аковова. *Жидкие кристаллы и их практ. использование*, 2005, 1–2. 47.
5. О. Б. Аковова, Е.В. Курбатова. *Жидкие кристаллы и их практ. использование*. 2008. 1. С.

### БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ФТАЛОЦИАНИНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ

Алексеева О.В.<sup>1</sup>, Багровская Н.А.<sup>1</sup>, Пуховская С.Г.<sup>2</sup>, Гусева Л.Ж.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук

Институт химии растворов РАН, г. Иваново, E-mail: [ova@isc-ras.ru](mailto:ova@isc-ras.ru)

<sup>2</sup>Ивановских государственный химико-технологический университет, г. Иваново

E-mail: [puhovskaya@isuct.ru](mailto:puhovskaya@isuct.ru)

В последние годы внимание исследователей привлекают пленочные композиты на основе природных биополимеров и макрогетероциклических соединений в связи с перспективами их практического применения в биохимии и медицине. Высокая селективность металлокомплексов фталоцианина по отношению к органическим молекулам различной природы предполагает создание на их основе эффективных сорбентов для выделения токсичных веществ из биологических жидкостей, а также материалов, обладающих противомикробным действием.



В настоящей работе исследовано донорно-акцепторное взаимодействие биологически активных азотсодержащих оснований с комплексными соединениями фталоцианинов. Получены водорастворимые системы и пленочные материалы на основе эфира целлюлозы и комплекса фталоцианина. Исследованы оптические свойства и биологическая активность полученных композиционных материалов.

В работе использован промышленный образец гидроксиэтилцеллюлозы (ГОЭЦ) марки «Klucel», кобальтовые комплексы тетракарбокситфалоцианина (I) и тетрасульфотфалоцианина (II). Модификацию ГОЭЦ проводили путем введения в полимер водного раствора кобальтового комплекса фталоцианина. Полимерную пленку получали методом полива 2 %-го водного раствора полимера на стеклянную подложку и последующего испарения растворителя. Исследование антимикробных свойств исходных и фталоцианинсодержащих пленок проводили по отношению к тест-культурам *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus*

Выявлены основные закономерности равновесных донорно-акцепторных взаимодействий биологически активных азотсодержащих оснований с комплексными соединениями фталоцианинов в водных буферных растворах. Исследованы процессы экстраординации пиридина и пиперидина кобальтовыми комплексами (I) и (II). Измерение констант устойчивости показало, что стабильность экстракомплексов (I) как с пиридином, так и с пиперидином на порядок выше, чем (II).

При спектрофотометрическом исследовании систем  $CoF_c - H_2O$  при различных концентрациях металлокомплекса обнаружено, что увеличение концентрации  $CoF_c$  в 10 раз приводит к изменению контура полос поглощения и соотношения их интенсивностей, что свидетельствует об изменении состояния металлокомплекса фталоцианина в водном растворе. При добавлении в водные растворы  $CoF_c$  полимера в электронных спектрах металлокомплекса наблюдается небольшой сдвиг полос поглощения в длинноволновую область, а также увеличение их интенсивностей. Можно полагать, что такой характер изменения ЭСП обусловлен межмолекулярным взаимодействием макрогетероциклов с гидроксиэтилцеллюлозой.

Обнаружено, что модифицированные пленки оказывают угнетающее действие на клетки бактерий *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus* обоих.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 10-03-00305-а

### СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ПЛЕНОК

*Багровская Н.А., Алексеева О.В.*

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН, Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, д. 1, E-mail: [ova@isc-ras.ru](mailto:ova@isc-ras.ru)

В настоящее время ведутся интенсивные исследования, направленные на создание композиционных материалов на основе полимеров и фуллеренов. Полимеры, модифицированные наночастицами углерода, существенно изменяют свои исходные характеристики, приобретая уникальные сорбционные, транспортные свойства и могут быть использованы как сорбенты, разделительные мембраны. Для количественной оценки степени изменения поверхности модифицированного полимера можно использовать его адсорбционные характеристики.

Целью настоящей работы является исследование процесса сорбции ионов тяжелых металлов фуллеренсодержащими нанокомпозитами на основе полистирола.

Модификацию полистирола (ПС) наночастицами углерода проводили путем растворения отдельно навесок полимера и фуллерена  $C_{60}$  в о-ксилоле и далее смешивали эти растворы в необходимой пропорции. Содержание  $C_{60}$  в композите варьировали от 0,01% до 0.1% масс. Методом атомно-абсорбционной спектроскопии были исследованы кинетика и равновесие процесса сорбции ионов меди, никеля и кадмия исходными и фуллеренсодержащими полистирольными пленками из водных растворов сульфатов этих металлов.

Показано, что введение в полистирол малых добавок фуллеренов позволяет получить полимерные пленки с улучшенными сорбционно-кинетическими характеристиками, способными извлекать ионы тяжелых металлов из водных растворов электролитов.

Установлено, что время достижения сорбционного равновесия в системе полимер–раствор электролита при использовании композиционных пленок сокращается примерно в 3 раза по сравнению с аналогичной характеристикой для исходной ПС пленки. Определена лимитирующая стадия процесса сорбции ионов металлов как внутри диффузионная кинетика.

Показано, что сорбционное равновесие при извлечении ионов меди на ПС пленке описывается уравнением Ленгмюра, а на модифицированном полимере - уравнением БЭТ для полимолекулярной адсорбции. Концентрация ионов меди в насыщенном мономолекулярном слое композита более чем в 2 раза выше по сравнению с концентрацией монослоя исходной пленки.

Избирательная сорбционная способность пленок по отношению к ионам металлов различной природы оценена коэффициентом распределения и характеризуется рядом  $Cu(II) > Cd(II) > Ni(II)$ .

Выявлена зависимость количества поглощенного сорбентом металла от содержания фуллерена в композите

Методами ИК-спектроскопии установлено, что взаимодействие полистирола и фуллерена в процессе модификации обусловлено силами Ван-дер-Ваальса.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 10-03-00305-а

### **ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ МЕТИЛОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

*Алексеева О.В.<sup>\*</sup>, Родионова А.Н.<sup>\*</sup>, Кирсанов Е.А.<sup>\*\*</sup>*

<sup>\*</sup> Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН, Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, д. 1, E-mail: [ova@isc-ras.ru](mailto:ova@isc-ras.ru)

<sup>\*\*</sup> Московский государственный областной социально-гуманитарный институт, Россия, 140410, Московская обл., г. Коломна, ул. Зелёная, д. 30 [Kirsanov47@mail.ru](mailto:Kirsanov47@mail.ru)

В настоящее время повышенный интерес вызывают самоассоциированные полимерные системы на основе природных полимеров. Они являются биodeградируемыми и экологически безвредными. К таким системам относятся водорастворимые производные целлюлозы, в частности метилоксипропилцеллюлоза (МОПЦ), широко применяющаяся в качестве гелеобразующего агента, стабилизатора и эмульсификатора в пищевой, текстильной, нефтегазодобывающей, строительной промышленности.

В данной работе изучено влияние ультразвуковых воздействий на вязкостные свойства растворов МОПЦ с разной концентрацией и сделана попытка применить

обобщённое уравнение течения для описания реологического поведения исходных и модифицированных систем.

Вязкости водных растворов полимера измеряли на ротационном вискозиметре «Реотест 2.1» с рабочим узлом цилиндр – цилиндр в диапазоне скоростей сдвига от 0,05 до 437,4 с<sup>-1</sup> в интервале температур 293-318 К.

Водные растворы эфира целлюлозы с различными концентрациями обрабатывали на ультразвуковой установке УЗДМ-2Т, высокой интенсивности в течение короткого промежутка времени (частота обработки 44кГц, время обработки 30 – 90 сек). Перед измерением вязкости, активированные растворы выдерживали в течение 4 часов при комнатной температуре для деаэрации.

Течение структурированных полимерных систем в отдельных случаях можно описать обобщенным уравнением течения:

$$\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} \cdot \gamma^{1/2} / (\chi + \gamma^{1/2}) + \eta_c^{1/2} \cdot \gamma^{1/2}.$$

Оно получено из микрореологической модели и его коэффициенты имеют ясный физический смысл. Применение обобщенной модели течения допустимо в том случае, если макромолекулы ведут себя в потоке подобно твердым частицам, способным объединяться на некоторое время в группы и двигаться при этом как единое целое.

Установлено, что кривые течения растворов МОПЦ, подвергшиеся действию ультразвука, также как и исходные системы хорошо описываются этим уравнением течения. Показано, что изменение состояния течения и структуры исследуемых растворов полимера отражается изменением всех трех коэффициентов реологического уравнения. В рамках обобщенной модели течения выявлено влияние ультразвукового воздействия на степень агрегирования растворов полисахарида с различными концентрациями.

### ЭВОЛЮЦИЯ МАЛЫХ ЧАСТИЦ ВОДНО-КРАХМАЛЬНОЙ ДИСПЕРСИИ В АППАРАТАХ РОТОРНОГО ТИПА

*Аникин Я.А., Носков А.В.*

Учреждение Российской Академии наук Институт химии растворов РАН  
153045, г. Иваново, Россия, ул. Академическая, 1 *e-mail: yaa@isc-ras.ru*

Использование эффективных методов обработки, интенсифицирующих процессы гомогенизации и диспергирования при получении жидких комбинированных продуктов, является актуальной научной задачей, представляющей большой практический интерес для ряда отраслей промышленности.

Одно из решений состоит в комбинации ударных, сдвиговых нагрузок, акустических колебаний в аппаратах роторного типа: гидродинамическая сирена (ГДС), роторно-импульсный аппарат (РИА), коллоидно-кавитационный аппарат (ККА).

Цель данной работы - изучение влияния обработки водно-крахмальной дисперсии в аппаратах роторного типа на эволюцию мелких частиц крахмала. Объектом исследования была водная дисперсия кукурузного крахмала (ГОСТ 7697-82) при соотношении компонентов 1:20. Размеры частиц определяли лазерным анализатором «Analizette 22»

В температурном интервале 20÷60°С зерна имеют размеры в пределах 0,3÷32 мкм, большая часть крахмала дисперсии распределена в неклеистеризованном виде. Количество мелких частиц (до 5 мкм) обычно не превышает 10 % и большинство их имеет сферическую форму. При температурах 65°С и выше крупные набухшие зерна крахмала разрушаются, увеличивается число их фрагментов. Удельная поверхность,

форма и количество частиц крахмала зависят от температуры жидкости, конструктивных особенностей аппарата, частоты вращения ротора и продолжительности обработки (рис. 1-а,б). В зависимости от температуры раствора мелкие частицы растворяются либо образуют ассоциаты с зёрнами крахмала.

Размер частиц играет важную роль в процессе клейстеризации крахмала. Мелкие частицы определяют границы и течение процесса клейстеризации, влияя на реологические характеристики раствора. Большое количество поврежденных(дефектных) неклеястеризованных зёрен и мелких частиц, неспособных связать много влаги, приводит к значительному снижению вязкости раствора.

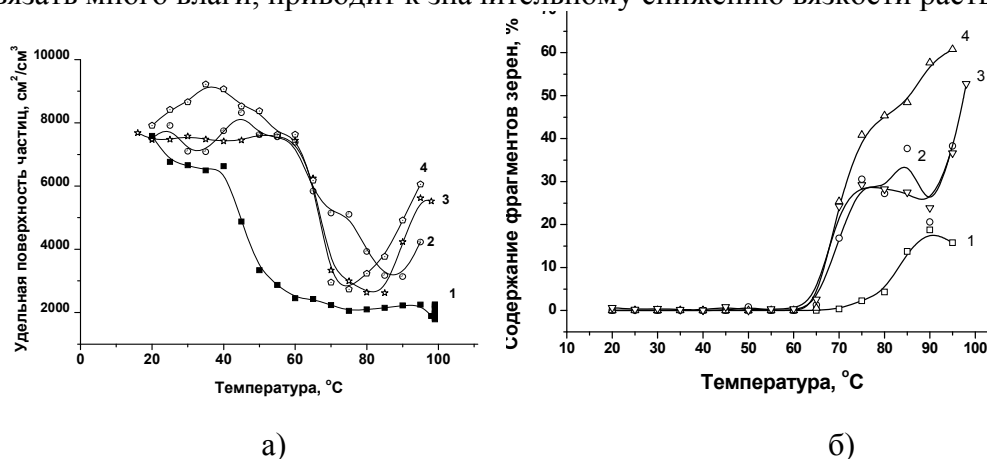


Рис. 1. Температурная зависимость удельной поверхности зёрен (а) и доли мелких (до 5 мкм) частиц (б) при различных видах обработки: 1 - нагрев с перемешиванием; 2 - ККА, 3 - ГДС, 4 - РИА

### РАБОТА РОТОРНОГО АППАРАТА КАК ГЕНЕРАТОРА ТЕПЛА ПРИ КЛЕЙСТЕРИЗАЦИИ КРАХМАЛА

*Аникин Я.А., Носков А.В.*

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,  
153045, г. Иваново, Россия, ул. Академическая, 1 E-mail: [yaa@isc-ras.ru](mailto:yaa@isc-ras.ru)

Аппараты роторного типа, используемые для интенсификации гидромеханических и массообменных процессов в различных отраслях промышленности, можно успешно применять также как генераторы тепла.

Цель работы: исследование работы роторного аппарата как генератора тепла при клейстеризации крахмала. В качестве аппарата генератора тепла использовался роторный аппарат импульсного энергетического воздействия, гомогенизатор-диспергатор «YUMIX 3». Градиент скорости сдвига аппарата составлял  $4,4 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ . Объектом обработки служила водная дисперсия кукурузного крахмала (ГОСТ 7697-82) при соотношении компонентов 1:20.

Эффективность работы теплогенератора определяли по энергопотреблению электродвигателя и степени разрушения крахмальных зёрен.

Нагрев жидкости в роторном теплогенераторе осуществляется двумя механизмами - трением и гидродинамической кавитацией. Процесс нагрева водной крахмальной дисперсии в теплогенераторе можно разложить на два этапа. Первый этап - нагрев дисперсии в интервале от 20°C до температур начала клейстеризации крахмала 65÷70 °C. Второй этап - нагрев от температуры начала клейстеризации крахмала до 98°C.

При температурах  $20\div 70^{\circ}\text{C}$  крахмал в жидкости в значительной степени находится в неклеистеризованном виде и существенного влияния на гидродинамику движения жидкости в аппарате не оказывает, нагрев осуществляется за счёт известных механизмов. Скорость нагрева жидкости здесь максимальная.

Температура жидкости важный фактор, обеспечивающий развитие кавитации. При температурах выше  $70^{\circ}\text{C}$  растёт скорость диффузии влаги внутрь зерен крахмала. Происходит набухание зерен, их разрушение, клейстеризация частиц, их растворение, растёт вязкость жидкости. Вязкая жидкость имеет инерционный характер движения и не может достаточно быстро формировать кавитационные пузырьки и вихревые течения. Поэтому степень развития кавитации в водной дисперсии крахмала, содержащей клейстеризованные частицы ниже, чем в дисперсии с неклеистеризованными частицами. Основным фактором нагрева жидкости при температурах выше  $70^{\circ}\text{C}$  служит трение.

Полимеры крахмала влияют на характер течения жидкости. Исследования энергопотребления электродвигателя показали, что при температурах  $70\div 98^{\circ}\text{C}$  происходит снижение потребляемой энергии на  $15\div 18\%$ . Это говорит об уменьшении турбулизации и вихреобразований, о переходном и ламинарном режиме течения жидкости в аппарате, что свидетельствует об уменьшении гидравлического сопротивления аппарата. Расширение переходной и ламинарной области течения вызывают очень набухшие, клейстеризованные, легко деформируемые частицы крахмала и молекулярные ассоциаты. Величина снижения гидравлического сопротивления находится в прямой зависимости от степени клейстеризации частиц.

Выводы: Теплогенерирующая способность аппарата зависит от свойств жидкости и гидравлического трения. Уменьшение гидравлического сопротивление приводит к снижению теплопроизводительности аппарата. Лучшие показатели нагрева водной дисперсии крахмала достигаются при температурах ниже  $70^{\circ}\text{C}$ .

### ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА КЛАРКА-ЛАГЕРВОЛЛА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ЖИДКОМ КРИСТАЛЛЕ, ЛЕГИРОВАННОМ МАЛЫМИ ТВЕРДЫМИ ЧАСТИЦАМИ

*Байрамов Г.М., Ибрагимов Т.Д., Имамалиев А.Р.*

Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан, ул. З. Халилова 23, AZ1148, [Rahimoglu@mail.ru](mailto:Rahimoglu@mail.ru)

В сегнетоэлектрических жидких кристаллах (СЖК) наблюдаются множество электрооптических эффектов. Среди них самым подходящим эффектом с точки зрения применения в дисплеях и модуляторах света является эффект Кларка-Лагерволла, осуществляемый в тонком планарном образце СЖК. В данной работе рассмотрено влияние малых твердых частиц, введенных в СЖК на временные характеристики эффекта Кларка – Лагерволла. При этом рассмотрены два типа частиц: частицы, состоящие из симметричных молекул  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и частицы, состоящие из асимметричных молекул  $\text{SrTiO}_3$ .

Средний размер частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет 0,2 мкм. Диспергирование проводилось механическим и ультразвуковым способом в изотропной фазе. Оценки показывают, что на каждом  $\text{мм}^2$  содержатся более чем  $10^4$  частиц. Временные характеристики ячейки с СЖК +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  оказываются немного ухудшенными по сравнению с ячейкой с чистым СЖК. Это связано с тем, что вязкость СЖК

увеличивается с добавлением малых частиц  $Al_2O_3$ .

По сравнению с centrosymmetric частицами  $Al_2O_3$ , сегнетоэлектрические частицы  $SrTiO_3$  сильно искажают поле директора  $\vec{n}(\vec{r})$  сегнетоэлектрического жидкого кристалла, т.е. играют роль центров дисклинации. Это связано, во первых, относительно большими размерами этих частиц ( $0,5\text{ мкм} \leq r \leq 2\text{ мкм}$ ); во вторых, наличием перманентных поляризационных зарядов на поверхности этих частиц, которые взаимодействуя со спонтанной поляризацией сегнетоэлектрического жидкого кристалла искажает пространственное распределение директора. Временные характеристики эффекта Кларка – Лагерволла в ячейке СЖК +  $SrTiO_3$  в режиме объемного переключения существенно превосходят временные характеристики ячейки с чистым СЖК т.к. переход из искаженного UP-состояния в DOWN-состояние требует преодоления гораздо меньшей энергии, чем переход из чистого UP-состояния в DOWN-состояние. При малых напряжениях, где имеет место режим переключения путем движения доменных границ, время переключения ячейки с СЖК +  $TiSrO_3$  также существенно меньше, чем у ячейки с чистым СЖК. Это согласуется с моделью, согласно которому скорость переключения UP- состояния в DOWN-состояние и наоборот, кроме напряженности электрического поля, определяется также числом центров зародышей, откуда начинается образование и рост доменов противоположного знака. В электрооптической ячейке с чистым СЖК этими центрами служат случайные дефекты, а в ячейке с СЖК +  $SrTiO_3$  ими служат многочисленные малые частицы  $SrTiO_3$  (примерно 1000 частиц в  $1\text{ мм}^2$ ). Поэтому скорость переключения ячейки с СЖК +  $SrTiO_3$  в режиме малых напряжений примерно в 2 раза больше, чем у ячейки с чистым СЖК.

Работа выполнена в рамках гранта No4172 УНТЦ.

### **ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ВРАЩАТЕЛЬНУЮ ВЯЗКОСТЬ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ**

*Банникова Е.М., Константинов М.С., Обыденков Ю.Н., Богданов Д.Л.*  
Московский государственный областной университет, Москва, Россия  
janebannikova@gmail.com

В нематических жидких кристаллах экспериментально исследовано воздействие вращающегося магнитного поля на акустические свойства НЖК. Установлена зависимость времени релаксации от  $P$ ,  $T$ , включая область фазовых переходов. В качестве объектов исследования выбраны  $n$ -( $p$ -метоксибензиден)- $p$ -бутиланилин и смесь жидких кристаллов Н-96. Данная смесь характеризуется широким температурным диапазоном существования нематической фазы, что позволяет проводить исследования в условиях отсутствия влияния предпереходных эффектов на результаты измерений.

Решение уравнения движения директора определяет поведение директора в трех режимах: синхронном, промежуточном и асинхронном. При синхронном режиме молекулы НЖК вращаются вокруг короткой оси с той же угловой скоростью, что и магнитное поле, но с фазовым запаздыванием  $\phi$ . Значение угла  $\phi$  возрастает при повышении давления или угловой скорости вращения магнитного поля, а также при понижении температуры или уменьшении индукции магнитного поля.

Одной из особенностей асинхронного режима является затухающий характер низкочастотной составляющей временной зависимости коэффициента поглощения ультразвука. Затухание низкочастотной составляющей фазовой характеристики анизотропии коэффициента поглощения ультразвука обусловлено переходными процессами, связанными с уменьшением ориентированности большого объема НЖК при  $\omega_H > \omega_K$  ( $\omega_H$  — угловая скорость вращения магнитного поля напряженностью  $H$ ).

В образце первоначально однородно ориентированном, помещенном затем в магнитное поле, вращающееся с частотой  $\omega_H > \omega_K$ , амплитуда низкочастотной составляющей убывает по экспоненциальному закону. После завершения переходного процесса длительностью  $\tau_{\Omega} = c \omega_H (\omega_0 \Omega)^{-1}$  устанавливается неоднородное распределение директора.

Поскольку продолжительность переходного процесса достаточно велика, в начальной фазе асинхронного режима возможно более точное, чем в синхронном режиме экспериментальное определение значения  $\omega_0$ , а следовательно и коэффициента вращательной вязкости.

Повышение давления или понижение температуры приводит к уменьшению частоты  $\omega_0$ , причем повышение давления сопровождается уменьшением расхождения значений  $\omega_K$ , определенных экспериментально, и рассчитанных значений  $\omega_0$ , что, возможно, связано с формированием более однородной ориентационной структуры при повышении давления. Увеличение индукции магнитного поля приводит к возрастанию величины  $\omega_0$ .

Анализ зависимости коэффициента вращательной вязкости от температуры и давления выполнен в рамках молекулярной модели Диого - Мартинша. Она основана на предположении о том, что вращательная вязкость связана с ориентационным движением молекул, которое возможно при наличии «свободного» объема и энергии, достаточной для преодоления потенциального барьера.

1. Д.Л. Богданов, А.Н. Ларионов, Е.М. Банникова, Н.Н. Барабанова, Ю.Н. Обыденков. *Вестник МГОУ*, 2010, 1, 33-43.

### ПОЛИМЕРНЫЙ НАНОКОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ СТАБИЛЬНОЙ $\chi$ -ФОРМЫ ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ

*Боровков Н.Ю., Блохина С.В.*

Институт химии растворов РАН,

г. Иваново, Россия, 153045, ул. Академическая, 1, [nyb@isc-ras.ru](mailto:nyb@isc-ras.ru)

В последнее время большой интерес вызывают фталоцианин-содержащие композиты с нелинейнооптическими свойствами [1]. Функциональные свойства таких композитов модулируют, используя явление спонтанной агрегации красителя [2]. В настоящей работе показана возможность изменять состояние фталоцианина в полимерной матрице целенаправленным образом.

В качестве объекта исследования выбрали *тетраakis*(3-нитро-5-*трет*-бутил)-фталоцианин меди ( $\text{CuPc}^*$ ) [3], хорошо растворимый в органических средах. Материалом матрицы служил полистирол (PSt). С помощью техники Ленгмюра–Блоджетт, рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии и оптической спектроскопии исследовали структурообразование индивидуального  $\text{CuPc}^*$  и его агрегацию в бинарной системе  $\text{CuPc}^*$ –PSt.

Установлено, что в случае индивидуального  $\text{CuPc}^*$  стабильными являются наноагрегаты  $\chi$ -типа, а не  $\alpha$  и  $\beta$ -типов, как в случае других фталоцианинов.

Полиморфная  $\chi$ -форма интересна тем, что поглощает излучение в ближней ИК-области. Небольшие добавки PSt к CuPc\* блокируют образование  $\chi$ -формы, вследствие чего в композите CuPc\*–PSt изначально формируются только агрегаты  $\beta$ -типа. При нагревании композита выше точки плавления PSt протекают фазовые трансформации  $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \chi$ , которые можно «заморозить» на любой стадии. Основной результат работы представлен на рисунке: благодаря частичной трансформации  $\alpha \rightarrow \chi$  правая граница «оптического окна» композита сдвинута до 750 нм (кривая 3). Дальнейшее расширение «окна» в ИК-область возможно за счет восстановления нитро-групп в молекуле CuPc\*.

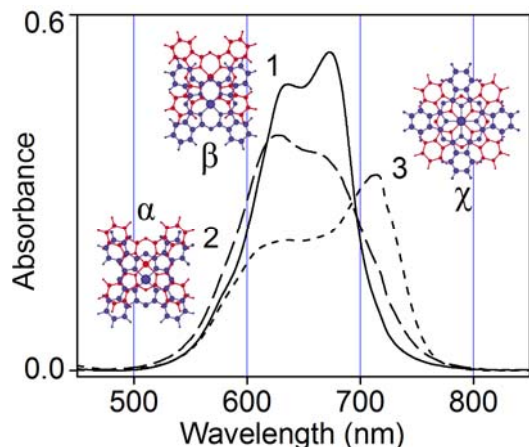


Рисунок. Ненормализованные оптические спектры композиционной пленки CuPc\*–PSt, иллюстрирующие последовательные фазовые трансформации  $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \chi$ . Состав: 0.18 моль CuPc\* в 1 кг PSt.

Композиционная пленка (1) получена десольватированием при 60<sup>0</sup>С и далее нагрета при 120<sup>0</sup>С в течение 1 (2) и 3 (3) часов.

1. Yu Chen et al. J. Mater. Sci. 2006 41 2169; M. C. Larciprete et al. J. Appl. Phys. 2008 104 073109; K. Sathiyamoorthy et al. J. Phys. Chem. C 2008 112 14336. [2] Ch. Nitschke et al. J. Phys. Chem. B 2004 108 1287. [3] L. Valkova et al. Langmuir 2001 17 3639.

### СПЕЦИФИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИДИАЛКОКСИФОСФАЗЕНОВ

*Бузин М.И., Герасимов М.В., Тур Д.Р., Папков В.С*

Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
Москва, Россия, [buzin@ineos.ac.ru](mailto:buzin@ineos.ac.ru)

Полидиалкоксифосфазены (ПДАФ) с длинными боковыми алкильными группами - пример кристаллизующихся симметрично замещенных гребнеобразных полимеров, изучение которых представляет интерес с точки зрения выяснения влияния оптимальной упаковки боковых групп на упаковку всей молекулы в целом в кристалле. Методами рентгеноструктурного анализа, сканирующей калориметрии и оптической микроскопии исследованы особенности плавления и кинетика кристаллизации ПДАФ с боковыми гептоксид- и октокси- группами. Найдено, что кристаллизация полидигептоксид- и полидиооктоксифосфазенов протекает с четко выраженными периодами индукции, зависящими от разности между температурами плавления и кристаллизации, а основной процесс кристаллизации описывается уравнением Аврами со значением морфологического параметра  $n=2$ . Сопоставлены температурные зависимости константы скорости  $k$  в этом уравнении для обоих полимеров. Установлено, что отличительной особенностью кристаллических фаз этих полимеров является их частичная структурная разупорядоченность вследствие, вероятно, нарушения транс-конформации алкильных фрагментов, которое «замораживается» в кристалле и которое приводит к появлению дополнительных пиков плавления на кривых ДСК при повторных нагреваниях. Появление таких пиков на



ДСК-термограммах является следствием термической релаксации при отжиге закристаллизованных образцов в температурном интервале от температуры стеклования до температуры основного плавления кристаллической фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-00650)

### КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НАПОЛНЕННОГО УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА В ПРОЦЕССЕ ФОРМОВАНИЯ НИТЕЙ ИЗ РАСПЛАВА

*Вавилова С.Ю.<sup>1</sup>, Пророкова Н.П.<sup>1</sup>, Завадский А.Е.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии растворов РАН, г. Иваново, РФ

<sup>2</sup>Ивановский химико-технологический университет, г. Иваново, РФ

[sjv@isc-ras.ru](mailto:sjv@isc-ras.ru)

Сложная молекулярная структура изотактического полипропилена (ИПП) обуславливает особенности его структурной организации: существование кристаллической и смектической модификаций. Каждая из них существует в определенной температурной области и формируется одним и тем же конформационным набором, отличающимся длиной спиральных последовательностей. Степень кристалличности полимера, ориентация и размеры кристаллитов определяют комплекс потребительских качеств синтетических нитей и, в первую очередь, их физико-механические характеристики.

Целью настоящей работы было исследование влияния добавок ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) на свойства полипропиленовых нитей, изменение их фазового состава, кристалличности и параметров тонкой структуры.

В работе были использованы изотактический полипропилен (caplen 01030 с ПКР = 15 г/10мин) и УПТФЭ «Флуралит».

Формование полипропиленовых нитей из расплава осуществляли на лабораторном стенде СФПВ-1 при температурах формовочной головки 200 - 250 °С. Введение в полипропиленовые нити УПТФЭ в количестве 1-4% осуществляли предварительным опудриванием им полипропиленовых гранул.

Методом рентгеноструктурного анализа изучена структура наполненных УПТФЭ полипропиленовых нитей.

Показано, что введение УПТФЭ в расплав в процессе формования волокон не оказывает влияния на общий вид рентгенодифрактограмм. Не выявлено также отличий в положении дифракционных рефлексов для волокон, сформованных в различных условиях. Появление рефлекса в области  $2\theta = 18^\circ$  на кривой меридионального рассеяния нитями, содержащими УПТФЭ, может быть связано с присутствием УПТФЭ в виде отдельной фазы.

Проведен рентгеноструктурный анализ порошка УПТФЭ по схеме "на просвет". Рентгенодифрактограмма порошка УПТФЭ в диапазоне  $2\theta = 10^\circ - 30^\circ$ , характеризуется наличием узкого рефлекса при  $2\theta = 17,8^\circ$ , что соответствует картине дифракции для ультрадисперсного порошка политетрафторэтилена. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что флуралит, введенный в ПП из расплава, находится в волокне в виде отдельной фазы.

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛИМЕРНОГО СТАБИЛИЗАТОРА НА КИНЕТИКУ ФОРМИРОВАНИЯ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУР

*Валуева С.В., Боровикова Л.Н., Матвеева Н.А.*

Институт высокомолекулярных соединений РАН,  
Санкт-Петербург, Россия, 199004, Большой пр. В.О., 31  
E-mail: svalu67@mail.ru

Методами спектрофотометрии и динамического светорассеяния было проведено сравнительное исследование кинетики формирования селенсодержащих наноструктур и их размерных характеристик. Селенсодержащие нанокомпозиты получали восстановлением селенистой кислоты аскорбиновой кислотой в водной среде (рН=3,1-3,3) в присутствии полимерных стабилизаторов различной природы: поливинилпирролидона (ПВП), оксиэтилцеллюлозы (ОЭЦ), поли-N,N,N,N-триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфата (ПДМАЭМ), поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфо кислоты (ПАМС) и полиметакриловой кислоты (ПМАК). Массовое соотношение  $\nu$  селен/полимер варьировали в пределах  $\nu=0.025-0.2$ . Величины константы скорости  $k^*$  реакции формирования нанокомпозитов были рассчитаны по методу Гуггенгейма, (предложенному для реакций первого и псевдопервого порядков) по формуле  $k^* = \log(D_k/(D_k - D_i))/t_i$ , где  $D_k$  – оптическая плотность, характеризующая конец процесса,  $D_i$  – оптическая плотность в данный момент времени  $t_i$ . Методом динамического светорассеяния определяли средние гидродинамические размеры наноструктур  $R_h^*$ . Радиусы эквивалентных гидродинамических сфер  $R_h^*$  рассчитывали из значений коэффициентов диффузии ( $D^*$ ) по уравнению Эйнштейна – Стокса  $R_h^* = kT/6\pi\eta_0 D^*$  ( $\eta_0$  – вязкость растворителя). Установлено влияние на величину константы скорости  $k^*$  и гидродинамического радиуса  $R_h^*$  природы полимерной матрицы и массового соотношения  $\nu$  селен/полимер (рис. 1 и 2).

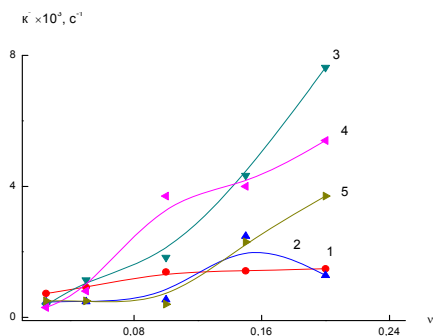


Рис. 1. Зависимость константы скорости образования нанокомпозита  $k^*$  от  $\nu$  для полимерных матриц:  
1 - ПВП, 2 - ПДМАЭМ,  
3 - ПАМС, 4 - ОЭЦ, 5 - ПМАК.

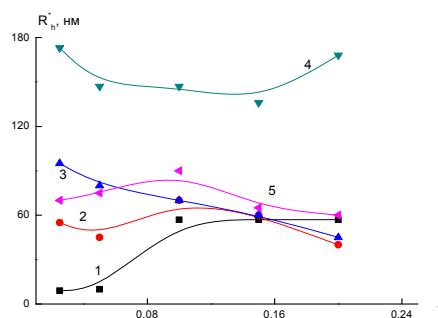


Рис. 2. Зависимость  $R_h^*$  наноструктуры от  $\nu$  для полимерных матриц:  
1 - ПВП, 2 - ПДМАЭМ, 3 - ПАМС,  
4 - ОЭЦ, 5 - ПМАК.

Таким образом, природа полимерной матрицы (степень ее гидрофобности и наличие заряда) оказывает существенное влияние на механизм формирования селенсодержащих наноструктур и их размеры, а также - на тип стабилизации наночастиц селена полимером: стерическая или электростерическая стабил

## ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В БИТУМАХ И ПОЛИМЕРБИТУМНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

*Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н.*

Учреждение Российской академии наук Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской Академии наук, Казань, Россия, 420088, ул. Арбузова, д.8., [ganeeva@iopc.knc.ru](mailto:ganeeva@iopc.knc.ru)

Окисленные битумы, применяемые в различных областях народного хозяйства России, характеризуются высоким содержанием асфальтенов (15-30%) и низким содержанием масел, обогащенных парафиновыми углеводородами. Подобный состав способствует формированию микроструктуры, нежелательной для органических вяжущих, в качестве которых эти битумы используются. В объеме битума происходит формирование слабоупорядоченных мезофаз, что на поверхности проявляется в виде «пчелоподобных» структур [1] или, так называемой, «катана» фазы [2]. Установлено, что размеры и морфология подобных образований отражают структурную организацию компонентов дисперсной фазы на более низких уровнях структурной организации – в нанокластерах и наноагрегатах, структура которых, в свою очередь, запрограммирована структурой и свойствами образующих их асфальтеновых молекул. На модельных экспериментах показано, что за формирование «пчелоподобных» мезофаз ответственна высокомолекулярная фракция асфальтенов, в состав которой преимущественно входят молекулы типа «остров», характеризующиеся большим конденсированным ароматическим ядром и бедным алкильным окружением. Подобного типа молекулы склонны к агрегированию с формированием пачечных структур за счет  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий. Низкомолекулярная фракция асфальтенов, в которой преимущественно представлены молекулы типа «архипелаг» (небольшое ароматическое ядро и богатое алкильное окружение), склонна к образованию плоских структур [3] за счет взаимодействия функциональных групп и боковых алкильных заместителей, что отражается на поверхности модельных битумов формированием различных изотропных образований (или по [2], «пери» фазы). Методом ДСК установлено, что в асфальтенах, а также в их высоко- и низкомолекулярной фракциях присутствует две разновидности слабоупорядоченных структур, разрушение которых происходит в температурных интервалах 100 – 130 и 130 – 170°C и за формирование которых ответственны в большей степени молекулы типа «архипелаг» или «остров» соответственно. Зафиксировано образование мезофазы в результате взаимодействия асфальтенов с *n*-алканом C<sub>24</sub> [1].

Одним из решений проблемы повышения качества окисленных битумов является введение в их состав модификатора. В зависимости от степени межмолекулярного взаимодействия между компонентами битума и модификатора структура исходного битума будет оставаться прежней (случай полной несовместимости) или меняться (случай частичной совместимости). При этом кристаллизация полимера будет происходить с сохранением или с изменением степени кристалличности соответственно. Для битума марки 40/180 (ОАО «Киришсинтез») степень кристалличности полиэтилена низкого давления сохраняется, степень кристалличности полиэтиленов среднего и высокого давления значительно снижается. Температура плавления олефиновых полимеров в матрице битума уменьшается на 10-15°C.

1. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. // ДАН. 2009. №5. С.629.
2. Masson J-F. Polomark G.M., Collins P. // Energy&Fuels. 16. 470-476.

3. Евдокимов И.Н., Лосев А.П. Возможности оптических методов исследований в системах контроля разработки нефтяных месторождений: Монография.-М.:Изд-во «Нефть и газ», 2007.-228с.

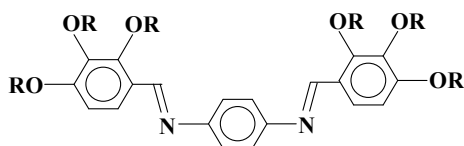
## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ СТ-КОМПЛЕКСОВ

*Габдулсадыкова Г.Ф.<sup>1,2</sup>, Соцкий В.В.<sup>1</sup>, Усольцева Н.В.<sup>1</sup>, Жарова М.А.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Ивановский государственный университет, Научно-исследовательский институт Наноматериалов, Иваново, Россия, ул. Ермака, 39

<sup>2</sup>Ивановская государственная медицинская академия, Иваново, Россия, просп. Ф.Энгельса, 8, [GalijaG@yandex.ru](mailto:GalijaG@yandex.ru)

В настоящей работе с помощью методов компьютерного моделирования выполнен квантово-химический анализ пространственной структуры 4,4'-бис[N-{2,3,4-три(гексадецилокси)фенил}]бензоламина (соединение **I**, рис. 1) и определены два основополагающих принципа в формировании исследуемым соединением **I** СТ-комплексов с акцепторами электронов - 2,4,7-тринитрофлуореноном (TNF) и [(-)-2-(2,4,5,7-тетранитро-9-флуоренилиденаминоокси)]пропионовой кислотой ((-)-ТАРА).



R=C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>

Рис. 1. Структурная формула исследуемого соединения **I**.

Неэмпирическим квантово-химическим методом Хартри-Фока в базе 6-31G проведены численные эксперименты, в которых исследованы химические характеристики соединения **I**. Выполнена геометрическая оптимизация и рассчитаны парциальные заряды на атомах. Задача поиска активных центров молекул, определяющих оптимальную стыковку молекул при комплексообразовании, была решена методом молекулярного докинга (молекулярной динамики). Докинг подвижного акцептора (одной или двух молекул TNF и (-)-ТАРА) относительно конформационно-неподвижной молекулы соединения **I** позволил выявить энергетически выгодные положения молекул моделируемого СТ-комплекса друг относительно друга.

Таким образом, с помощью численных экспериментов определена пространственная конформация исследуемого соединения **I** и установлены активные центры его связывания с молекулами акцепторов электронов – TNF и (-)-ТАРА.

Авторы выражают благодарность профессору К. Префке (Институт органической химии Технического университета, г. Берлин) за синтез исследуемого соединения **I**.

## МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ И ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЛИОТРОПНЫХ ЛАНТАНОИДСОДЕРЖАЩИХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Галеева А.И.<sup>1</sup>, Гнездилов О.И.<sup>2</sup>, Конов А.Б.<sup>2</sup>, Суханов А.А.<sup>2</sup>, Галяметдинов Ю.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Казанский государственный технологический университет,

Казань, Россия, 420015, ул. К.Маркса 68

<sup>2</sup>Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН,

Казань, Россия, 420111, ул. Сибирский тракт, 10/7

<sup>1</sup>[galeeva-alija@mail.ru](mailto:galeeva-alija@mail.ru)

Способность ПАВ к самоорганизации в концентрированных системах лиотропных жидкокристаллических (ЛЖК) фаз делает их потенциально привлекательными для синтеза 1D, 2D и 3D-пространственных структур нано-и микро масштаба [1]. Ранее были получены и исследованы некоторые свойства ЛЖК на основе неионного ПАВ -  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{10}H$ , цвиттер-ионного ПАВ - N,N-диметилдодециламинооксида ( $C_{12}DMAO$ ) и гидратов нитратов лантаноидов в водно-деканольных средах [2,3]. В данной работе представлены результаты синтеза ЛЖК на основе  $LaCl_3 \cdot 5H_2O$ ,  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ . ИК и УФ – спектроскопию использовали для получения информации относительно строения полученных ЛЖК комплексов, образующихся при формировании лиотропных мезофаз и выявления происходящих

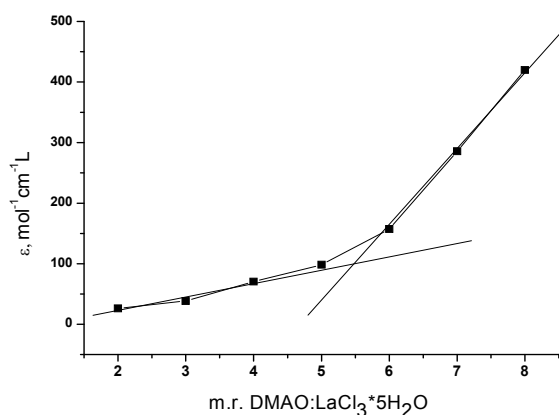


Рис. 1. Изменение молярного коэффициента экстинкции от мольного соотношения DMAO:LaCl<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O

при этом молекулярно-структурных изменений. Изучены спектры отдельных компонентов систем в области 200-900 нм. Показано отсутствие для них поглощения в этом диапазоне. При титровании растворов солей раствором DMAO, появляется полоса поглощения в области спектра 250-325нм, что, свидетельствует о наличии электронного перехода, обусловленного образованием химической связи DMAO-La(III). Предполагается существование комплексов DMAO:LaCl<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O при мольных соотношениях DMAO:La(III) 2:1-5:1 (Рис.1). Образование и структура комплексов, а также образованных ими мицеллярных систем исследовано также методами ИК- и ЭПР – спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 08-03-00984-а, НШ 4531.2009.2.

1. Carlos L. D., S. Ferreira R.A., Bermudez V.Z., Sidney J. L. // Adv. Mater. – 2009,21,Р. 509.
2. Селиванова Н.М., Галеева А.И., Вандюков А.Е., Галяметдинов Ю.Г. // Известия РАН. Серия химическая. – 2010, №2, С. 459-462.
3. Селиванова Н.М., Галеева А.И., Конов А.Б., Гнездилов О.И., Салихов К.М., Галяметдинов Ю.Г. // Журнал Физической химии. – 2010, 84, №5., С. 802-807.

## ПЛЕНКИ ИЗ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ НА ОСНОВЕ КАТИОНА ИМИДАЗОЛИЯ

Гильмутдинова Т.А.<sup>1</sup>, Краева О.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия

E-mail:ok.suniya@mail.ru

Природные полимеры, и в первую очередь целлюлоза, преобладают в общем объеме производства полимерных материалов технического и бытового назначения. Благодаря хорошей растворимости в имидазольных ионных жидкостях можно получать высококонцентрированные растворы целлюлозы [1], и на их основе - ионпроводящие твердые полимерные материалы. Модификация пленок из целлюлозы ионными жидкостями с целью придания им свойств ионной проводимости в силу доступности компонентов и простоты способа представляет интерес.

В данной работе изучали кинетику набухания в системе целлюлоза - ионная жидкость и целлюлоза – вода, взятой нами для сравнения. В качестве целлюлозы использовали коммерческую пленку из гидратцеллюлозы (ГЦ), плотность 1.50-1.52 г/см<sup>3</sup>, толщина 30 мкм, содержание равновесной влаги ~ 5 масс.% (при относительной влажности воздуха 65-75 %). В качестве ионной жидкости (ИЖ) использовали низкотемпературные соли 1-бутил-3-метилимидазолия [bmim]<sup>+</sup>[X]<sup>-</sup> с анионами, X: [Cl]<sup>-</sup>, [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)N]<sup>-</sup> и [CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup> различной гидрофильности, содержание равновесной влаги - 23, 10 и 0.8 масс.% соответственно. Пленки массой 0.02-0.03 г. активировали этиловым спиртом, погружали в ИЖ (модуль ванны ~ 500, 25°С) на определенное время, после чего вынимали и протирали спиртом для удаления ИЖ с поверхности пленки. Снимали ИК-спектры ИЖ и пленок до и после набухания. Гравиметрическим методом определяли максимальную степень набухания ( $\alpha_{\infty}$ ), константу скорости (K) и число (n) набухания (сорбции). Кондуктометрическим методом измеряли значения удельного объемного сопротивления исходных и конечных пленок в интервале частот переменного тока (f) от 25 Гц до 1 МГц, напряжении 0.04V (25°С). Рассчитывали значения удельной объемной электропроводности ( $\chi$ ) и строили зависимости  $\chi$ -f.

Установлено, что в отличие от воды ионная жидкость медленно, но в большей степени сорбируется и хорошо удерживается ГЦ пленками. Значения  $\alpha_{\infty}$ , K и n обработанных пленок в зависимости от аниона изменяются в ряду [Cl]<sup>-</sup> > [CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup> > [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)N]<sup>-</sup>. С увеличением температуры сорбционная способность снижается. Анион ИЖ образует водородные связи с протоно-донорными группами полимера, сила водородного связывания уменьшается в указанной последовательности. Зависимость  $\chi$ -f исходной пленки после обработки в [bmim]<sup>+</sup>[Cl]<sup>-</sup> изменяется и становится характерной для твердых полимерных электролитов ( $\chi=3.0 \times 10^{-2}$  См·м<sup>-1</sup>).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Новые подходы к повышению коррозионной и радиационной стойкости материалов, радиэкологической безопасности».

1. E.S. Sashina, N.P. Novoselov, O.G. Kuz'mina, S.V. Troshenkova. *Fibre Chemistry*, 2008, **40**, 270-277.

## ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ СЖАТИЯ НА ДИНАМИКУ МОНОСЛОЯ ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}$ В ЦИКЛАХ «КОМПРЕССИЯ-ДЕКОМПРЕССИЯ»

Глибин А.С.<sup>1</sup>, Валькова Л.А.<sup>1</sup>, Койфман О.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

glibin@isuct.ru

Выполнено сравнение структуры ленгмюровских слоев фуллерена  $C_{60}$ , полученных в последовательных циклах «компрессия-декомпрессия» (ЦКД) при различных скоростях сжатия слоя.

Слои формировали на установке NT-MDT (Зеленоград, Россия) из раствора  $C_{60}$  в четыреххлористом углероде ( $C = 0.4$  ммоль/л). Изотермы последовательных сжатий и декомпрессий получены при скоростях сжатия  $v = 4.8$  и  $23.4$  см<sup>2</sup>/мин и начальной степени покрытия поверхности  $\epsilon = 2\%$ . Характеристики структуры слоя определены с помощью количественного метода анализа  $\pi$ -А изотерм [1].

Установлены зависимости основных характеристик структуры первых стабильных монослоевых состояний – агрегационного числа ( $n$ ) и площади, приходящейся на молекулу  $C_{60}$  в агрегате ( $A_{mol}$ ), определяемых в фазе сжатия слоя – от номера сжатия  $K$  в ЦКД. Показано, что для малой скорости сжатия характерно уменьшение агрегационного числа, соответствующее разрушению 2D-акваагрегатов (рис. 1а, линия 1), тогда как при повышенной скорости наблюдается объединение агрегатов (рис. 1а, линия 2) в ЦКД.

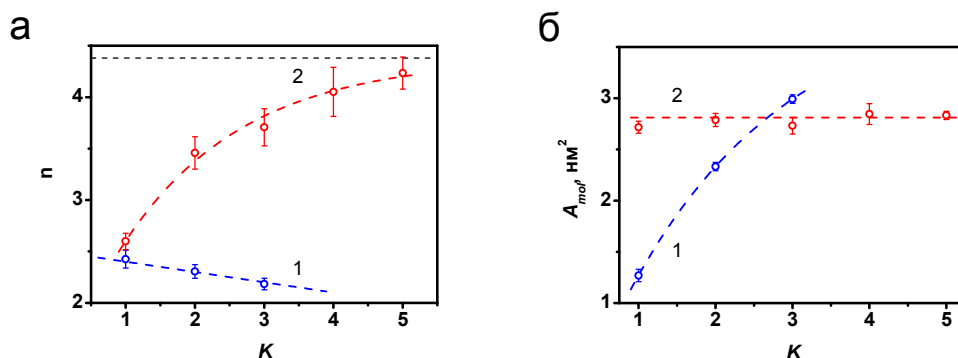


Рис. 1. Зависимость агрегационного числа (а) и площади на молекулу (б) от номера сжатия в ЦКД при  $v = 4.8$  (1) и  $23.4$  см<sup>2</sup>/мин (2).

Показано, что разрушение агрегатов в ЦКД (для  $v = 4.8$  см<sup>2</sup>/мин) сопровождается ростом площади  $A_{mol}$  (рис. 1б, линия 1), связанным с увеличением содержания воды в акваагрегатах ( $w_{in} = 43$  и  $76\%$  от площади агрегата, при первом и последнем сжатии, соответственно). Объединение акваагрегатов (для  $v = 23.4$  см<sup>2</sup>/мин) происходит при постоянной  $w_{in} = 60\%$  ( $A_{mol} = \text{const}$ , рис. 1б, линия 2).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 08-02-00103а)

1. Л.А. Валькова, А.С. Глибин, L. Valli *Коллоидный журнал*, 2008, **70**, 1, 11–16

**ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДА КРЕМНИЯ,  
ЛЕГИРОВАННОГО АЛЮМИНИЕМ И ИТТЕРБИЕМ, ГИДРОЛИЗОМ  
АЛКОГОЛЯТОВ**

*Гринберг Е.Е., Исхакова Л.Д.\*, Быков И.С., Стрельникова И.Е.*

Государственный научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ (ФГУП ИРЕА), Москва, Россия, Богородский вал, д.3,

[ireon@mail.ru](mailto:ireon@mail.ru)

\*Научный центр волоконной оптики РАН, Москва, Россия, ул. Вавилова, д.38.

[ldisk@fo.gpi.ru](mailto:ldisk@fo.gpi.ru)

Изучено получение тонкодисперсных порошков диоксида кремния гидролизом алкоголятов элементов типа  $(RO)_nMe$ , где Me – металл(Si, Al и т.д.), R – углеводородные радикалы.

Представлены результаты исследования процесса получения ультрадисперсных порошков  $SiO_2$ , легированного алюминием и иттербием, «золь-гель»-методом с использованием в качестве прекурсоров алкоголятов и солей элементов высокой степени чистоты.

Исследованы процессы получения исходных растворных смесевых рецептур, содержащих исходные компоненты в различных концентрациях, на основе алкоголятов кремния (тетраметокси-, тетраэтокси- и тетраизопропоксисилана), использованных для дальнейшего гидролиза.

Рассмотрены различные способы гидролиза растворов, содержащих данные растворы. Исследовано влияние pH, характера введения гидролизующих растворов, скорости перемешивания и температуры реакционной смеси на скорость процесса гидролиза.

Показано, что при гидролизе смесей путем введения в них гидролизующего водного раствора с  $pH = 7$  при практически любых условиях перемешивания образуются крупные агломераты с размером частиц 50 и более мкм. При использовании разбавленных водно-спиртовых растворов возможно получение частиц размером 10-15 мкм и менее. Кислотный гидролиз также приводит к образованию крупных агломератов. При этом также не происходит полное отделение углеводородных радикалов, и содержание углерода после прокаливания в окислительной атмосфере при температуре  $950^\circ C$  в порошках составляет 0,2 – 0,5 % масс. Наиболее удобным способом для получения порошков оказался метод с использованием щелочного жидкофазного гидролиза при повышенных температурах, который дает возможность получать порошки с размером частиц 0,5 – 1,5 мкм с узким распределением частиц по размерам.

Применение парофазного гидролиза также позволяет получать тонкодисперсные порошки с размером частиц на уровне 0,1 - 0,5 мкм в широком интервале концентраций раствора прекурсора в органических растворителях. Полученные порошки также обладают высокой однородностью по размерам.

Изучены условия выделения и высокотемпературной термохимической обработки порошков различными окислителями с целью удаления углеродсодержащих примесей до уровня менее  $10^{-2}$  % масс., а также не приводящие к укрупнению частиц за счет агломерации и спекания.

Получены порошки диоксида кремния, легированного алюминием и иттербием с содержанием легирующих компонентов на уровне 1,5 – 2% масс и содержание примесей других металлов в полученных порошках  $n(10^{-4} - 10^{-5})$  % масс каждого.

Работа проведена в рамках выполнения контракта с Министерством образования и науки Российской Федерации.



## САМООРГАНИЗАЦИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЁННЫМИ ФЕНОЛАМИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В РАСТВОРАХ

*Добрун Л.А.<sup>1</sup>, Кузякина Е.Л.<sup>1</sup>, Ракитина О.В.<sup>2</sup>, Сергеева О.Ю.<sup>2</sup>,  
Михайлова М.Е.<sup>1</sup>, Домнина Н.С.<sup>2</sup>, Лезов А.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета,  
Санкт-Петербург, Россия.

<sup>2</sup> Химический факультет Санкт-Петербургского государственного университета,  
Санкт-Петербург, Россия.  
fleur-de-lyse@mail.ru

Для создания растворимых в воде полимерных лекарственных препаратов обычно используются гидроксилсодержащие био- и синтетические полимеры. Недавно нами разработаны методы, позволяющие создавать конъюгаты, различающиеся по молекулярной массе исходного полимера, содержанию в полимерной цепи антиоксидантных фрагментов из класса пространственно-затрудненных фенолов (ПЗФ). Применение конъюгатов в качестве плазмозаменителей с антиоксидантной активностью требует детального изучения их поведения в водных растворах, поскольку даже относительно малое количество гидрофобных антиоксидантных групп в цепи может существенно влиять на конформационные свойства и процессы самосборки макромолекул.

В настоящей работе химической модификацией полиэтиленгликоля (ПЭГ) антиоксидантами из класса ПЗФ получены водорастворимые конъюгаты на основе ПЭГ с молекулярной массой 3400, 3900, 6800 и 21600. Методами вискозиметрии и рассеяния света в разбавленных растворах исследовано влияние гидрофобных фрагментов ПЗФ на размеры макромолекул конъюгатов и их агрегатов. Для конъюгатов ПЭГ с ММ 6800 установлено формирование мицеллярных агрегатов, которые отсутствуют в растворе исходного полимера. Среднее число молекул, входящих в состав такого агрегата, равно 83. Обнаружено, что наличие гидрофобных концевых групп в составе молекул полиэтиленгликоля с ММ 3400 и 3900 приводит к резкому понижению нижней критической температуры смешения раствора по сравнению с исходным полимером.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 07-03-00459).

## СИНТЕЗ И МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНОВ

*Ефимова С.В., Шарова Е.В., Ананьева Г.А. \*, Быкова В.В. \*, Усольцева Н.В. \**

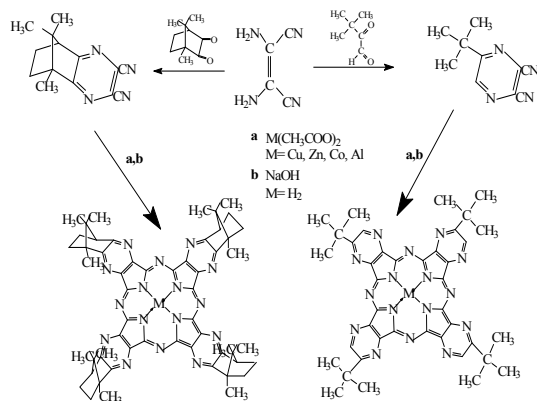
Ивановский государственный химико-технологический университет  
153000, г. Иваново, Россия, пр. Ф. Энгельса, д. 7

\* Ивановский государственный университет  
153025, г. Иваново, Россия, ул. Ермака, д. 39. E-mail: nv\_usoltseva@mail.ru

Поскольку безграничные варианты модификации молекулярной структуры фталоцианина делают их наиболее интересными и удобными объектами для исследования, в последнее время возрос интерес к их гетероаналогам. Широкие возможности для изучения жидкокристаллических свойств тетраазааренопорфиразинов открывает синтез сложнзамещенных пиразинопорфиразинов. Целью данной работы является синтез органикорастворимых пиразинопорфиразинов с объемными

заместителями: камфора-замещенного пиазинопорфиразина и его металлокомплексов с Cu, Co, Zn, Al и *трет*-бутилзамещенного пиазинопорфиразина и его металлокомплексов с Cu, Co, Zn на периферии макрогетероцикла для дальнейшего исследования их жидкокристаллических свойств.

Пиазинопорфиразины были синтезированы темплатной тетрамеризацией из камфора- или *трет*-бутилзамещенного динитрила пиазин-2,3-дикарбоновой кислоты с солями металлов с классическими выходами.



Лиганды – сплавлением динитрилов с щелочью (выходы 85 % и 90 % для камфора- и *трет*-бутилзамещенного, соответственно). Повышенная растворимость в ацетоне, спиртах, хлороформе позволила провести очистку всех соединений с помощью колоночной хроматографии. Синтезированные пиазинопорфиразины охарактеризованы по данным ИК-, электронной спектроскопии и элементного анализа. Исследование мезоморфных свойств у синтезированных

соединений методом поляризационной микроскопии показало, что они не проявляют термотропного мезоморфизма. В бинарных системах с хлороформом и толуолом только у металлокомплекса пиазинопорфиразина с Zn был обнаружен лиотропный мезоморфизм. У *трет*-бутилзамещенных металлокомплексов пиазинопорфиразина индуцировано мезоморфное состояние за счет образования комплекса с переносом заряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 10-03-00881.

## ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА ОРИЕНТИРОВАННЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

Завадский А.Е.

Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Иваново, Россия, пр. Ф.Энгельса, 7, zavadsky@isuct.ru

Физико-механические свойства волокнистых материалов в значительной степени определяются ориентацией кристаллитных образований полимера. Для определения параметров ориентации широкое распространение получил метод рентгеноструктурного анализа. Это обусловлено тем, что картина рентгеновской дифракции ориентированными волокнами характеризуется наличием экваториальных и меридиональных рефлексов, а также слоевых линий, свидетельствующих о текстуре указанных объектов. Объяснить данное явление можно анизотропным расположением элементарных ячеек полимеров в волокнах.

Возможности проведения серийных измерений методами рентгенографии ограничены необходимостью длительной экспозиции и детального фотометрирования рентгенограмм. С появлением рентгеновских дифрактометров классические методы анализа ориентации кристаллитов уступают место более простым методикам. Спецификой дифрактометрических исследований является регистрация излучения в одной плоскости. В работе представлены схемы дифрактометрии волокнистых материалов и конструкция специального держателя, обеспечивающего возможность получения плоских образцов из ориентированных волокон и исключаящего

необходимость использования дополнительных коллимирующих приспособлений.

В качестве примера представлены экспериментальные кривые интенсивности экваториального и меридионального рассеяния рентгеновских лучей для промышленных полипропиленовых и арамидных волокон.

Показана специфика строения арамидных волокон, проявляющаяся в отсутствии порядка в расположении макромолекул в поперечном направлении, на что указывает диффузный характер экваториального рассеяния, и четкая продольная организация, подтверждаемая набором узких и интенсивных меридиональных рефлексов.

Анализ полипропиленовых волокон показал отсутствие бимодальной ориентации кристаллитов, обусловленной эпитаксиальным ветвлением ламелей. Установлено, что оси  $c$  элементарных ячеек полимера ориентированы вдоль оси волокна.

Оценку ориентации кристаллитов в волокнах осуществляют, как правило, по профилям азимутальной развертки рефлексов, имеющих два нулевых индекса. В случае арамидных волокон этим условиям соответствуют меридиональные рефлексы. Для анализа параметров ориентации кристаллитов полипропилена предложено использовать экваториальный максимум 040, что обусловлено возможностью взаимного влияния меридионального рефлекса 001 и рефлекса 110.

По полуширине азимутального распределения интенсивности для характерных дифракционных рефлексов определено угловое расхождение  $\alpha$ , характеризующее среднее отклонение осей кристаллитов от оси волокон. Рассчитаны также коэффициенты ориентации, определяемые по углам  $\alpha$ , но, в отличие от последних, характеризующие ориентацию кристаллитов на основе прямой пропорциональности.

## ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРА МУТНОСТИ АГАРОВОГО ГЕЛЯ

*Масимов Э.А., Имамалиев А.Р.*

Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан, ул. 3. Халилова 23, AZ1148, [Rahimoglu@mail.ru](mailto:Rahimoglu@mail.ru)

Известно, что водные растворы многих биополимеров переходят в гель-состояние в определенном температурном и концентрационном интервале. Благодаря сочетанию упругих и вязких свойств, а также совместимости с человеческим организмом, гидрогели полисахаридов широко применяются в медицине, фармакологии, биоматериаловедении, пищевой промышленности, косметологии и т.д. При применении материалы параметры геля следует подобрать определенным образом, т.е. уметь управлять этими свойствами при помощи различных добавок. Для этого крайне важно изучение влияния этих добавок на микроструктуру (число и размер ассоциатов, образующих пространственную сетку геля) геля. Одним из простых и информативных методов для исследования гель-структуры является метод рассеяния света. В данной работе изучен спектр мутности агарового геля, а также влияние некоторых неорганических добавок (NaCl, KCl и CaCl<sub>2</sub>) на этот спектр.

Агар является типичным представителем полисахаридов и обладает высокой гелеобразующей способностью в водной среде. Согласно современным моделям, пространственная сетка агарового геля состоит из двойных спиралей и ассоциатов этих двойных спиралей. Мутность агарового геля связана с рассеянием света этими ассоциатами. Количественной мерой мутности является величина  $\tau = (1/l) \cdot \ln(I_0/I)$ , где  $l$  - толщина образца,  $I_0$  и  $I$  - интенсивности падающего и проходящего света, соот-

ветственно. Измерение мутности было проведено в спектрофотометре СФ-46 в интервале длин волн 190 – 1100 нм. Анализ спектра мутности  $\tau(\lambda)$  показывает, что

- 1) в чистом 0,5%-ном агаровом геле наблюдается максимум рассеяния при  $\lambda^{max} \approx 780 \text{ nm}$ ;
- 2) добавление солей NaCl, KCl и CaCl<sub>2</sub> в количестве 0,2% смещает этот максимум в коротковолновую область 400 ÷ 600 нм;
- 3) во всех случаях добавление соли увеличивает мутность агарового геля;
- 4) при добавлении соли мутность геля уменьшается с ростом длины волны.

Полученные результаты могут быть качественно интерпретированы на основе теории Релея – Ганса – Дебая и теории Ми с предположением о том, что размеры ассоциатов уменьшается при добавлении в гель NaCl, KCl и CaCl<sub>2</sub>.

### СИНТЕЗ И МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА ОКТАКАРБОКСИПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНОВ

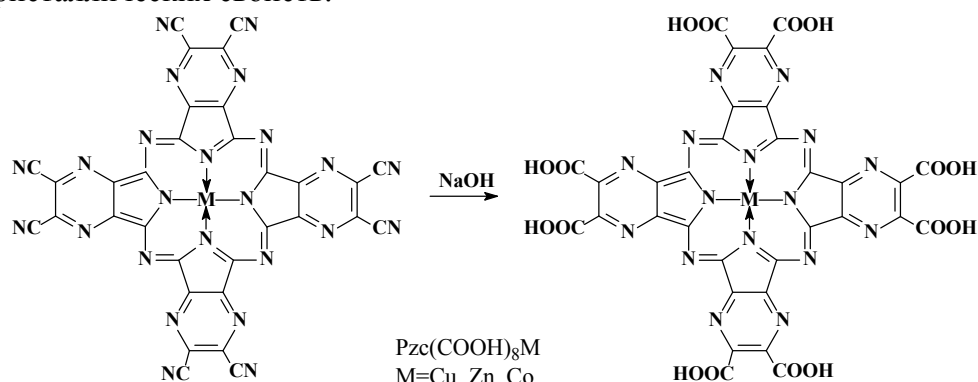
*Ефимова С.В., Белозерова Ю.И., Ананьева Г.А. \*, Быкова В.В. \*, Усольцева Н.В. \**

Ивановский государственный химико-технологический университет  
153000, г. Иваново, Россия, пр. Ф. Энгельса, д. 7

\* Ивановский государственный университет  
153025, г. Иваново, Россия, ул. Ермака, д. 39. E-mail: nv\_usoltseva@mail.ru

Бурное развитие нанотехнологий требует создания веществ и материалов с новыми ранее не востребованными свойствами. Становится ясным, что получение принципиально новых научных данных и практически ценных материалов наиболее вероятно путем глубокой модификации их молекулярной структуры. Так, азааналоги порфиринов совершенно нерастворимы в воде и обладают чрезвычайно низкой растворимостью в органических растворителях, что не лучшим образом сказывается как на изучении, так и на применении данного класса соединений. Поэтому весьма важной задачей в химии тетрааренопорфиразинов является синтез растворимых в полярных растворителях соединений и, в частности, водорастворимых.

Настоящая работа посвящена модификации октацианопиразинопорфиразинов с целью получения водорастворимых пиразинопорфиразинов и изучению их жидкокристаллических свойств.



Октакарбоксамещенные пиразинопорфиразины получены щелочным гидролизом цианогрупп в октацианопиразинопорфиразах, которые впервые синтезированы нами темплатной тетрамеризацией тетрацианопиразина [1]. Карбоксамещенные соединения представляют собой порошки темно-сине-зеленого цвета. Следует отметить, что введение восьми карбоксигрупп на периферию макрогетероцикла

способствует растворимости в воде и разбавленных щелочных растворах. Полученные соединения охарактеризованы по данным элементного анализа, ИК- и электронной спектроскопии.

Исследование мезоморфных свойств у синтезированных соединений методом поляризационной микроскопии показало, что они не проявляют ни термотропного, ни лиотропного мезоморфизма.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 10-03-00881.

1. Белозерова Ю.И., Ефимова С.В., Корженевский А.Б., Койфман О.И. // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 12. С. 2051 – 2057.

### ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ МЕДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕЗО-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИРИНА НА ИХ НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ ОРГАНИЗАЦИЮ В ПЛАВАЮЩИХ СЛОЯХ

Казак А.В.<sup>1</sup>, Усольцева Н.В.<sup>1</sup>, Быкова В.В.<sup>1</sup>, Соцкий В.В.<sup>1</sup>,  
Семейкин А.С.<sup>2</sup>, Юдин С.Г.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> НИИ Наноматериалов Ивановского государственного университета, Иваново, Россия

<sup>2</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>3</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва, Россия

[s\\_kazak@list.ru](mailto:s_kazak@list.ru)

Структура реализованных надмолекулярных систем в значительной мере зависит от особенностей химического строения формирующих их соединений. Актуальность изучения плавающих слоев и пленок Ленгмюра-Блоджетт производных порфирина обусловлена следующими моментами: изучение их надмолекулярной организации вносит большой вклад в понимание зависимости формирования надмолекулярных ансамблей от строения этих широко распространенных в живой природе соединений, что очень важно для понимания функционирования живых систем. Наряду с фундаментальным значением, эти исследования вносят большой вклад в практическое использование производных порфирина в качестве сенсоров, сорбентов и других компонентов тонкопленочных технологий. Поэтому в настоящей работе исследовалось влияние молекулярной структуры медных комплексов мезо-замещенных производных порфирина на их надмолекулярную организацию в плавающих слоях.

Построение моделей молекул соединений (соединение **I**, R=OC<sub>16</sub>H<sub>33</sub> в *para*-положении) и (соединение **II**, R=OC<sub>16</sub>H<sub>33</sub> в *ortho*-положении) и расчет их геометрических характеристик выполнены в программе HyperChem версия 7.5 (метод расчетов MM+).

Плавающие слои формировали из растворов соединения **I** (C = 0.03597 %) и **II** (C = 0.0445 %), в хлороформе на установке фирмы ФГУП «ГНЦ «НИОПИК» (Москва). Скорость сжатия слоя составляла 55 см<sup>2</sup>/мин.

Количественный анализ изотерм сжатия выполнен на основе подхода с использованием  $\pi$ A- $\pi$  графиков. Каждый линейный участок соответствует стабильному состоянию слоя с площадью, приходящейся на молекулу ( $A_{mol}$ ), равной тангенсу угла наклона этого линейного участка. Структуру слоя характеризовали углом наклона молекул в стеке относительно границы раздела воздух – вода ( $\psi$ ).

Медные комплексы мезо-алкилоксизамещенных тетрафенилпорфиринов (ТФП) с заместителями (-OC<sub>16</sub>H<sub>33</sub>) в *para*- или *ortho*-позициях в плавающих слоях склонны к

3D агрегации. Однородные слои начинают формироваться только при начальных степенях покрытия поверхности  $\epsilon = 132$  и  $\epsilon = 358$  %, соответственно.

Сравнение  $A_{\text{mol}}$  с  $A_{\text{mod}}$  в плотнейшей модельной edge-on упаковке ( $2,75 \text{ nm}^2$  и  $4,44 \text{ nm}^2$ ) медных комплексов мезо-алкилоксизамещенных тетрафенилпорфинов показывает, что в области приведенных давлений при исследуемых  $\epsilon$  формируются только полислои. Показано, что мезо-алкилоксизамещенный ТФП с заместителями в пара-позициях (соединение **I**) формирует однородные стабильные слои при более низких  $\epsilon$ , и менее склонно к 3D агрегации, чем соединение с орто-замещением.

### ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ БИОДЕГРАДИРУЕМОГО ПОЛИЭФИРА И СОПОЛИАКРИЛМЕТАКРИЛАТОВ

*Кильдеева Н.Р.<sup>1</sup>, Миронов А.В.<sup>1</sup>, Герасимов В.К.<sup>2</sup>, Чалых А.Е.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Московский государственный текстильный университет имени А.Н.Косыгина,  
Москва, Россия, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии имени А.Н.Фрумкина РАН,  
Москва, Россия, [kildeeva@mail.ru](mailto:kildeeva@mail.ru)

Одним из наиболее распространённых классов полимеров, применяемых для создания биосовместимых полимерных материалов, являются сложные полиэфиры, такие как полигидроксibuтират, полигидроксивалериат, поли- $\epsilon$ -капролактон (ПКЛ). Регулирование скорости выделения биологически активных соединений из полимерного носителя и кинетики резорбции биodeградируемого носителя является важнейшей задачей при создании полимерных материалов медико-биологического назначения. Фармакокинетические свойства лекарственной формы или материала на основе полимеров помимо химического строения определяются надмолекулярной структурой и морфологией полимерной матрицы. Широкие возможности изменения структуры полимерного материала создает метод формования (пленок, волокон, микрокапсул) из полимерных смесей. Учитывая широкий интерес к использованию полимерных смесей ПКЛ с акриловыми сополимерами марки Eudragit, наряду с возможностью их совместной переработки из общих растворителей, представляет интерес детальное изучение структурообразования и фазовых равновесий, реализующихся в процессе формования композиционного полимерного материала.

В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния на структуру и физико-химические свойства полимерных материалов совместности и фазовых равновесий в системе поли- $\epsilon$ -капролактон – сополиакрилметакрилат в отсутствие и присутствии растворителей. Получены обобщенные диаграммы фазовых и физических состояний систем ПКЛ–сополиакрилметакрилаты различного строения, а также изотермические сечения тройных фазовых диаграмм систем ПКЛ–Eudragit RS–метиленхлорид. Установлены закономерности формирования изотропных и анизотропных морфологических структур в процессе фазового разделения при получении пленок из смешанных растворов ПКЛ и Eudragit разного строения. На основании данных калориметрии, электронной сканирующей и конфокальной флуоресцентной микроскопии сделаны выводы о составе и распределении фаз в пленках и микрокапсулах, содержащих ПКЛ и Eudragit.

Показана возможность получения с использованием изученных систем микрокапсул и пленок с заданной морфологией, в том числе высокопористых, которые могут применяться в качестве раневых покрытий, полимерных матриц для выращивания клеток и тканей методами генной инженерии, а также носителей биологически активных соединений.

**РАСЧЕТ ПОРОГОВЫХ ПОЛЕЙ В ПРОСТРАНСТВЕННО  
МОДУЛИРОВАННЫХ СТРУКТУРАХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ  
НАЛИЧИИ ФЛЕКСОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ**

*Кондратьев Д.В., Мигранов Н.Г.*

Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы,  
Уфа, Россия, *denisxxx@mail.ru*

Проблемы получения новых материалов с определенными физическими, химическими, механическими, оптическими свойствами являются актуальными и жидкие кристаллы представляют прекрасный модельный объект для анализа физических свойств синтезированных материалов. Хорошо известно, что в открытых системах в процессе самоорганизации возникают диссипативные структуры.

В данной работе рассматривается гомеотропная ячейка нематического жидкого кристалла, к которой прикладывается постоянное электрическое поле перпендикулярное поверхностям подложек и параллельное направлению длинных осей молекул нематика. Возникающие внутри системы напряжения описываются функционалом Франка и могут быть рассчитаны. Эти расчеты показывают распределение директора внутри объема и на подложках при соответствующих жестких граничных условиях. Возникающие картины легко визуализируются на экспериментах. Это позволяет совершенствовать предложенные модели и предсказать поведение анизотропной жидкости в зависимости от интенсивности внешних упругих параметров [1] (электрическое и магнитное поле, наличие флексоэффекта).

Рассматривается образец нематического жидкого кристалла в виде пластины толщины  $d$ . Декартова система координат вводится таким образом, что ось аппликат перпендикулярна плоскостям  $z = \pm d/2$ , ограничивающим образец. Предполагается, что деформации происходят в одной плоскости, при которых директор нематика  $\mathbf{n}$  характеризуется только углом  $\theta$ , образуемым с ортом  $\mathbf{k}$ . В одноконстантном приближении при  $K_{11} = K_{33} = K$  плотность свободной энергии в объеме образца, помещенного во внешнее электрическое поле, направленное вдоль  $\mathbf{k}$ , то есть  $\mathbf{E} = E\mathbf{k}$ ,

выражается соотношением  $f = \frac{1}{2}K(\theta_{,x}^2 + \theta_{,z}^2) - eE\theta_{,x}$ , где  $\theta_{,x} = \partial\theta/\partial x$ ,  $\theta_{,z} = \partial\theta/\partial z$ .

$\varepsilon_a = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} = 0$ , здесь  $\varepsilon_{\parallel}$  – диэлектрическая проницаемость в направлении, параллельном  $\mathbf{n}$ ,  $\varepsilon_{\perp}$  – диэлектрическая проницаемость в направлении, перпендикулярном  $\mathbf{n}$ . Флексоэлектрические коэффициенты считаются равными по абсолютной величине  $e_{11} = -e_{33} = e$ . Задача состоит в поиске функции распределения угла наклона директора, минимизирующей полную энергию образца, в виде  $\theta(x + \lambda, z) = \theta(x, z) + 2\pi$ . Здесь  $\lambda$  – длина волны модулированной структуры.

Как видно из предложенной модели во внешнем электрическом поле структурированные подложки оказывают влияние на распределение директора  $\mathbf{n}$  в объеме образца и конкуренция между объемными силами напряжений, подчиняющихся уравнению Лапласа, и граничными условиями приводит к образованию сверхструктур, чувствительных к небольшим изменениям прикладываемого электрического поля. Возникающие субструктуры являются соизмеримыми с периодическими граничными условиями и представляют собой новый вид стационарных недиссипативных структур.

1. G. Barbero, I. Lelidis. *Physical Review E*, 2003, **67**, 061708.

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ВО ВНЕШНИХ ПОЛЯХ  
В НЕМАТИЧЕСКОЙ И ИЗОТРОПНОЙ ФАЗАХ**

*Константинов М.С., Барабанова Н.Н., Кузнецов В.С., Богданов Д.Л., Геворкян Э.В.*

Московский государственный областной университет, Москва, Россия

jawa-m.k.s@mail.ru

В работе представлены результаты исследований поведения диэлектрических параметров НЖК в изменяющихся магнитных полях в автоклавных условиях. Получены экспериментальные значения комплексной диэлектрической проницаемости на частотах от 1 кГц до 16 МГц, и ее анизотропии в ориентированных статическим магнитным полем нематических жидких кристаллах с положительной (ЖК-1282) и с отрицательной (ЖК-440) анизотропией диэлектрической проницаемости в интервале температур от 275 К до 348 К.

В ориентированных статическим магнитным полем образцах угловые зависимости действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  частей комплексной диэлектрической проницаемости хорошо описываются соотношениями:

$$\epsilon'(\theta) = \epsilon' + \Delta\epsilon' \cdot \cos^2 \theta; \quad \epsilon''(\theta) = \epsilon'' + \Delta\epsilon'' \cdot \cos^2 \theta,$$

где  $\theta$  – угол между магнитным и электрическим полем;  $\Delta\epsilon'$ ,  $\Delta\epsilon''$  – анизотропии соответственно действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости. В пульсирующем магнитном поле сняты временные зависимости диэлектрической проницаемости исследованных ЖК для различных индукций магнитного поля и термодинамических параметров.

Проанализирована задача поведения анизотропии диэлектрической проницаемости в пульсирующем магнитном поле с учётом собственного времени нарастания магнитного поля. Определены времена релаксации ориентации при наложении магнитного поля и при его снятии. Установлена их зависимость от температуры, давления и индукции магнитного поля. Определено отношение коэффициента вращательной вязкости к анизотропии диамагнитной восприимчивости.

Экспериментально подтверждено согласие времён ориентационной релаксации полученных для поли- и монокристаллических образцов. Установлено количественное соответствие экспериментальных данных и результатов численных расчетов. Проведённый анализ фазовых и временных зависимостей анизотропных параметров НЖК в переменных магнитных полях, выполненный в предположении о влиянии релаксации поля ориентации на тензор напряжений, показал качественное, а в некоторых случаях и количественное согласие теории с экспериментом.

Зависимость вращательной вязкости от температуры и давления носит экспоненциальный характер с энергией активации, зависящей от давления.

*Таблица. Значения энергии активации ЖК 1282 и ЖК 440*

$p$ , МПа	0,1	10	20	30	40	50	60	70	80
$E_a$ , кДж/моль	35,8	36,0	36,1	36,4	36,8	37,9	40,2	40,5	40,5
	31,7	31,4	30,3	27,8	26,7	24,6	23,3		

1. Богданов Д.Л., Геворкян Э.В., Кузнецов В.С. Акустические свойства жидких кристаллов в изменяющихся магнитных и электрических полях и вращательная вязкость. *Вестник МГОУ, физ. матем.* 2007, № 2, 54-58.



## СИНТЕЗ И МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА ХИРАЛЬНЫХ ЦИАНОЗАМЕЩЕННЫХ БИФЕНИЛА И АЗОКСИБЕНЗОЛА

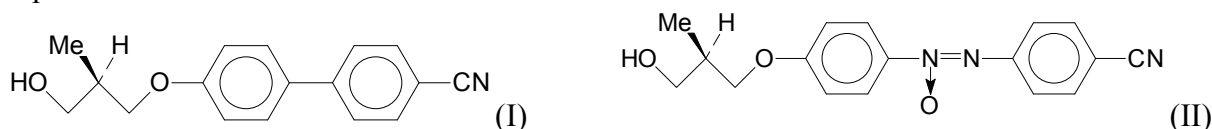
*Кувшинова С.А., Литов К.М., Новиков И.В., Кочетков К.А. \*, Бурмистров В.А.*

Ивановский государственный химико-технологический университет  
г. Иваново, Россия, пр. Ф-Энгельса, д. 7, [SEVERUS\\_87@mail.ru](mailto:SEVERUS_87@mail.ru)

\*Институт элементарной органической химии им. А.Н. Несмеянова РАН  
г. Москва, Россия, ул. Вавилова, д. 28.

Успехи аналитической газожидкостной хроматографии при использовании нематических жидких кристаллов в качестве стационарных фаз связаны, в основном, с высокоселективным разделением структурных изомеров различных органических веществ. Попытки разделения оптических изомеров на таких сорбентах не увенчались успехом. На наш взгляд, один из перспективных путей решения данной проблемы – создание стационарных фаз на основе супрамолекулярных хиральных жидких кристаллов.

В данной работе разработаны оптимальные условия синтеза и получены супрамолекулярные хиральные 4-(2(S)-метил-3-гидрокси)пропилокси-4'-циано-бифенил (I) и (Z)-1-(цианофенил)-2-(4-(2-гидроксипропил)фенил)азиноксид (II) следующего строения:



Соединения (I) и (II) получали алкилированием 4-гидрокси-4'-циано-бифенила и 4-гидрокси-4'-цианоазоксибензола соответственно по фенольному гидроксилу хиральным 2(S)-метил-3-гидроксипропил бромидом. В качестве реакционной среды алкилирования фенолов испытаны ацетонитрил, диоксан, изопропанол, диметилсульфоксид и диметилформамид. Оптимальные условия синтеза – ДМФА, поташ, 70°C, 20ч., соотношение фенола и бромида 1:1.

2(S)-метил-3-гидроксипропил бромид синтезировали разложением поташом в водном метаноле соответствующего трифторацетата, полученного действием трифторуксусной кислоты на хиральный (S)-3-tert-бутокси-2-метил-1-бромпропан.

Вся последовательность превращений проводилась в инертной атмосфере. Полученные вещества (I) и (II) очищали многократной перекристаллизацией из соответствующих растворителей и хроматографически на окиси алюминия с последующим вакуумированием образцов. Их структура охарактеризована методами элементного анализа, спектромкопии ИК и ЯМР<sup>1</sup>H. Определены значения оптического вращения синтезированных хиральных соединений.

Методами поляризационной термомикроскопии и дифференциально-сканирующей калориметрии изучены мезоморфные свойства (I) и (II). Обнаружено, что (I) не проявляет жидкокристаллических свойств. Тем не менее, это соединение является хиральной добавкой к нематическим мезогенам с индуцированной хиральной нематической фазой. Изучены мезоморфные свойства смесей на основе 4-(6-гидроксигексилокси)-4'-циано-бифенила, содержащих (I) от 5 до 20%, получены фотографии образующихся хиральных нематических фаз. Хиральный цианоазоксибензол (II) является монотропным жидким кристаллом. Изучены мезоморфные свойства смесей (I) и (II) с различным содержанием компонентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 09-03-12161-офи\_М, 09-03-00556-а и Программы Президиума РАН П-8.

## ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СМЕСИ НА ОСНОВЕ ЦИАНОЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНИЛБЕНЗОАТОВ

*Кувшинова С.А., Новиков И.В., Кишилов С.М., Александрыйский В.В., Бурмистров В.А.*  
Ивановский государственный химико-технологический университет  
г. Иваново, Россия, пр. Ф. Энгельса, д.7, [SEVERUS\\_87@mail.ru](mailto:SEVERUS_87@mail.ru)

Известно, что жидкокристаллические смеси широко применяются в устройствах отображения оптической информации – различного рода индикаторах, дисплеях и т.д. Не так широко, но весьма эффективно, жидкие кристаллы и их смеси используются в устройствах для управления оптическим излучением – низкочастотных модуляторах, аттенуаторах, девиаторах и коммутаторах световых пучков. Однако во всех случаях основным недостатком жидких кристаллов и смесей на их основе является их текучесть. Поэтому в течение последних нескольких лет прилагаются усилия для создания материалов, сохраняющих удивительные оптические свойства жидких кристаллов, но лишенных их реологических недостатков. Одним из направлений этих поисков является разработка ЖК-композитов в которых матрицей являлся бы полимер, а рабочим веществом – жидкий кристалл.

Наибольшее практическое значение имеют жидкокристаллические смеси на основе нематических цианобифенилов, вследствие хороших эксплуатационных характеристик – широкого интервала существования мезофазы, низкой вязкости, высокой диэлектрической анизотропии и др. В то же время существенным недостатком таких композиций в определенной степени сдерживающих их широкое применение как в научных исследованиях, так и в производстве тех или иных приборов и устройств, является их высокая стоимость. На наш взгляд, достойной альтернативой смесям на основе цианобифенилов в плане снижения стоимости и сохранения всех остальных свойств на приемлемом уровне могут явиться жидкокристаллические смеси на основе нематических цианозамещенных фенилбензоатов.

Исходя из этого синтезированы 4-цианофениловые эфиры 4-алкилокси – и 4-алкилбензойных кислот ( $n=6,7$ ) Конденсацию 4-гидроксицианофенола и хлорангидридов соответствующих бензойных кислот проводили в метилхлориде, в присутствии триэтиламина, при  $t=45-55^{\circ}\text{C}$  в течение 3-х часов при эквимолярном соотношении реагентов. Целевые продукты очищали перекристаллизацией из этанола и хлороформа с последующим вакуумированием образцов.

Структура синтезированных фенилбензоатов охарактеризована методами элементного анализа, спектроскопии ИК и ЯМР  $^1\text{H}$ . Температуры фазовых переходов 4-цианофениловых эфиров 4-алкил и 4-алкилоксибензойных кислот, определенные методами поляризационной термомикроскопии и дифференциально сканирующей калориметрии, соответствуют литературным данным, что свидетельствует о корректности эксперимента и высокой чистоте полученных соединений.

Получены смеси на основе нематических цианозамещенных фенилбензоатов с различным содержанием компонентов, определены температуры их фазовых переходов. Установлен оптимальный состав композиции для использования ее в качестве рабочего вещества при получении жидкокристаллических гелей. Для данной композиции изучены некоторые физические свойства – реологические, диэлектрические, оптические, ориентационные. Показано, что жидкокристаллическая смесь на основе цианозамещенных фенилбензоатов имеет эксплуатационные характеристики, сопоставимые с аналогичными показателями для коммерческих смесей на основе цианобифенилов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 09-03-12161-офи\_М, 09-03-00556-а и Министерства образования и науки РФ РНП 2.2.1.1.728.

## КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МОЛЕКУЛАХ ЦИАНОБИФЕНИЛОВ

*Кучерепа Н.С., Кузьмина Л.Г., Каюмова Д.Б., Чураков А.В.*

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия.  
Ленинский пр-т, 31. kucherepa@yandex.ru

Проведено рентгеноструктурное, ИК-спектроскопическое и калориметрическое исследование жидких кристаллов (ЖК) ряда алкилцианобифенилов с общей формулой  $RC_6H_4C_6H_4CN$  ( $R = C_nH_{2n+1}$ , где  $n=2,4-12$ ).

Результаты рентгеноструктурного исследования показали, что в кристаллической фазе происходит разделение на ароматические и алифатические области, при этом алифатические области характеризуются чрезвычайно рыхлой упаковкой, а ароматические области одной из двух плотнейших упаковок: стопочной или паркетной. В ароматических областях выделяются стэкинг-димеры (рис. 1). Структура кристаллической фазы и мезофазы ЖК может быть описана с помощью графов, которые также позволяют наглядно представить механизм фазовых переходов в исследованном гомологическом ряду.

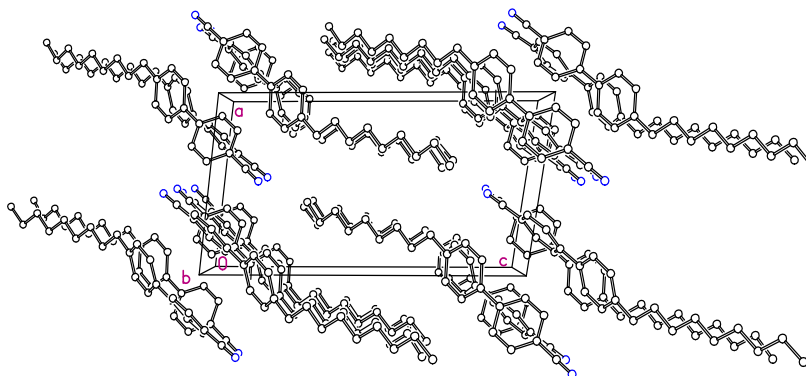


Рис. 1. Кристаллическая упаковка n-н-нонилбензойной кислоты

Механизм фазовых превращений в жидких кристаллах может содержать в качестве ключевого элемента конформационные превращения в молекулах, а также взаимные перемещения больших структурированных молекулярных фрагментов. Возможность конформационных превращений в ЖК соединениях была подтверждена спектроскопическим исследованием, которое показало перераспределение интенсивностей между пиками ИК-спектра, отвечающее конформационным переходам.

Методом ДСК установлены фазовые переходы для исследованных ЖК как в режиме нагревания, так и в режиме охлаждения. Структура фазовых переходов кристалл-смектик-нематик в режиме нагрева и охлаждения различна. При нагревании фазовые переходы кристалл-смектик и смектик-нематик дают один пик, а при охлаждении им соответствуют два пика. При этом площадь пика при нагревании больше, чем суммарная площадь пиков при охлаждении. Это позволяет сделать вывод о том, что вследствие конформационной подвижности алифатических групп затормаживается формирование идеального кристалла и происходит вначале формирование рыхлой дефектной кристаллической упаковки.

Авторы выражают признательность РНП (номер гранта 2.1.1/3207) и РФФИ (номер гранта 10-03-00086а) за финансирование данной работы.

## ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ИОННЫХ ПАВ И ПРИМЕНИМОСТЬ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ИХ ВЫЧИСЛЕНИЯ

*Кузнецов В.С., Усольцева Н.В., Блинов А.П., Быкова В.В.*

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ивановский государственный университет»  
153025, г. Иваново, Россия, ул. Ермака, д. 39. E-mail: [nv\\_usoltseva@mail.ru](mailto:nv_usoltseva@mail.ru)

На примере четырех четных членов гомологического ряда *n*-алкилсульфатов натрия – децил-, додецил-, тетрадецил- и гексадецилсульфата – с помощью теории сильных электролитов Дебая–Хюккеля вычислены свойства, определяющие электростатические взаимодействия в мицеллярных растворах ионных ПАВ. Расчеты для электростатической энергии Гиббса мицеллообразования сравниваются с таковыми, выполненными согласно одному из приближенных решений нелинеаризованного уравнения Пуассона-Больцмана, а также с результатами его численного интегрирования для сферических мицелл. Определены условия применимости теории Дебая–Хюккеля в зависимости от концентрации соответствующего раствора, размера мицелл и числа атомов углерода в молекуле ПАВ. Показано, что теория Дебая–Хюккеля в представленном варианте позволяет экономно и с достаточной точностью вычислить все электростатические свойства мицелл и мицеллярных ионных растворов для ПАВ с числом атомов углерода в молекуле, начиная с 10 и выше и при концентрации до 0,15 моль/дм<sup>3</sup>.

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ОЛИГО- И ПОЛИ(3,3-БИС-(АЗИДОМЕТИЛ)ОКСЕТАНА)

*Кулагина Г.С., Бадаמיшина Э.Р., Ольхова О.М., Писарев С.А. \*,  
Матвеев В.В., Чалых А.Е. \**

Институт проблем химической физики РАН, Россия,  
г. Черноголовка, пр. ак. Семенова, д.1, e-mail: [gskulagina@rambler.ru](mailto:gskulagina@rambler.ru)  
Институт физической химии и электрохимии РАН, г. Москва, Ленинский пр-т, 31,

Работа направлена на исследование кинетики кристаллизации и морфологии кристаллической структуры олигомеров и полимеров на основе 3,3-бис-(азидометил)оксетана (БАМО) с ММ ~ 1200 ÷ 17000.

Олигомеры и полимеры БАМО относятся к классу кристаллизующихся полимеров. В зависимости от молекулярной массы температура плавления находится в интервале от 50 до 90 °С, а температура стеклования – в интервале от –41 до –45 °С. Степень кристалличности по данным РФА с молекулярной массой изменяется в пределах 10 ÷ 30 %.

Процессы локальной и массовой кристаллизации олиго- и полиБАМО осуществляли из раствора и расплава. Кинетику кристаллизации изучали методом оптической поляризационной и фазоконтрастной микроскопии в изотермических условиях при различных степенях переохлаждения от 20 до 65 °С. Исследования проводили на образцах пленок толщиной ~ 150 ÷ 200 нм. Более детально морфологию кристаллических образований изучали методом просвечивающей электронной микроскопии.

Оптические микрофотографии, характеризующие массовую кристаллизацию олиго- и полиБАМО, были использованы для определения доли кристаллической фазы.

При обработке предполагали, что интенсивность прошедшего поляризованного света пропорциональна доли кристаллитов в единице объема. На основе этих данных были определены скорости процесса кристаллизации, протяженность индукционного периода, характер структурно-морфологической организации кристаллической фазы. Установлено влияние молекулярной массы олиго- и полиБАМО на кинетику его кристаллизации.

Исследован процесс роста индивидуальных кристаллов. Показано, что образуются кристаллические структуры двух типов – игольчатые кристаллы и сферолиты. Установлены концентрационные зависимости среднего размера кристаллов и их количества в единице площади. Кинетические зависимости обработаны в координатах уравнения Аврами. Показано, что структурный параметр для исследованных систем изменяется в интервале от 1,8 до 2,2.

Определены поперечные размеры ламелей, которые сопоставлены с размерами молекул олигомера. На основании полученных данных предложена кинетическая схема процесса кристаллизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ (проект 4 ОХ)

### **ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ПЛЕНКАХ ИЗ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ХИТОЗАНА И ДИСПЕРСИЙ НА ИХ ОСНОВЕ**

*Мезина Е.А., Лосев Н.В., Липатова И.М.*

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
aay@isc-ras.ru

В последние годы все больший практический интерес у исследователей вызывает такой важный представитель природных полисахаридов, как хитин и его наиболее известное производное – хитозан. Интересными с практической и научной точек зрения модификаторами материалов на основе хитозанов (пленок, аппретов, гранул, капсул и др.) могут быть тонко диспергированные твердые наполнители. Использование наполнителей позволяет не только удешевлять материалы из дорогостоящего хитозана и придавать им новые свойства при использовании функциональных нерастворимых ингредиентов, но и целенаправленно изменять сорбционные свойства полимерной матрицы. Одним из наиболее эффективных способов целенаправленного регулирования структурно зависимых свойств растворов полимеров и дисперсий на их основе является гидроакустическое воздействие, реализуемое в высокоскоростных роторно-импульсных аппаратах (РИА). Основным конструктивным признаком этих аппаратов является наличие чередующихся неподвижных и вращающихся цилиндров с прорезями. В таких аппаратах наиболее важными факторами воздействия на жидкофазные материалы являются механические колебания широкого диапазона частот, кавитация, а также высокие сдвиговые напряжения, которым жидкость подвергается в узких зазорах между элементами ротора и статора. Влияние размера и химической природы частиц твердой фазы на процессы структурообразования в водно-хитозановой дисперсионной среде механически обрабатываемых суспензий и, соответственно, на структуру полимерной матрицы формируемых из них пленок, исследовали на примере различных наполнителей: окислов металлов ( $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ), кремнийдиоксидсодержащих соединений (аэросил, фракционированный кварцевый песок), неорганических солей ( $BaSO_4$ ,  $CaCO_3$ ), нерастворимых полисахаридов (МКЦ, порошковая целлюлоза), органических соединений (фурагин, п-йоднитробензол, сульфаниламид). В докладе представлены

данные по влиянию объемной доли и природы наполнителя, а также механической активации формовочных суспензий на степень упорядоченности макромолекул в полимерной матрице наполненных хитозановых пленок. Степень упорядоченности оценивали по значениям массовой плотности полимерной матрицы и ее сорбционной способности по отношению к парам воды и ионам меди. Полученные данные хорошо согласуются с данными рентгенофазовых исследований чистых и наполненных хитозановых пленок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ - 5 «Создание новых видов продукции из минерального и органического сырья».

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЕЙ ДИСКОТИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИНА

*Лукьянов И.Ю., Соцкий В.В., Быкова В.В., Усольцева Н.В.*  
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия  
E-mail: lukianov.ivan@gmail.com

Изучение систем с индуцированной различными путями спиральной структурой является эффективным путем получения целостных представлений о природе мезоморфизма и связи молекулярных характеристик веществ с их макроскопическими свойствами. Несмотря на наличие большого числа публикаций как экспериментального, так и теоретического характера, касающихся геликоидальных мезоморфных систем, относительно хиральных фаз дискотических мезогенов имеются лишь единичные сведения.

Для моделирования молекулярных систем хорошо подходит метод молекулярной динамики, который в настоящее время часто используется в физико-химических исследованиях. Численное интегрирование уравнений молекулярной динамики для относительно небольшого, порядка нескольких тысяч, числа частиц (атомов, ионов, молекул и т.п.) дает полную картину временной эволюции молекулярных систем.

Как было ранее показано [1], ахиральные дискотические соединения могут формировать хиральные фазы в двух- или трехкомпонентных лиотропных системах. Лиотропным мезоморфизмом обладают, в частности, полярные производные фталоцианина [2].

С целью изучения влияния особенностей молекулярного строения производных порфина на их надмолекулярную организацию (в том числе в присутствии хирального растворителя), в работе проводилось компьютерное моделирование систем молекул некоторых дискотических соединений (октакарбоксихипоринопорфиразин, октакарбоксихипоринопорфиразин, октакарбоксамидо-тетра-(2,3-пиридино)порфиразин, октакарбоксихипоринопорфиразин) с помощью метода молекулярной динамики с параметрами молекулярной механики [3]. По результатам численных экспериментов были построены прямые корреляционные функции для центров масс молекул при различных температурах.

Результаты проведенных исследований в сравнении с данными, полученными ранее для различных классов дискотических хиральных мезогенов, помогут установить влияние особенностей молекулярной структуры на формирование геликоидальных анизотропных фаз и выявить определенные закономерности проявления термотропных и лиотропных хиральных фаз дискотическими мезогенами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №10-03-00881-а)

1. N. Usoltseva, K. Praefcke, D. Singer, B. Gündogan. *Liquid Crystals*, 1994, Vol. 16, No. 4, 617 – 623.
2. Усольцева Н.В., Акопова О.Б., Быкова В.В., Смирнова А.И., Пикин С.А. *Жидкие кристаллы: дискотические мезогены* / под ред. Усольцевой Н. В. / Иваново: Иван. гос. ун-т. 2004. 546 с.
3. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2007613655 "Система молекулярно-динамического моделирования LCchem", зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 27 августа 2007.

## **ОБРАЗОВАНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В КАВИТИРУЮЩЕЙ ВОДНОЙ СРЕДЕ В ПРИСУТСТВИИ БИОПОЛИМЕРА**

*Мезина Е.А., Лунатова И.М.*

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
aay@isc-ras.ru

Поиск новых способов получения устойчивых биокomпозитных коллоидов в водной среде представляет значительный практический и научный интерес. При получении таких коллоидов весьма эффективным может быть использование высокоэнергетических механических воздействий на систему, приводящих к возникновению в водной среде колебаний ультразвуковых частот и, соответственно, кавитации. Для реализации таких воздействий в данной работе использовался роторно-импульсный аппарат (РИА) с варьируемой скоростью вращения ротора и набором сменных роторов. Механические колебания в обрабатываемой жидкости генерируются за счет быстрого чередования совмещения и несовмещения каналов ротора и статора, что приводит к повторяющемуся с высокой частотой прерыванию потока. Основная идея получения нанобиокomпозитов в таких аппаратах состоит в том, что образование кристаллической фазы осуществляется непосредственно в рабочей камере РИА в момент обработки исходного раствора, содержащего помимо прекурсоров растворенный биополимер. Тонким моментом в осуществлении данного способа является подбор концентраций компонентов и температур, обеспечивающих перевод системы в метастабильное состояние до обработки, и подбор параметров механической активации, обеспечивающих инициирование нуклеации. Таким способом были получены мезоразмерные коллоиды сульфатов бария и кальция. В качестве биополимера использовали хитозан. В момент обработки хитозан, способный специфически адсорбироваться на растущем неорганическом ядре за счет полиэлектролитного взаимодействия, стабилизирует размер частиц. Исследовано влияние концентрации компонентов системы и интенсивности механической обработки на размер и величину электрокинетического потенциала частиц получаемых коллоидов. Размер частиц оценивали турбидиметрическим методом и по данным электронной микроскопии. Установлена экстремальная зависимость устойчивости коллоидов от концентрации хитозана. При концентрациях хитозана, превышающих некоторое критическое значение, происходит коагуляция, вызванная перекрыванием адсорбционных полимерных слоев на частицах неорганической фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ - 5 «Создание новых видов продукции из минерального и органического сырья».

## ОРИЕНТИРОВАННЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СОПРЯЖЕННОГО ПОЛИМЕРА И НЕМАТИЧЕСКОГО ЛАНТАНИДОМЕЗОГЕНА

Молостова Е.Ю.<sup>1</sup>, Хомяков Е.Г.<sup>1</sup>, Джабаров В.И.<sup>1,2</sup>, Князев А.А.<sup>1</sup>, Бизяев Д.А.<sup>2</sup>,  
Бухараев А.А.<sup>2</sup>, Галявиев И.Г.<sup>2</sup>, Лобков В.С.<sup>2</sup>, Галяметдинов Ю.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия

<sup>2</sup>Казанский физико-технический институт, Казань, Россия

elena\_molostova@inbox.ru

В последнее время интенсивно изучается возможность применения композитов полимеров с комплексами лантаноидов в качестве компонентов устройств органической электроники [1]. Использование лантанидомезогенов, способных к надмолекулярной организации, позволяет создавать источники поляризованной люминесценции [2]. Сочетание высокого дихроичного отношения излучения ориентированного сопряженного полимера и монохроматичной эмиссии лантанидомезогена позволит получить материалы с управляемой интенсивностью люминесценции.

В работе исследовалась возможность создания тонких ориентированных пленок композитов на основе проводящего жидкокристаллического (нематик) полимера PFO и нематического лантанидомезогена (рис. 1). В качестве слоя, задающего ориентацию молекул, был использован нейлон, нанесенный на стеклянную подложку методом spin-coating, и модифицированный натиранием тканью. Поверхность нейлона покрывалась слоем композита полимера PFO с нематогенным комплексом европия. С помощью поляризационной оптической и атомно-силовой микроскопии установлено, что полученная таким образом пленка композита является однородной упорядоченной структурой с одноосным расположением молекул. Обнаружено, что при облучении УФ-светом ( $\lambda = 337$  нм) композит излучает в красной области. Ориентация пленки относительно плоскости поляризации источника возбуждения влияет на интенсивность излучения (рис. 2).

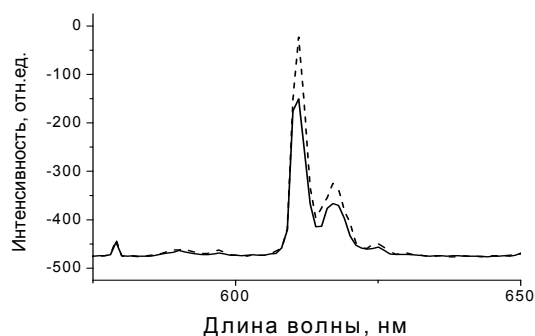
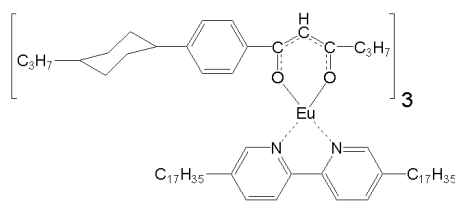


Рис. 1. Структурная формула нематического лантанидомезогена.

Рис. 2. Спектры поляризованной люминесценции пленки композита, ориентированного параллельно (--) и перпендикулярно (—) плоскости поляризации источника возбуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 08-03-00900-а, совместной программы CRDF и Минобр. (BRHE, Y5-C07-05) и гранта компании Carl Zeiss.

1. A. Bettencourt-Dias. *Dalton Trans.*, **2007**, 2229–2241.
2. Galyametdinov Yu. G., Knyazev A.A., Dzhabarov V.I., Cardinaels T., Driesen K., Görlner-Walrand C., Binnemans K. *Adv. Mater.* 2008. Vol. 20. p. 252-257.



## РАСЧЕТ ВЕКТОРНОГО ПОЛЯ ДИРЕКТОРА В СЛОЕ ЛОКАЛЬНО ДЕФОРМИРОВАННОГО НЕМАТИКА

*Жердев В.П.<sup>1</sup>, Носков А.В.<sup>1,2</sup>, Галкина С.Ю.<sup>1</sup>, Носкова А.А.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> ГОУ ВПО Ивановский государственный архитектурно-строительный университет,  
Россия, 153037, Иваново, ул. 8 Марта, 20; e-mail: k\_osf@igasu.ru

<sup>2</sup> Учреждение Российской Академии наук Институт химии растворов РАН,  
Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1; e-mail: avn@isc-ras.ru

<sup>3</sup> ГОУ ВПО Ивановский государственный энергетический университет,  
Россия, 153003, Иваново, ул. Рабфаковская, 34

Нематическая жидкокристаллическая (НЖК) среда весьма чувствительна к слабым воздействиям различной физической природы. В частности, деформацию поля директора НЖК способно порождать элементарное волокно. Объем возмущенной области НЖК вблизи волокна и характер ее анизотропии являются отражением энергетического состояния поверхности волокна. Поэтому представляется актуальной задача численного моделирования деформации поля директора вблизи поверхности волокна.

Настоящая работа посвящена развитию математической модели, позволяющей рассчитать векторное поле директора НЖК, взаимодействующего с волокном. В использованном подходе рассматривается геометрия, близкая к условиям реального эксперимента, в котором нематическая фаза, начально гомеотропно ориентированная, заполняет тонкую плоскопараллельную измерительную ячейку с продольным расположением элементарного волокна. Основные предположения и допущения следующие:

- волокно является круговым цилиндром, что соответствует форме синтетического волокна;
- каждая линия директора целиком лежит в плоскости, перпендикулярной оси цилиндра;
- на поверхности волокна (внутренняя граница области) директор нормален к ней (жесткое сцепление);
- сечение плоскопараллельного слоя нематика имитируется эллипсом с большим эксцентриситетом; к линии которого директор нормален;
- константы упругости Франка равны  $k_1=k_3=k$ , а деформация кручения отсутствует.

В ходе решения вариационной задачи на нахождение минимума полной свободной энергии деформируемого нематика с учетом принятых допущений было получено уравнение Эйлера-Остроградского для соответствующего функционала в виде:

$$r^2 \gamma_{rr}'' + r \gamma_r' + \gamma_{\varphi\varphi}'' = 0,$$

где  $\gamma = \gamma(r, \varphi)$  - угол между направлением директора в данной точке и её полярным радиусом. Уравнение решалось численно методом конечных разностей. Программа выполнена в среде Microsoft Visual Studio 2008 на языке C#. Внутренняя граница области – окружность с радиусом, равным 1. Внешняя граница – эллипс с полуосями, равными 2 и 100. На эту область накладывалась сетка с шагом по  $r$ , равным 0.1, и с шагом по  $\varphi$ , равным 0.1.

Полученная в результате решения уравнения картина деформации гомеотропного векторного поля директора в основных чертах согласуется с закономерностями, проявляющимися в электрооптическом эксперименте с реальным синтетическим волокном.

## ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НА ДИССИПАТИВНЫЕ СВОЙСТВА НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Богданов Д.Л., Геворкян Э.В., Обыденков Ю.Н., Банникова Е.М., Константинов М.С.  
Московский государственный областной университет, Москва, Россия  
obydenkov@yandex.ru

Для осуществления синтеза новых жидкокристаллических соединений с заданными вязкоупругими свойствами необходима информация о теплофизических и релаксационных параметрах имеющихся соединений. В связи с этим изучение смесей нематических жидких кристаллов в широком частотном и температурном диапазонах представляет значительный интерес. Представлены результаты ультразвуковых исследований зависимостей диссипативных коэффициентов нематических жидких кристаллов (Н-8, ЖК-440) от частоты и температуры. Показано, что измерения анизотропии коэффициента поглощения ультразвука на низких и высоких частотах позволяют рассчитать целый ряд важных физических параметров. Определены анизотропные коэффициенты сдвиговой и объемной вязкостей, времена ориентационной релаксации, энергии активации Н-8 в широком диапазоне частот и температур, а также по результатам измерения низкочастотных ультразвуковых параметров на частотах 415 кГц и 680 кГц изучены температурные зависимости коэффициентов объемной вязкости ЖК-440. Температурная зависимость коэффициентов сдвиговой вязкости  $\nu_1$  и  $\nu_2$  Н-8 имеет активационный характер [1]:

$\nu_i(T) = Q_i \exp(E_i/RT)$ , где  $i = 1, 2$ ;  $E_i$  - энергия активации,  $Q_i$  - постоянный множитель.

$Q_1 \cdot 10^6, \text{Па}\cdot\text{с}$	$Q_2 \cdot 10^6, \text{Па}\cdot\text{с}$	$E_1, \text{кДж/моль}$	$E_2, \text{кДж/моль}$
1,62	4,95	24,3	21,1

Коэффициенты объемной вязкости можно представить в виде суммы регулярной  $\nu_{\text{per}}$  и критической  $\nu_{\text{к}}$  составляющих:  $\nu_{4,5}(T) = \nu_{4,5 \text{ per}} + \nu_{4,5 \text{ к}}$ . Регулярная составляющая коэффициента объемной вязкости Н-8 уменьшается с температурой по экспоненциальному закону:

$\nu_{\text{per}} = \nu_{i0} \cdot \exp(E_i/RT)$ . Значения энергий активации  $E_i$  и коэффициентов  $\nu_{i0}$ :

$f, \text{МГц}$	$E_4 \text{ кДж/моль}$	$E_5 \text{ кДж/моль}$	$\nu_{40}, \text{Па}\cdot\text{с}$	$\nu_{50}, \text{Па}\cdot\text{с}$
0,5	8,3	7,6	0,048	0,103

Значения параметров  $\nu_{40}, \nu_{50}$ , в магнитном поле при различных температурах (ЖК-440):

$\Delta T, \text{К}$	$f=2,67 \text{ МГц}$		$f=0,415 \text{ МГц}$	
	$\nu_{40}, \text{Па}\cdot\text{с}$	$\nu_{50}, \text{Па}\cdot\text{с}$	$\nu_{40}, \text{Па}\cdot\text{с}$	$\nu_{50}, \text{Па}\cdot\text{с}$
5	1,5	1,8	16,8	33,5
20	0,3	0,4	9,6	19,1
30	0,4	0,5	4,5	9,1

Критическая составляющая коэффициентов  $\nu_{40}$  и  $\nu_{50}$  резко возрастает при уменьшении  $\Delta T = T_c - T < 5 \text{ К}$ ,  $\nu_{i,к}(T) = Q_i \cdot (\Delta T_c/T)^{-X}$ , где  $Q_4$  и  $Q_5$  составляют 0,035 и 0,038 для ЖК-440 и 0,041 и 0,034 в Н-8 соответственно. Критический индекс  $X$  составляет 0,8 в Н-8 и порядка единицы в ЖК-440. На низких частотах коэффициенты  $\nu_{40}$  и  $\nu_{50}$  значительно больше, чем на высоких, что говорит о релаксационном характере поглощения ультразвука.

1. Д.Л. Богданов, Э.В. Геворкян, Е.М. Банникова, М.С. Константинов, Ю.Н. Обыденков. *Вестник МГОУ, физ. матем.*, 2009, №3, 32-37.

## САМООРГАНИЗАЦИЯ В СИСТЕМАХ НЕИОННОГО ПАВ И ИОНОВ ЛАНТАНОИДОВ В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

*Осипова В.В., Селиванова Н.М., Галяметдинов Ю.Г.*

Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия

[valchuv@mail.ru](mailto:valchuv@mail.ru)

Способность молекул оксиэтилированных высших спиртов к самоорганизации с образованием сферических, цилиндрических и ламеллярных наноструктур обусловила значительный интерес к ним в последние годы. Введения в данные темплаты ионы металлов позволяет получать нанокомпозиты с различными функциональными свойствами: магнитными, электрическими и люминесцентными.

Объектами исследования являлись системы на основе неионного ПАВ – монододецилового эфира декаэтиленгликоля –  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{10}H$  ( $C_{12}EO_{10}$ ) и гидратов нитратов лантаноидов ряда  $Ln(III)=La, Nd, Eu, Dy, Er$  в присутствии растворителя –  $H_2O$ .

Получены изобарные диаграммы фазового состояния тройных систем. Поляризационной оптической микроскопией (ПОМ) установлено образование веерной текстуры, характерной для гексагональной организации в мезофазе.

В ИК-спектрах  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  и  $C_{12}EO_{10}/La(III)$  наблюдаются пики средней интенсивности при  $307, 220 \text{ см}^{-1}$  и  $309, 220 \text{ см}^{-1}$ , соответственно, обусловленные колебаниями связи La-O. При комплексообразовании появление полосы  $238 \text{ см}^{-1}$  связано с координацией кислорода оксиэтилированных групп с ионом лантана. Согласно полученным данным, формирование жидкокристаллического комплекса происходит посредством межмолекулярных взаимодействий, как с участием молекул воды, так и нитрат ионов бидентантно связанных с ионами лантана.

Сравнительный анализ данных рентгеновской дифракции (табл.) и ПОМ показал, что бинарная система  $C_{12}EO_{10}/La(III)$  обладает наиболее плотной упаковкой молекулярных агрегатов и характеризуется наибольшим температурным диапазоном существования мезофазы. Для лиомезофаз  $C_{12}EO_{10}/Dy(III)$  и  $C_{12}EO_{10}/Er(III)$  с большими значениями межслоевых расстояний (d) и параметров элементарной ячейки (a) характерны более узкие температурные диапазоны существования.

Таблица. Параметры упаковки молекул в мезофазе по данным рентгенофазовых исследований

Система	Межслоевое расстояние $d_{100}, \text{Å}$	Параметр элементарной ячейки a, Å	$\Delta T$ существования мезофазы, °C
$C_{12}EO_{10} \setminus La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	44.58	51.48	120
$C_{12}EO_{10} \setminus Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	47.04	54.32	80
$C_{12}EO_{10} \setminus Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	45.84	52.90	71
$C_{12}EO_{10} \setminus Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	55.31	63.87	67
$C_{12}EO_{10} \setminus Er(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	52.78	60.94	63

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 08-0300984-а и НШ-3769.2008.3, НШ-4531.2009.2.

## ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ ГОСТЕВЫХ ВЕЩЕСТВ В ПОРИСТЫХ НОСИТЕЛЯХ

*Пак В.Н., Шилов С.М., Бражникова Е.Н., Любавин М.В., Курова А.А.*  
Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена.  
Россия. 191186. Санкт-Петербург, набережная реки Мойки, 48  
pakviacheslav@mail.ru

Каналы и полости наноструктурированных носителей – пористых стекол (ПС) и перфторсульфоновых мембран (ПФСМ) – обеспечивают возможность наблюдать необычные свойства введенных в них различных гостевых веществ. Локализация последних в пространствах с высоким градиентом электрического поля и поляризующее действие поверхности определяют возмущение электронной структуры низкоразмерных форм соединений атомного и молекулярного типов строения, что отражается изменениями их оптических и электрических свойств. Постепенное «пошаговое» наращивание массы интеркалятов в поровом пространстве носителей зачастую позволяет выделить определенные этапы самоорганизации, в том числе, резкое (в узких интервалах концентраций) укрупнение частиц и/или их слияние с образованием монослоя. Приведем несколько примеров подобных систем, демонстрирующих проявление размерно-зависимых свойств. 1). В результате постепенного фотовосстановления закрепленных в ПФСМ катионов  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$  возникают, как минимум, три формы капсулированного серебра, имеющие характерные оптические спектры: «пристеночная» с размерностью, близкой атомной, и две кластерные с размером частиц  $\sim 1$  и  $2$  нм. Восстановление катионов идет «от стенок полостей», удерживающих часть атомов серебра; однако, в силу структурной и энергетической неоднородности внутреннего пространства ПФСМ, некоторая доля металла выделяется и формируется в виде кластеров, слабо связанных с носителем. При снижении количества закрепляемых в ПФСМ катионов образование укрупненных частиц затруднено. 2). ПФСМ модифицированы основаниями Шиффа двумя способами: путем сорбции молекул на сульфогруппах мембран и координационного присоединения к предварительно привитым катионам  $\text{La}^{3+}$ . Закрепление молекул в наноразмерных полостях определяет их яркую люминесценцию при комнатной температуре в фиолетово-синей области спектра (не проявляемую в случае растворов и поликристаллов). Выбор гостевых молекул оснований и способа их иммобилизации обеспечивает возможности управления положением полосы высвечивания полученных пленочных люминофоров. 3). Наноразмерные частицы сульфида кадмия получены в ПФСМ путем ионообменного закрепления катионов  $\text{Cd}^{2+}$  с последующей обработкой газообразным сероводородом. В результате «пошагового» накопления гостевого вещества наблюдается плавное длинноволновое смещение полос поглощения, а в спектрах люминесценции регистрируется совокупность полос, характеризующих распределение малых рентгеноаморфных частиц по размерам. «Одноразовое» капсулирование сульфида кадмия путем сульфидирования мембраны с содержанием катионов  $\text{Cd}^{2+}$ , близким предельному обеспечивает формирование нанометровых частиц кубической структуры, спектр поглощения которых приближен к массивному CdS, а в спектре свечения доминирует характерная полоса с максимумом 670 нм. 4). Пошаговое накопление дигидроортофосфата аммония в серии ПС–мембран с эффективными радиусами  $4\div 100$  нм сопровождается во всех случаях резким повышением протонной проводимости и плотности капсулированной соли в интервалах с близким отношением ее содержания к величине удельной поверхности носителей. Совокупность экспериментальных результатов и проведенных оценок указывает на возможность формирования солевого монослоя на стенках каналов ПС и определяющем его вкладе в измеряемые значения протонной проводимости.

## ПАРАМЕТРЫ АКТИВАЦИИ ИОННОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Масимов Э.А., Гасанов Г.Ш., Пашаев Б.Г., Ибрагимов Ч.И.

Бакинский государственный университет

[p.bakhtiyar@yahoo.com](mailto:p.bakhtiyar@yahoo.com)

Миграционный процесс ионов в электролитах можно характеризовать активационными параметрами ( $\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}$ ,  $\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$ ,  $\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}$ ). Молярные электропроводности водных растворов LiOH, NaOH и KOH были измерены в концентрационном интервале 0.001-0.01 mol/l и в температурном диапазоне 283,15-333,15 К. Используя полученные экспериментальные результаты и воспользуясь теорией Эйринга ионной электропроводности в электролитах было определено активационные параметры для каждого иона при рассмотренных температурах (рис. а), б), в)).

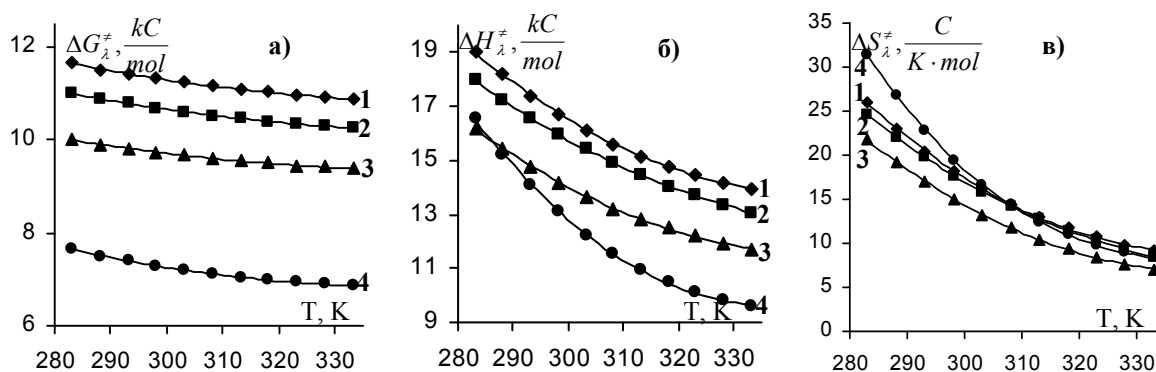


Рис 1. Температурные зависимости энергии Гиббса (а), энтальпии (б)

и энтропии (в) активации миграции ионов  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $OH^-$

1- $Li^+$ , 2- $Na^+$ , 3- $K^+$ , 4- $OH^-$

Как видно из рисунка в рассмотренном температурном интервале значения активационных параметров для каждого иона с ростом температуры уменьшаются, а также  $\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}(Li^+) > \Delta G_{\lambda}^{\ddagger}(Na^+) > \Delta G_{\lambda}^{\ddagger}(K^+) > \Delta G_{\lambda}^{\ddagger}(OH^-)$  и  $\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}(Li^+) > \Delta H_{\lambda}^{\ddagger}(Na^+) > \Delta H_{\lambda}^{\ddagger}(K^+) > \Delta H_{\lambda}^{\ddagger}(OH^-)$ . Это можно объяснить тем, что степени гидратации ионов различны.

В растворителях, обладающих сильной структурой, например в воде, значение энтропии активации положительно, так как переход молекул растворителя в активационное состояние приводит к разрушению структуры растворителя, в результате чего энтропия растёт, разница становится положительной. Растворенные в воде щелочи изменяют структуру воды определённой степени. В этом случае энтропию раствора можно рассматривать как сумму энтропии растворителя (воды) и энтропии ионов (катионов и анионов):  $S_{раст.} = S_{вода} + S_{катион} + S_{анион}$ . Если это применить к миграции ионов (катионов и анионов) в воде, получим:  $S_{раст.}^{\ddagger} = S_{вода}^{\ddagger} + S_{ион}^{\ddagger}$  ( $S_{раст.}^{\ddagger} = S_{вода}^{\ddagger} + S_{катион}^{\ddagger}$  и  $S_{раст.}^{\ddagger} = S_{вода}^{\ddagger} + S_{анион}^{\ddagger}$ ). Таким образом, изменение энтропии во время миграции произвольного иона в электролите можно записать следующим образом:

$$\Delta S_{\lambda}^{\ddagger} = \Delta S_{вода}^{\ddagger} + \Delta S_{ион}^{\ddagger} \quad (1)$$

Как видно из рис. 1, в) в рассмотренном температурном интервале для исследованных ионов ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  и  $OH^-$ ) значения  $\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}$  положительно, но с ростом температуры уменьшается. Уменьшение  $\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}$  с ростом температуры наверно происходит за счёт слагаемых в выражении (1).

## ФЛУКТУАЦИИ ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА И ДИНАМИКА ЭФФЕКТА КЕРРА В ИЗОТРОПНОЙ ФАЗЕ СМЕКТИЧЕСКИХ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Полушин С.Г., Захряпа А.В., Рогожин В.Б., Рюмцев Е.И.*

Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета,  
Ульяновская ул., 1, Петродворец, 198504 Санкт-Петербург, Россия.  
polushin@land.ru

Ближний порядок в изотропных расплавах полимерных жидких кристаллов, в отличие от расплавов низкомолекулярных ЖК, определяется наличием как мезогенных групп, так и основной полимерной цепи. Следовательно, свойства изотропной фазы полимеров, связанные с ближним порядком, могут существенно отличаться от свойств низкомолекулярных веществ. Эффективным методом исследования ближнего порядка в изотропных жидкостях является электрическое двойное лучепреломление (эффект Керра), которое позволяет определить такие параметры изотропной среды, как постоянная Керра  $K$  и время релаксации  $\tau$  индуцированного ориентационного порядка. Недавно было показано [1], что в изотропных расплавах низкомолекулярных ЖК температурное изменение  $K$  и  $\tau$  хорошо аппроксимируется в рамках теории Ландау - Де Жена следующими соотношениями:  $K \sim 1/(T-T^*)^\gamma$ ,  $\tau \sim \eta/(T-T^*)^\gamma$  на интервале 1-50 градусов от температуры  $T^*$ . Здесь  $T^*$  - температура мнимого фазового перехода 2 рода,  $\eta$  - вязкостный коэффициент,  $\gamma=1$ . Измерения эффекта Керра в полимерных образцах являются более сложной проблемой из-за их высокой вязкости, а известные эксперименты по исследованию динамики эффекта Керра были выполнены на интервале температур всего в 3 градуса [2]. Нами впервые был исследован ряд полимерных образцов, обладавших фазовым переходом нематик - изотропная фаза в широком температурном интервале [3]. Было установлено, что равновесная электрооптическая характеристика - постоянная Керра  $K$  демонстрирует классическую зависимость  $K \sim 1/(T-T^*)$ , тогда как время релаксации индуцированного порядка  $\tau$ , напротив, следует указанному соотношению только вблизи фазового перехода. Для полимеров с различной молекулярной структурой было показано сложное изменение времени релаксации  $\tau$  от температуры, подчиняющееся единой для всех образцов закономерности. В настоящей работе исследовано равновесное электрическое двойное лучепреломление и его динамика в сополимере другого типа, с фазовым переходом смектик - изотропный расплав. Обнаружено, что как установление двойного лучепреломления, так и его спад описываются двумя существенно разными по величине и температурной зависимости характеристическими временами.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-03-00872-а.

1. H. Cang, J. Li, M.D. Fayer. *Chemical Physics Letters*, 2002, **366**, P. 82.
2. M. Eich, K. Ullrich, J.H. Wendorff, H. Ringsdorf. *Polymer*, 1984, **25**, P. 1271.
3. С.Г. Полушин, С.К. Филиппов, Т.С. Фискевич, Е.Б. Барматов, Е.И. Рюмцев. *Высокомолекулярные соединения*, 2010, **52**, №7 (в печати).

## РАСПЛАВ ПОЛИСТИРОЛА: ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК РАСТЕТ ПРИ УВЕЛИЧЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ?

*Полушин С.Г., Захряпа А.В., Рогожин В.Б., Рюмцев Е.И.*

Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета,  
Ульяновская ул., 1, Петродворец, 198504 Санкт-Петербург, Россия.  
polushin@land.ru

Исследование ближнего порядка в изотропных расплавах мезогенных веществ методом электрического двойного лучепреломления (эффекта Керра) показало, что ориентационный порядок в среде, образованной мезогенными анизометричными молекулами низкомолекулярных веществ или боковыми мезогенными группами гребнеобразных ЖК полимеров возрастает при понижении температуры. Этот процесс закономерно приводит к фазовому переходу изотропная жидкость – жидкий кристалл, вследствие которого ближний порядок становится дальним. Принципиально важным фактором, который очевидно влияет на возможность молекул приобретать взаимно скоррелированную ориентацию, является свобода пространственной ориентации молекул или боковых групп полимера. Например, в гребнеобразных ЖК полимерах эта свобода обеспечивается присоединением мезогенных групп к основной цепи посредством достаточно гибкого длинного спейсера. В случае же, когда анизометричные группы непосредственно соединены с основной полимерной цепью, т.е. фактически являются ее элементами, как у полистирола, организация ближнего порядка может быть совершенно иной. Для проверки такого предположения нами впервые исследована температурная зависимость электрического двойного лучепреломления в расплаве трех узких фракций полистирола (стандарты фирмы TOSON Corp.) с молекулярными массами ММ равными 500, 2630 и 9100 в температурном интервале от температуры стеклования до 200 С. Полистирол является хорошо изученным полимером, в том числе известны его электрооптические свойства в растворах. Ранее в целом ряде работ было показано, что в разбавленном растворе постоянная Керра  $K$  не зависит от ММ полимера[1]. Нами установлено, что в расплаве полистирол ведет себя совершенно по-другому. У олигомера (ММ=500) постоянная Керра  $K$  в расплаве не зависит от температуры на интервале ~200 градусов и близка по величине к постоянной  $K$  в растворе. Этот экспериментальный факт указывает на отсутствие корреляции в ориентации бензольных колец олигомера. У полистиролов с массами 2630 и 9100 постоянная Керра в расплаве становится существенно больше. Более того, у полистирола ММ=9100 температурная зависимость постоянной Керра становится аномальной:  $K$  монотонно возрастает с повышением температуры на всем исследованном интервале температур от  $T$  стеклования (110 С) до 190 С. Наиболее вероятной причиной существенного изменения электрооптических свойств расплава, а следовательно и характера ближнего порядка при изменении ММ полимера, является формирование полимерного клубка при переходе от образца с самой малой ММ, при которой полимерная цепь очень коротка и состоит всего из пяти мономерных звеньев, к полимеру с наибольшей молекулярной массой и последующее конформационное изменение клубка при изменении температуры.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-03-00872-а.

1. В.Н.Цветков. Жесткоцепные полимерные молекулы, Наука, 1986.

## ОТРАЖЕНИЕ ПРОЦЕССА АМОРФИЗАЦИИ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА НА ДИАГРАММЕ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕР – ЖИДКОСТЬ

*Почивалов К.В., Вялова А.Н., Голованов Р.Ю., Мизеровский Л.Н*

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,  
Россия, г. Иваново, ул. Академическая, 1.

Ранее [1] методами точек помутнения и дифференциальной сканирующей калориметрии были получены диаграммы состояния систем ПЭНП – жидкости различной природы (алкилбензолы и n-алканы), которые содержат три области, ограниченные двумя кривыми: кривой, характеризующей исчезновение последних кристаллов полимера, содержащего различное количество растворенной в нем жидкости (традиционно называемой линией ликвидуса), и кривой, отражающей равновесную растворимость жидкости в частично кристаллическом полимере при различных температурах.

В области, находящейся над первой кривой, системы однофазны – молекулярная смесь жидкости и высокоэластического полимера. Системы, находящиеся в области между первой и второй кривой, однофазны – раствор жидкости в частично кристаллическом полимере. Системы, находящиеся под второй кривой, двухфазны – чистая жидкость + раствор жидкости в частично кристаллическом полимере, состав которого, независимо от состава исходной смеси, соответствует абсциссам точек, принадлежащих этой кривой.

Согласно сформулированным нами в работе [2] представлениям, аморфизация полимера является термомеханическим процессом, реализующимся в результате действия двух факторов: повышения температуры и растворения жидкости в полимере (набухания), вызывающего изменение энтропии проходных цепей.

Для выяснения влияния этих факторов на процесс аморфизации полимера с помощью методов гидростатического взвешивания [3] и рентгеноструктурного анализа были получены температурные зависимости степени кристалличности ( $\alpha$ ) ПЭНП в присутствии избытка толуола и в его отсутствии. Эти данные позволили получить в трехмерном пространстве обобщающую зависимость  $\alpha$  от температуры и состава системы.

В докладе впервые приводится такая зависимость для системы ПЭНП – толуол, на основе ее анализа оценивается роль указанных факторов в процессе аморфизации полимера в различных точках температурно-концентрационного поля диаграммы состояния этой системы и наглядно иллюстрируется (с помощью фотографий) существование перечисленных выше областей.

1. Р.Ю. Голованов, В.П. Баранников, К.В. Почивалов/ Плавление полиолефинов в присутствии жидкостей // Журнал прикл. химии. 2009. Т.82. №7. с. 1324.
2. Л.Н. Мизеровский, К.В. Почивалов, В.В. Афанасьева / Частично-кристаллический полимер как метастабильная микрогетерогенная жидкость. // Высокомолек. соед. 2010. (в печати).
3. Л.Н. Мизеровский, К.В. Почивалов, В.В. Афанасьева / Гидростатическое взвешивание как метод исследования процесса набухания аморфно кристаллических полимеров // Журнал прикл. химии. Т.72, №6. с. 1007.



## ИОНПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК И ИМИДАЗОЛЬНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

*Раменская Л.М.<sup>1</sup>, Агеева Т.А.<sup>2</sup>, Краева О.В.<sup>1</sup>, Гришина Е.П.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии растворов РАН, Россия, г. Иваново, Академическая, 1

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: LMR@isc-ras.ru

Электропроводящие полимерные материалы представляют собой композиции на основе различных полимеров и проводящих наполнителей. Модификация полимеров ионными жидкостями (ILs), которые состоят практически из свободных носителей заряда – объемных органических катионов и неорганических или органических анионов, позволяет получать материалы с ионной проводимостью.

Для получения простым и доступным способом ионопроводящего полимера изучали сорбцию ионных жидкостей пленками из синтетических и природных полимеров. В качестве ионных жидкостей были выбраны соли 1-бутил-3-метилимидазолия хлорида  $[bmim]^+[Cl]^-$ , трифторацетата  $[bmim]^+[CF_3CO_2]^-$  и бистрифторметилсульфанилимида  $[bmim]^+[(CF_3SO_2)N]^-$ . В качестве полимеров использовали образцы коммерческих пленок бытового и производственного назначения из полипропилена (PP), полиэтилентерефталата (PETF, лавсан), политетрафторэтилена (PTFE, тефлон) толщиной 355 мкм и 10 мкм (фум лент), поливинилхлорида (PVC) и гидратцеллюлозы (НС, целлофан). После пропитки (модуль ванны ~ 500, 25°C) ILs с поверхности пленок удаляли этиловым спиртом, ILs внутри пленок контролировали методами гравиметрии, кондуктометрии, ИР-спектроскопии и оптической микроскопии. Определяли максимальную степень ( $\alpha_\infty$ ) и константу скорости (К) набухания. Измеряли значения удельного объемного сопротивления ( $\rho$ , Ом) пленок при постоянном напряжении ( $u$ , V) 0.04, 0.1 или 0.5 (в зависимости от природы полимера) в диапазоне частот переменного тока ( $f$ ) от 25 Гц до 1 МГц (25° С), рассчитывали значения удельной объемной электропроводности пленок ( $\chi=1/\rho$ , См·м<sup>-1</sup>) до ( $\chi_0$ ) и после ( $\chi_\infty$ ) обработки.

Установлено, что пленки из PP, PETF и PTFE не набухают в исследуемых ILs, при этом микроколичества ILs могут диффундировать, очевидно, в аморфную фазу и/или дефекты кристаллической фазы полимера. Ионная жидкость заполняет поры фум ленты и удерживается механически. Наблюдается ограниченное набухание НС пленок и отрицательное набухание PVC, вызванное десорбцией примесей. Сорбция ILs пленками из НС обусловлена образованием водородных связей между анионом ILs и протонами гидроксильных групп целлюлозы, зависит от природы аниона  $[Cl]^- > [CF_3CO_2]^- > [(CF_3SO_2)N]^-$  и уменьшается с увеличением температуры. Значение электропроводности пленок из НС после обработки в  $[bmim]^+[Cl]^-$  увеличивается на несколько порядков и приближается к электропроводности, характерной для твердых полимерных электролитов. Таким образом, пленки НС могут служить носителями ионопроводящих наполнителей – галоидных солей 1-бутил-3-метилимидазолия.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Новые подходы к повышению коррозионной и радиационной стойкости материалов, радиозокологической безопасности».

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ И ДЕНСИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АМОРФИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

Рожкова О.В. \*, Голованов Р.Ю. \*, Завадский А.Е. \*\*, Почивалов К.В. \*,  
Мизеровский Л.Н. \*

\* Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН, Россия,  
г. Иваново, ул. Академическая, 1, [pkv@isc-ras.ru](mailto:pkv@isc-ras.ru)

\*\* ГОУ ВПО "Ивановский государственный химико-технологический университет",  
Россия, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7

Методами рентгенографического анализа (дифрактометры Bruker Smart 1000 и ДРОН-3) и гидростатического взвешивания в инертной жидкости исследован процесс аморфизации полиэтилена низкой плотности (ПЭНП, марки 15803-02) при 20 – 130 °С.

На основе рентгенографических данных рассчитаны температурные зависимости степени кристалличности ( $\alpha$ ) полимера и плотности его кристаллических областей при 20 – 115 °С, а на основе денсиметрических измерений – плотности ( $\rho$ ) в твердом (20 – 115 °С) и жидком ( $T > 115$  °С) состоянии.

Плотности аморфных областей ( $\rho_a$ ) в твердом полимере рассчитывали из известного соотношения: 
$$\rho_a = \rho * \frac{\rho_k(1 - \alpha)}{\rho_k - \alpha\rho}$$

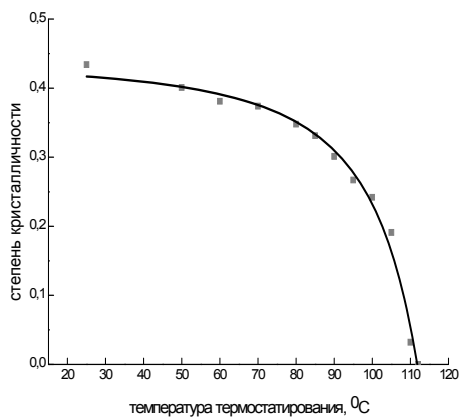


Рис.1. Кривая плавления ПЭНП

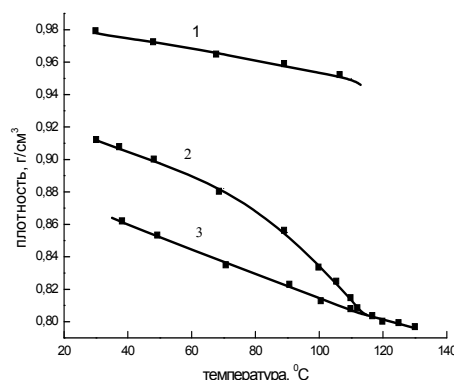


Рис.2. Температурная зависимость средней плотности (2) и плотностей кристаллических (1) и аморфных (3) областей от температуры

Из экспериментальных данных, приведенных на рис. 1, 2, следует:

- аморфизация ПЭНП протекает в широком интервале температур, что согласуется с точкой зрения [1] относительно термомеханической природы этого процесса;
- температурные зависимости плотности расплава ПЭНП и аморфных областей твердого полимера не совпадают, указывая на различие в плотности упаковки в них кинетических сегментов макромолекул;
- наличие температурных зависимостей  $\rho_a$  и  $\rho_k$  для твердого ПЭНП позволяет оценивать степень его кристалличности из экспериментальных значений плотности образца.

1. Л.Н. Мизеровский, К.В. Почивалов, В.В. Афанасьева//Высокомолек. соед., 2010 (в печати).

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОЛНОЙ АМОРФИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ МЕТОДОМ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ВЗВЕШИВАНИЯ

*Рожкова О.В., Голованов Р.Ю., Вялова А.Н., Мизеровский Л.Н., Почивалов К.В.*

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,  
Россия, г. Иваново, [pkv@isc-ras.ru](mailto:pkv@isc-ras.ru).

Из анализа литературы следует, что существующие сегодня методы (дилатометрии, градиентной колонки, дифференциальной сканирующей калориметрии и др.) оценки температуры плавления полимеров, которую следует называть температурой полной аморфизации ( $T_{am}$ ), имеют ряд существенных недостатков, приводящих к тому, что определяемая величина является функцией условий (уровня напряжений, действующих на образец, скорости его нагревания и т.п.), реализующихся в том или ином методе, и зависит (в случае рентгеноструктурного анализа) от квалификации исследователя при интерпретации данных для малоизученных полимеров.

Разработанный нами, лишенный указанных недостатков метод, основан на гидростатическом взвешивании полимерного образца в виде диска диаметром 20 и толщиной 3 мм в инертной по отношению к полимеру жидкости при различных температурах.

В докладе приводится схема установки, обсуждаются тонкости методики проведения эксперимента и ее возможности в плане изучения кинетики процесса аморфизации-кристаллизации полимера. Анализируются полученные экспериментальные данные для полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), рассматривается методика расчета  $T_{am}$  с помощью пакета Mathcad. Сопоставляются значения  $T_{am}$ , полученные данным методом и методом ДСК при различных скоростях нагрева образца.

## САМООРГАНИЗАЦИЯ КОРОТКОЦЕПНЫХ СУЛЬФОПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ИОНОМЕРОВ В МАЛОПОЛЯРНЫХ СРЕДАХ

*Мельников А.Б.<sup>1</sup>, Антонов Е.А.<sup>1</sup>, Рыжиков М.Н.<sup>1</sup>, Торок Д.<sup>2</sup>, Лебедев В.Т.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Research Institute for Solid State Physics and Optics, Budapest, Hungary

<sup>3</sup>Учреждение Российской академии наук Петербургский институт ядерной физики  
им. Б.П. Константинова РАН, Гатчина, Россия

[mab@pobox.spbu.ru](mailto:mab@pobox.spbu.ru)

Методами динамического рассеяния света, изотермической диффузии, вискозиметрии и малоуглового нейтронного рассеяния исследованы иономеры с  $\text{LiSO}_3$  группами в различных растворителях. Молекулярная масса иономеров 11600 и 5200 ( $M_w/M_n=1.04$ ). Содержание ионогенных групп 5.2 мол. %.

В области разбавленных растворов ( $c[\eta]<1$ ) обнаружена двухуровневая организация иономеров. Первый уровень: образование агрегатов, содержащих две молекулы. Второй уровень: образование кластеров, в которых агрегаты соединены через проходные цепи в сетчатые структуры, обладающие ближним порядком подобным упаковке атомов в простой кубической решётке.

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ХЛОРИДА ХОЛЕСТЕРИНА

Сырбу С.А.<sup>1</sup>, Кузьмина Л.Г.<sup>2</sup>, Чураков А.В.<sup>2</sup>, Сырбу А.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный университет, Россия, 153025, г. Иваново, ул. Ермака, 39.

E-mail: [syrbue@yandex.ru](mailto:syrbue@yandex.ru)

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31.

<sup>3</sup>Ивановский институт государственной противопожарной службы МЧС РФ, Россия, 153040, г. Иваново, пр. Строителей, 33

С использованием дифрактометра SMART CCD с координатным детектором проведено рентгеноструктурное исследование хлорида холестерина, имеющего формулу CC(C)CCCC12CCC3=C(C)CC4=C1C=CC(=C34)C2Cl. Две проекции молекулярной структуры показаны на рис. 1

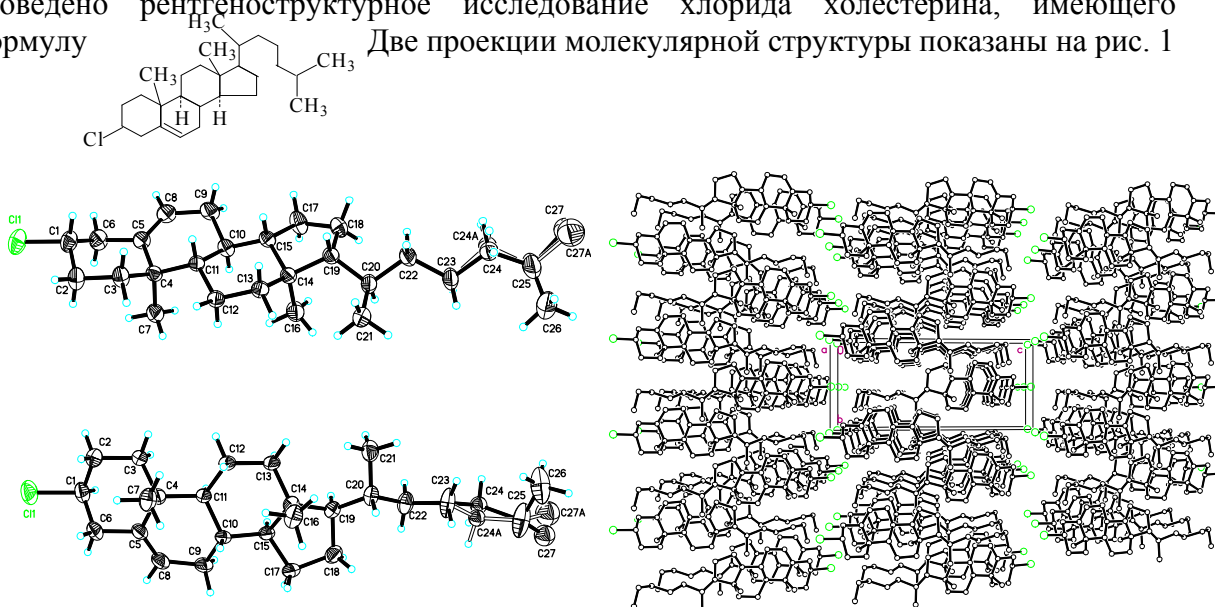


Рис. 1. Строение молекулы хлорида холестерина в двух проекциях. Эллипсоиды тепловых колебаний показаны на уровне вероятности 50%.

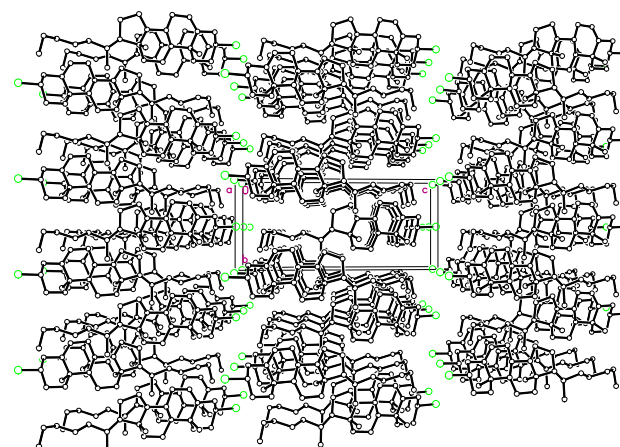


Рис. 2. Кристаллическая упаковка хлорида холестерина.

Из рис. 1 видно, что в молекуле алифатическая цепь разупорядочена по ряду положений: во-первых, метиленовый фрагмент  $C(24)H_2$  занимает два положения, каждое с половинной заселенностью; во-вторых, концевой метильный фрагмент  $C(27)H_3$  распределен по двум близко расположенным позициям, почти с одинаковой заселенностью. Наличие указанной неупорядоченности алифатической цепи означает, что в кристаллической упаковке она находится в рыхлом окружении. Такой вид упаковки молекул типичен для жидкокристаллических соединений и для многих из них эта особенность обуславливает появление мезофазы при плавлении кристалла. Однако хлорид холестерина не образует мезоморфного состояния при плавлении кристалла. Он является монотропным жидким кристаллом, т.е. образует холестерическую фазу при резком охлаждении препарата ниже температуры плавления. Заметим, что кристаллическая упаковка данного соединения слишком сложна (рис. 2). Это затрудняет предсказание возможного типа мезоморфизма хлорида холестерина по структуроформирующим элементам.

Авторы выражают признательность РНП (№ 2.1.1/3207) и РФФИ (№ 10-03-00086а) за финансирование данной работы.

## РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХОЛЕСТЕРИНОВОГО ЭФИРА П-ХЛОРБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Сырбу С.А.<sup>1</sup>, Кузьмина Л.Г.<sup>2</sup>, Чураков А.В.<sup>2</sup>, Лермонтова Э.Х.<sup>2</sup>, Сырбу А.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный университет, Россия, 153025, г. Иваново, ул. Ермака, 39.

E-mail: [syrbue@yandex.ru](mailto:syrbue@yandex.ru)

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31.

<sup>3</sup>Ивановский институт государственной противопожарной службы МЧС РФ, Россия, 153040, г. Иваново, пр. Строителей, 33

С использованием дифрактометра SMART CCD с координатным детектором проведено рентгеноструктурное исследование холестеринового эфира п-хлорбензойной кислоты. В ходе исследований было установлено, что кристаллическая ячейка содержит четыре формульных единицы. Строение кристаллографически независимых молекул показано на рис. 1.

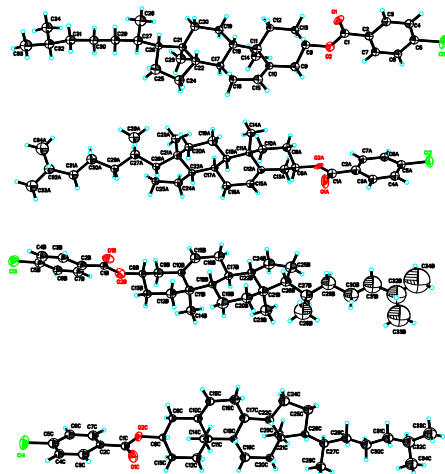


Рис. 1 Строение кристаллографически независимых молекул холестеринового эфира п-хлорбензойной кислоты.

Алифатические цепи молекул, в особенности третьей, характеризуются более высокими амплитудами тепловых колебаний. Это является свидетельством того, что в кристалле алифатические фрагменты находятся в рыхлом окружении. Такой вид кристаллической упаковки типичен для соединений, образующих при плавлении мезофазу. Холестериновый эфир п-хлорбензойной кислоты обладает энантиотропной холестерической фазой в диапазоне температур 165.0<sup>0</sup>С– 199.5<sup>0</sup>С, тогда как его структурный аналог – хлорид холестерина монотропен и плавится при температуре 97.0<sup>0</sup>С. Объяснить обнаруженный факт можно π-стэкинг-взаимодействиями между ароматическими системами исследуемых молекул.

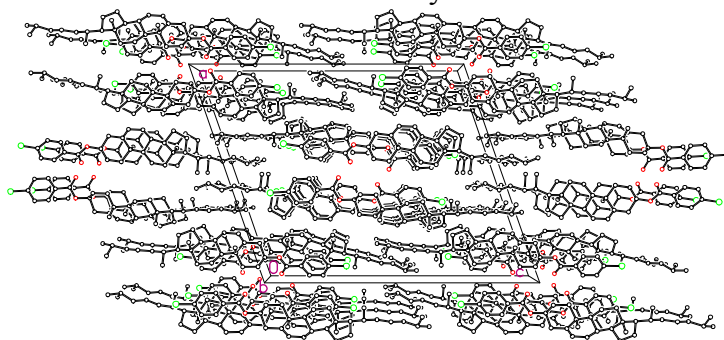


Рис. 2. Кристаллическая упаковка холестеринового эфира п-хлорбензойной кислоты.

В кристаллической упаковке (рис. 2) области полициклических систем и концевых алифатических фрагментов разделены. Упаковка последних очень рыхлая. Авторы выражают признательность РНП (№ 2.1.1/3207) и РФФИ (№ 10-03-00086а) за финансирование данной работы.

## СТРУКТУРА ПЛАВАЮЩИХ СЛОЕВ БЕГЕНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Фокин Д.С.<sup>1</sup>, Валькова Л.А.<sup>1</sup>, Глибин А.С.<sup>1</sup>, Койфман О.И.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия  
dsfokin@mail.ru

Пленки Ленгмюра-Блоджетт жирных кислот применяются, в частности, в качестве матриц для создания кислотно-основных и люминесцентных индикаторов, химических сенсоров, биосенсоров, оптических сенсоров с иммобилизованными люминофорами [1]. Перенос плавающих слоев жирных кислот на подложку обычно осуществляют из плотного монослоя при поверхностном давлении 20 – 30 мН/м.

Цель данной работы – исследование влияния исходной поверхностной концентрации ( $N_0$ ) и скорости сжатия на структуру формируемых монослоев бегеновой кислоты. Структура слоев определялась с помощью метода количественного анализа изотерм сжатия (с использованием  $\pi$ A– $\pi$ -графиков) [2].

Слои бегеновой кислоты формировали на установке “NT-MDT” (Зеленоград, Россия) из растворов в хлороформе ( $C = 0.6$  моль/л) и дихлорметане ( $C = 1.2$  моль/л) при исходных степенях покрытия поверхности  $c=4.7, 12.6$  и  $28\%$  ( $N_0 = 0.44, 1.2, 2.6$  мкмоль/м<sup>2</sup>). Время выдержки до начала сжатия слоя составляло 15 мин, скорость сжатия –  $4.8$  и  $11.2$  см<sup>2</sup>/мин.

Показано, что бегеновая кислота формирует два типа стабильных монослоевых состояния с различными площадями, приходящимися на молекулу в наноагрегатах и агрегационными числами: разреженные ( $A_{mol}=0.5 - 1$  нм<sup>2</sup>,  $n=30 - 40$ ) и «классические» конденсированные ( $A_{mol}=0.25$  нм<sup>2</sup>,  $n=2$ ). Разреженные монослоевые состояния формируются при низких значениях поверхностного давления ( $\pi$  от 0 до 2 – 6 мН/м). В этих состояниях гидрофильные части молекул на поверхности воды располагаются на расстояниях от 0.7 до 1 нм друг от друга. Конденсированные монослоевые состояния (с плотной упаковкой в наноагрегатах) формируются только при среднем значении начальной степени покрытия ( $c=12.6\%$ ) и более высоких давлениях (8 – 15 мН/м). При средних ( $>8$  мН/м для  $c=4.7$  и  $28\%$ ) и высоких ( $>20$  мН/м для  $c=12.6\%$ ) значениях давления, площадь, приходящаяся на молекулу, становится меньше, чем модельная для плотного конденсированного монослоя, что говорит о нарушении первоначально сформированного монослоя.

Изучено изменение структуры монослоев в циклах компрессия–декомпрессия (при  $c=12.6\%$  и скорости сжатия  $11.2$  см<sup>2</sup>/мин). Показано, что при повторном сжатии  $A_{mol}$  в разреженных монослоях уменьшается с  $0.7$  до  $0.5$  нм<sup>2</sup>, а агрегационное число увеличивается с 120 до 230. Конденсированные слои начинают формироваться при более низких давлениях (7 и 4.5 мН/м при первом и втором сжатии, соответственно). Агрегационное число увеличивается ( $n=2$  и 5), а  $A_{mol}$  не изменяется.

Показано, что увеличение скорости сжатия слоя с  $4.8$  до  $11.2$  см<sup>2</sup>/мин приводит к росту агрегационного числа (при  $c=12.6\%$   $n=30$  и 120, соответственно) без изменения площади приходящейся на молекулу в агрегате.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (08-08-00644а)

1. С.Н. Штыков, А.В. Калач, К.Е. Панкин, Т.Ю. Русанова, В.Ф. Селеменев. *Журн. аналит. химии.*, 2007, **5**, 544–548
2. Л.А. Валькова, А.С. Глибин, L Valli. *Коллоидный журнал*, 2008, **70**, 11–16

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЖЕЛЕЗО(III)СОДЕРЖАЩИХ АСИММЕТРИЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ

*Червонова У.В.<sup>1</sup>, Груздев М.С.<sup>1</sup>, Колкер А.М.<sup>1</sup>, Домрачева Н.Е.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Учреждение РАН Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Учреждение РАН Казанский физико-технический институт КНЦ РАН,  
Казань, Россия, [uch@isc-ras.ru](mailto:uch@isc-ras.ru)

Данная работа посвящена синтезу железо(III)содержащих комплексов на основе азометина, производного 4,4'-додецилоксибензоилоксибензоил-4-салицилиден-*N*'-этил-*N*-этилендиамина, с противоионами NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(**I**), PF<sub>6</sub><sup>-</sup>(**II**), Cl<sup>-</sup>(**III**), BF<sub>4</sub><sup>-</sup>(**IV**), схема 1.

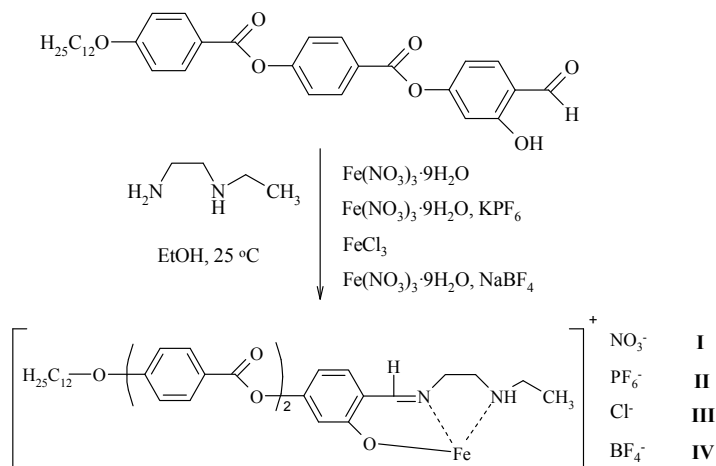


Схема 1. Синтез исследуемых соединений

С помощью методов ИК, ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа установлена структура полученных соединений. Исходя из анализа ИК спектров, можно сделать вывод о наличии основания Шиффа, образованного *N*-этилэтилендиамином, сильная полоса поглощения 1639 см<sup>-1</sup>, характерная для связи HC=N. Полосы поглощения противоионов в ИК спектрах: 1383 см<sup>-1</sup> нитрат (**I**), 844, 556 см<sup>-1</sup> гексафторфосфат (**II**), 543, 215 см<sup>-1</sup> хлорид (**III**) и 1032, 534, 522 см<sup>-1</sup> тетрафторборат (**IV**). В дальнейшем диапазоне ИК спектра хорошо регистрируется наличие координированного иона железа: 511 см<sup>-1</sup> – валентные колебания связи Fe-N, 471 см<sup>-1</sup> – колебания иона Fe, 420 см<sup>-1</sup> – валентные колебания связи Fe-O, 323 и 279 см<sup>-1</sup> – колебания связи M-анион. Данные масс-спектрометрии (MALDI-ToF-MS) в сочетании с данными элементного анализа позволяют сделать заключение о том, что реакция комплексообразования солей железа с ассиметричным тридентантным лигандом приводит к получению соединений состава 1:1 с октаэдрической упаковкой железа в комплексе.

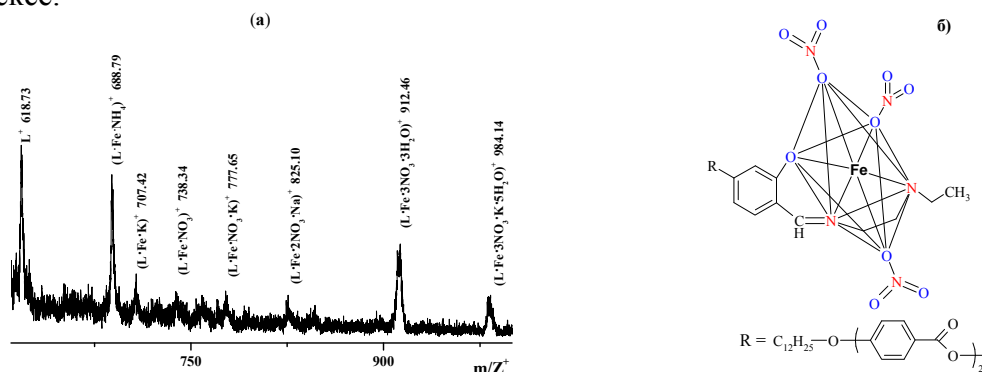


Рис. 1. MALDI-TOF спектр соединения (**I**) а); структура соединения (**I**) б)

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ МК-1625.2009.3.

Авторы благодарны д.х.н., внс ИОНХ РАН Горбуновой Ю.Г. за проведение MALDI-ToF-MS эксперимента.

**ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗО(III)СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ  
НА ОСНОВЕ АЗОМЕТИНА, ПРОИЗВОДНОГО  
4,4'-ДОДЕЦИЛОКСИБЕНЗОИЛОКСИБЕНЗОИЛ-4-ОКСИ-2-  
ГИДРОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДА**

*Червонова У.В.<sup>1</sup>, Колкер А.М.<sup>1</sup>, Груздев М.С.<sup>1</sup>, Домрачева Н.Е.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Учреждение РАН Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Учреждение РАН Казанский физико-технический институт КНЦ РАН,  
Казань, Россия, [uch@isc-ras.ru](mailto:uch@isc-ras.ru)

Получен ряд железо(III)содержащих комплексов на основе ранее синтезированного азометина, производного 4,4'-додецилоксибензоилоксибензоил-4-салицилиден-N'-этил-N-этилендиамина (рис.1), и изучено их фазовое поведение. Чистота и структура комплексов установлены с помощью методов тонкослойной хроматографии, инфракрасной спектроскопии, ядерного магнитного резонанса, масс-спектрометрии, элементного анализа.

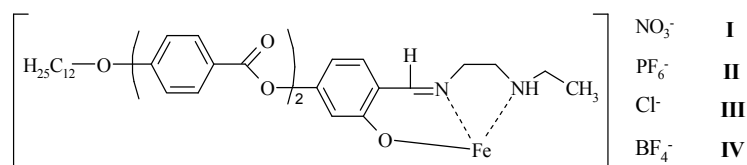


Рис. 1. Структура целевых соединений

По данным дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 2) все четыре целевых соединения проявляют несколько эндотермических фазовых переходов в циклах нагрева. Значения температур и энтальпий фазовых переходов приведены в табл. 1. Учитывая, что органическая часть молекулы комплекса остается во всех

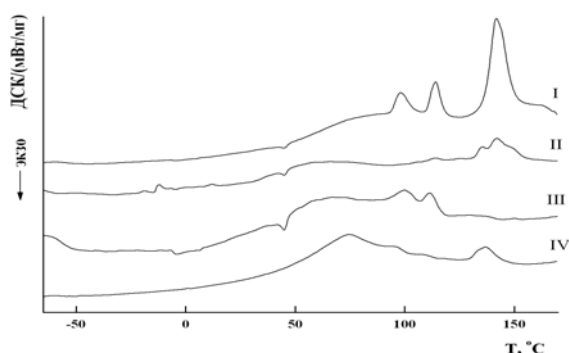


Рис. 2. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии комплексов (I-IV) в циклах нагрева

случаях неизменной, а меняется только анион, можно предположить, что преимущественный вклад в фазовое поведение соединений вносит природа противоиона в координационной сфере комплекса. Для нитратного комплекса (I), предшественника последующих соединений (II, IV), найдено, что т. пл. 141.75 °С и экзотермическое разрушение около 180 °С. В случае хлоридного комплекса плавление не наблюдается, а происходит экзотермическое разрушение комплекса около 200 °С (рис. 2). Для комплексов с противоионами PF<sub>6</sub><sup>-</sup> и BF<sub>4</sub><sup>-</sup> наблюдается совместное плавление ассоциата, образованного водородной связью между фтором и протоном от фрагмента N-этилендиамина, и самого комплекса. Наличие двух фазовых переходов в области 98-114 °С можно объяснить переходом кристалл-кристалл или кристалл-мезофаза.

Соединение	T <sub>ф</sub> , °С	ΔH, Дж/г	T <sub>ф1</sub> , °С	ΔH <sub>1</sub> , Дж/г	T <sub>ф2</sub> , °С	ΔH <sub>2</sub> , Дж/г	T <sub>пл</sub> , °С	ΔH <sub>пл</sub> , Дж/г
C <sub>37</sub> H <sub>48</sub> N <sub>5</sub> O <sub>15</sub> Fe•5H <sub>2</sub> O	-	-	98.11	3.29	114.11	3.92	141.75	19.04
C <sub>37</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> FeP <sub>2</sub> F <sub>12</sub> •2H <sub>2</sub> O	-	-	114.03	0.55	135.47	*	142.05	5.39*
C <sub>37</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> FeCl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O	-	-	99.67	0.61	111.34	0.59	-	-
C <sub>37</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> FeB <sub>2</sub> F <sub>8</sub> •9H <sub>2</sub> O	74.66	*	94.13	67.13*	106.54	*	136.72	3.34

Примечание: \* - общая площадь пика под кривой

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ МК-1625.2009.3.



## ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПРОЦЕСС САМОСБОРКИ МЕЗОГЕННОГО КОМПЛЕКСА ИЗ АЛКИЛОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

Носикова Л.А.<sup>1</sup>, Кудряшова З.А.<sup>1</sup>, Шаронова Е.И.<sup>1</sup>, Кузьмина Л.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московская государственная академия тонкой химической технологии им.

М.В.Ломоносова, Россия, Москва пр. Вернадского, 86

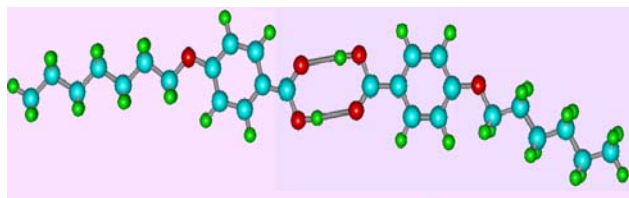
<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии РАН, Россия,

Москва Ленинский пр.31

E-mail: [zoy1940018@mail.ru](mailto:zoy1940018@mail.ru)

В настоящее время наиболее перспективным является создание жидкокристаллических (ЖК) материалов с заданными свойствами, на основе новых Н-связанных супрамолекул. Такие ЖК-комплексы крайне чувствительны к внешним воздействиям, так как получены с помощью малоэнергетических и лабильных специфических взаимодействий. Достаточно распространены два метода синтеза таких ЖК-комплексов: кристаллизация из расплава исходных соединений или из раствора. Кооперативный эффект слабых взаимодействий определяет образование зародышей кристаллов в растворе или расплаве, рост и стабилизацию кристаллов. Межмолекулярные взаимодействия являются фундаментальной основой образования или стабилизации. Полярность растворителя влияет на возможность таких взаимодействий, а следовательно структуру кристаллов и на надмолекулярную структуру мезофазы.

В работе представлены результаты исследования, проведенного методами термического (ДТА, ППМ) и рентгеноструктурного анализа системы *n*-гептилоксибензойная кислота (I) с *n*-гексилоксибензойной кислотой (II) [1]. Получена полная фазовая диаграмма этой системы. Термический анализ показал, что в системах образуется непрерывный нематический раствор. Установлено, что нематический раствор, содержащий 65,5% мол. (I) образуется по эвтектической реакции при взаимодействии твердого и смектического растворов при температуре 95,9 °С.



Наиболее значимым представляется факт образование супрамолекулярного комплекса при соотношении компонентов 1:1. Так как полученный комплекс менее симметричный, чем исходные кислоты,

то кристаллизовать его достаточно проблематично. В работе использовали как чистые растворители: эфир, ацетонитрил, этанол, гексан, так и смеси на их основе. Для подтверждения индивидуальности полученного комплекса I – II было проведено комплексное исследование методами рентгенофазового [1] и рентгеноструктурного анализа.

Рентгеноструктурный анализ показал, что основной структурный мотив исследованных кристаллов определяется упаковкой молекул гептилоксибензойной кислоты. Комплекс кристаллизуется в триклинной сингонии, замещение части из молекул *n*-гептилоксибензойной кислоты на более короткие молекулы *n*-гексилоксибензойной кислоты могут лишь создавать дополнительную дефектность кристалла сокристаллизата вследствие появления «пустых» областей.

1. Носикова Л.А., Кудряшова З.А. и др.//Журн.физ.химии. 2007, Т.81 № 8. С.1432-1436.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КАРБИНОИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Шахова И.В., Беленков Е.А.*

Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия  
454001, Челябинск, ул. Братьев Кашириных 129  
belenkov@csu.ru

Экспериментально синтезированные углеродные материалы, состоящие преимущественно из  $sp$  гибридизированных атомов - так называемые карбиноиды - не являются карбином в чистом виде из-за наличия в них атомов примесей и атомов углерода в состояниях гибридизации, отличных от  $sp$ . Предложенные структурные модели недостаточно корректно описывают реальную структуру таких материалов. Возможно, это связано с тем, что карбиноиды наноструктурированы – состоят из фрагментов, имеющих каркасную структуру. Каково строение каркасных наноструктур из карбиновых цепочек остается не ясным, поэтому в данной работе были проведены модельные исследования молекулярных карбиноидных наноструктур.

Расчет геометрически оптимизированной структуры карбиноидных слоев, карбинофуллеренов и карбиноидных нанотрубок был выполнен методом молекулярной механики ММ+, энергетические характеристики вычисляли полуэмпирическим квантово-механическим методом PM3.

Установлено, что на основе сшивки карбиновых цепочек  $sp^2$  атомами возможно образование слоевых структур, сворачивание которых может привести к формированию карбиноидных нанотрубок (рис. 1, а). Карбиноидные слои могут быть двух основных разновидностей: слои, в которых  $sp^2$  гибридизированные атомы образуют гексагоны и слои, где  $sp^2$  атомы не образуют гексагонов. Причем каждая из слоевых разновидностей может иметь как периодически упорядоченную, так и не упорядоченную структуру. Возможно также существование карбиноидных слоев со смешанной структурой. Карбиноидные нанотрубки могут быть различной хиральности. Также нанотрубки могут иметь различный диаметр в зависимости от ширины сворачиваемого карбиноидного слоя или от количества карбиновых цепочек в поперечном сечении нанотрубки. Анализ возможности формирования карбиноидных нанотрубок был выполнен в результате сопоставления полной энергии связей элементарных ячеек карбиноидных слоев и карбиноидных нанотрубок, полученных из этих слоев. Установлено, что энергия трубок, в состав которых входит 6 и меньше карбиновых цепочек, больше, чем энергия соответствующего развёрнутого листа. В этом случае развёрнутый лист энергетически более выгоден, чем карбиновая нанотрубка. Начиная с трубок, в поперечном сечении которых содержится 7 и более карбиновых цепочек, более энергетически выгодными становятся свёрнутые трубки, по сравнению с карбиноидными слоями. Также установлена возможность существования многослойных карбиноидных нанотрубок и карбинофуллеренов (рис. 1, б).

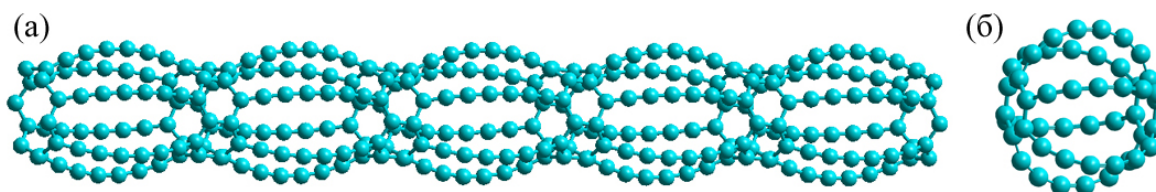


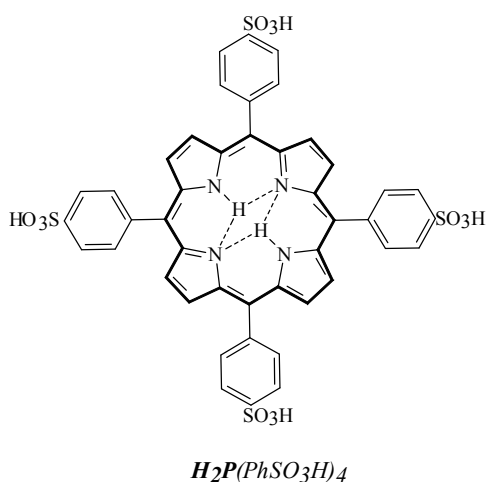
Рис. 1. Карбиноидная нанотрубка, образованная кольцевой сшивкой  $sp^2$  атомами 6 карбиновых цепочек (а) и карбинофуллерен, состоящий из шести карбиновых цепочек, сшитых двумя гексагонами (б).

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРИНЦИПЫ САМОСБОРКИ  
ПОРФИРИНОВЫХ НАНОТРУБОК НА ОСНОВЕ  
5,10,15,20-ТЕТРАКИС(4-СУЛЬФОФЕНИЛ)ПОРФИНА**

Шейнин В.Б.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

[vbs@isc-ras.ru](mailto:vbs@isc-ras.ru)



Порфириновая платформа  $H_2P$  является рН-зависимым анион-молекулярным рецептором-хромофором. При протонировании двух иминных атомов азота, расположенных в координационной полости плоской  $H_2P$ , она переходит в конформацию упругого 1,3-альтетрната  $H_4P^{++}$ , который способен связывать анион-молекулярный субстрат  $B$  в однородные  $(B)_2 \cdot H_4P^{++}$  и смешанные комплексы  $(B)(B') \cdot H_4P^{++}$ . Механизм нековалентного связывания анионов и полярных молекул-АВС рецептором  $H_4P^{++}$  включает три составляющие: 1- кулоновское взаимодействие, с двойным положительным зарядом, распределенным в

тороидальном ароматическом контуре сопряжения  $H_4P^{++}$ ; 2 - водородное связывание, с двумя парами сходящихся NH-групп ДВС; 3- геометрическую предорганизацию 1,3-альтерната, в котором с противоположных сторон от исходной плоскости порфириновой платформы формируются два сайта, каждый из которых способен связывать одну единицу субстрата [1]. В кислом водном растворе образуется аквакомплекс цвиттериона  $(H_2O)_2 \cdot H_4P^{++}(PhSO_3^-)_4$  ( $pK_{b1}=4.85 \pm 0.03$ ;  $pK_{b2}=4.71 \pm 0.03$ , спектропотенциометрия), молекулы которого представляют собой супрамолекулярные тектоны для самособирающихся J-агрегатов  $(H_2O)_2 \cdot \{H_4P^{++}(PhSO_3^-)_4\}_n$ , организованных по типу кирпичной кладки: "голова" -  $H_4P^{++}$  к "хвосту" -  $PhSO_3^-$ . Ионная самосборка J-агрегатов происходит в результате замещения молекул воды в исходных аквакомплексах  $(H_2O)_2 \cdot H_4P^{++}(PhSO_3^-)_4$  периферийными сульфонатными группами других цвиттерионов. Замещение первой молекулы воды приводит к резкому ослаблению связи со второй и тем самым инициирует дальнейший рост цепи. Молекулы цвиттерионов располагаются под небольшим углом друг к другу. Это обстоятельство связано с геометрией водородных связей, которые стремятся развернуть молекулы на  $90^\circ$ . В зависимости от внешних условий рост цепи приводит к формированию супрамолекулярной полимерной спирали и образованию органических кристаллов в виде нанотрубок ( $l \sim$  мкм,  $d \sim 20$  нм [2]), устланных сульфогруппами.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-03-97530-р\_центр\_a и Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Химия и физико-химия супрамолекулярных систем и атомных кластеров»

1. V.B. Sheinin, E.L. Ratkova, N.G. Mamardashvili. *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2008, **12**, 1211-1219; 2. S. M. Vlaming and all. *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 2

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА И МЕТАКРИЛАТОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ, ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ КАК НАПОЛНИТЕЛЕЙ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ**

*Шиханова И.В., Краев А.С., Агафонов А.В.*

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,  
г. Иваново, ул. Академическая, д. 1. E-mail: [ivr@isc-ras.ru](mailto:ivr@isc-ras.ru)

В последние годы возрос интерес к органо-неорганическим гибридным материалам. Свойства таких материалов определяются синергетическим сочетанием свойств полимера и неорганической фазы, приводя к реализации новых характеристик, не достижимых при простом смешении компонентов. Свойства таких материалов детально не изучены, поэтому перспективы в их изучении огромны. Одним из перспективных направлений применения порошков гибридных органо-неорганических материалов является их использование в качестве наполнителей электрореологических жидкостей.

Гибридные органо-неорганические материалы представляют интерес в качестве наполнителей электрореологических жидкостей благодаря высокой поляризуемости и низкой проводимости. При этом использование в качестве органических субстратов нанокompозитов полимеров, включающих в структуре полярные группы, позволяет проследить роль релаксационных процессов в электрореологическом эффекте.

Целью данной работы являлось выявление закономерностей влияния типа полимера в составе органо-неорганических материалов на основе диоксида титана с полиэтиленгликольметакрилатом и полипропиленгликольметакрилатом на диэлектрические свойства и электрореологический эффект их суспензий в полидиметилсилоксане ПМС-20. Указанные материалы были получены методом золь-гель синтеза в среде безводного изопропанола, с использованием в качестве прекурсора изопропоксида титана (IV). Полученные гибридные материалы охарактеризованы методами ИК спектроскопии, дифракции рентгеновских лучей, электронной микроскопии и термического анализа. Экспериментальные данные, характеризующие свойства материалов и используемая методика золь-гель синтеза свидетельствуют о формировании в исследуемых системах органо-неорганических наногбридов, включающих органические полимерные субстраты, распределенные в объеме материала.

В работе использовали электровискозиметр на основе ротационного вискозиметра типа РН-1 с измерительной системой в виде плоскопараллельных пластин. Диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь суспензий определяли с помощью измерителя иммитанса Е7-20 на частотах 25 Гц – 1 МГц.

Электрореологические характеристики и диэлектрические свойства суспензий порошков гибридных материалов измерены в силиконовом масле ПМС-20 с содержанием дисперсной фазы 30 %. Изучены сдвиговые характеристики и напряжения при растяжении и сжатии дисперсий полученных порошков при различной напряженности электрического поля и различных параметрах нагружения системы. Исходя из полученных данных установлено, что органо-неорганический материал на основе диоксида титана с полипропиленгликольметакрилатом развивает существенно больший электрореологический эффект, чем при введении полиэтиленгликольметакрилата.

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРА, ДОПИРОВАННОГО РАСТВОРАМИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ В *N,N*-ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ, НА ПРОВОДИМОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ГЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

*Шмуклер Л.Э.<sup>1</sup>, Нгуен Ван Тхык<sup>2</sup>, Сафонова Л.П.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
[les@isc-ras.ru](mailto:les@isc-ras.ru)

Полимерные протонные электролиты являются сложными для понимания протекающих в них процессов, поскольку ввиду отсутствия жесткого остова полимерные цепи могут менять свою конфигурацию в процессе ионного транспорта. Изучение протон-проводящих полимерных электролитов стимулировано возможностью их практического использования в топливных элементах и газовых химических сенсорах. И здесь на первое место выходит способность этих соединений сохранять высокие транспортные характеристики в широком интервале колебаний влажности и температуры окружающей среды. Цель настоящей работы – исследование проводимости и термической стабильности функциональных гелевых электролитов на основе полиметилметакрилата, допированного растворами серной кислоты в *N,N*-диметилформамиде в зависимости от концентрации кислоты, полимера и воды в системе, а также от молекулярной массы полиметилметакрилата.

Полученные годографы импеданса соответствуют эквивалентной схеме, состоящей из объемного сопротивления электролита, последовательно соединенного с емкостью двойного слоя. Скругление спектра при увеличении содержания кислоты в системе, вероятно, обусловлено либо неоднородностями на границе электрод/электролит, либо вкладом в проводимость не основных носителей заряда. Проводимость гелевых электролитов с ростом концентрации кислоты имеет экстремальный характер. Обнаружено, что электропроводность полимерных гелей выше электропроводности растворов кислоты в ДМФА, которые использовались при синтезе гелей. Увеличение концентрации ПММА в геле с 9 до 20 мас. % уменьшает величину удельной электропроводности. Выявлено, что удельная электропроводность геля на основе полиметилметакрилата с  $M_w = 330\ 000$  значительно превышает проводимость электролита, приготовленного с ПММА с  $M_w = 120\ 000$ . Следует отметить, что процесс поглощения воды гелевым электролитом идет много медленней, чем раствором, и гель остается стабильным при содержании  $H_2O$  до  $\sim 7$  мас. %. Кроме того, при обогащении образцов водой наблюдается рост электропроводности.

Согласно результатам ТГА, исходный полимер имеет две ступени термической деструкции. Отличие в термическом поведении гелевого электролита состава 8.99 мас. % ПММА – [0.1M  $H_2SO_4$  – ДМФА] от исходного ПММА заключается в том, что первоначальной деструкции полимера не происходит, поскольку взаимодействие между боковыми фрагментами полимера мало. Увеличение содержания полимера в геле изменяет термическое поведение полученных образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00288a)

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 09-0312219 офи\_м.

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИСПЕРСИЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В МИРИСТАТЕ ХОЛЕСТЕРОЛА

*Якемсева М.В., Усольцева Н.В., Жарникова Н.В.*

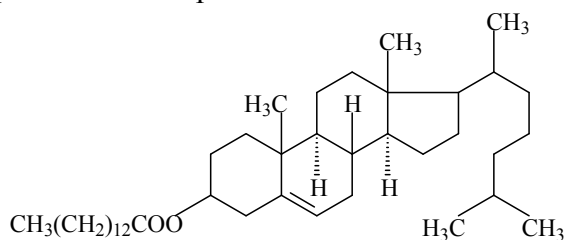
НИИ Наноматериалов Ивановского государственного университета,  
Иваново, Россия, m\_yakemseva@yahoo.com

Для модернизации большинства дисплейных технологий нам необходимы материалы, которые способны обеспечивать высокие характеристики по разрешению, быстродействию, чувствительности, контрасту, а также выдерживать большие механические нагрузки, интенсивное световое облучение и существенный перепад температур.

Мы полагали, что холестерические жидкие кристаллы, структурированные углеродными нанотрубками, позволят добиться желаемых характеристик.

Сосредоточение внимания на вязкости обусловлено как практической важностью этого свойства, определяющего быстродействие жидкокристаллических устройств, так и научными данными, получающимися при исследовании течений и переориентации жидких кристаллов.

В качестве объекта исследования был выбран представитель ряда сложных эфиров холестерина — миристат холестерина:



Мезоморфизм и температуры фазовых переходов миристата холестерина и дисперсий углеродных нанотрубок в нем были изучены методами оптической поляризационной микроскопии (ОПМ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Методом ротационной вискозиметрии проведены реологические исследования мезогенного соединения как индивидуального компонента, так и с дисперсией углеродных нанотрубок в широком диапазоне концентраций (от 0,02 до 0,1%), температур (от температуры плавления до 90 °С) и скоростей сдвига (от 0,6 до 100 с<sup>-1</sup>).

Анализ температурной зависимости вязкости холестерического жидкого кристалла показал, что точки перегиба кривой  $\eta = \eta(T)$  соответствуют температурам фазовых переходов, определенным методами ОПМ и ДСК.

Установлено также, что вязкость исследуемого соединения значительно уменьшается с ростом скорости сдвига. Этот факт позволяет отнести данный материал к вязкопластичному типу и применить для описания течения модель Кэссона.

Данные, полученные для индивидуального компонента, сопоставлены с результатами изучения мезоморфизма и температурной зависимости вязкости образцов миристата холестерина, содержащих различные концентрации углеродных нанотрубок.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ ЛИПИДОВ IN VITRO

Алексеева О.В.<sup>1</sup>, Багровская Н.А.<sup>1</sup>, Ситникова О.Г.<sup>2</sup>, Назаров С.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН, Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, д. 1, E-mail: [ova@isc-ras.ru](mailto:ova@isc-ras.ru)

<sup>2</sup>ФГУ «Ивановский НИИ материнства и детства им. В.Н.Городкова Росмедтехнологий», 153045 г. Иваново, ул. Победы, д. 20

В современной медицине большое внимание уделяется исследованиям, направленным на использование уникальных свойств наноматериалов и нанообъектов для отслеживания, конструирования и изменения биологических систем человека на наномолекулярном уровне. Наночастицы фуллерена и его производные, обладающие широким спектром биологической активности, являются перспективным объектом для создания полимерных композитов, обладающих антиоксидантными свойствами.

Целью настоящей работы является исследование влияния фуллеренсодержащих нанокompозитов на свободнорадикальные процессы окисления липидов в биологических жидкостях in vitro.

Проведена модификация высокомолекулярного объекта (полистирола) наночастицами углерода C<sub>60</sub>. Концентрацию фуллерена в композите варьировали от 0,01% до 0.1% масс.

Методом спектрофотометрии и хемилюминесценции исследовано влияние исходных и фуллеренсодержащих полистирольных пленок на свободно-радикальные процессы окисления липидов в биологических жидкостях («сливная» сыворотка крови). Выявлено увеличение концентрации свободных радикалов в биологических жидкостях, содержащих модифицированные пленки полистирола с концентрацией наночастиц углерода 0,03%, что подтверждается ростом интенсивности индуцированной хемилюминесценции исследуемой сыворотки крови. Дальнейшее повышение концентрации фуллерена в композиционной пленке до 1% масс. приводило к увеличению только показателей антиокислительной активности по сравнению с контрольной «сливной» сывороткой крови, взятой (p < 0,05).

Оценка суммарной антиоксидантной активности позволила выявить увеличение концентрации малонового диальдегида при содержании фуллерена 0,03% (p < 0,01) и 1% (p < 0,05), что свидетельствует об антиоксидантном эффекте полимерного нанокompозита.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что фуллеренсодержащие пленки полистирола в зависимости от концентрации в них наночастиц C<sub>60</sub> обладают как способностью активировать, так и подавлять процессы свободно-радикального окисления сыворотки крови, т.е. проявляют про- и антиоксидантные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 10-03-00305-а

## ВЛИЯНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОРГАНИЗАЦИЮ МИКРОДОМЕНОВ ФОСФОЛИПИДНЫХ МЕМБРАН

*Алексеева О.М., Шибряева Л.С., Ким Ю.А.<sup>1</sup>, Кривандин А.В., Шаталова О.В.,  
Голощанов А.Н., Бурлакова Е.Б., Фаттахов С.Г.<sup>2</sup>*

Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля, РАН  
119334 Москва ул. Косыгина д.4;

<sup>1</sup>Институт биофизики клетки РАН, Пущино;

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова  
Казанского научного центра РАН, Казань, Россия.

[olgavek@yandex.ru](mailto:olgavek@yandex.ru)

Основной целью работы являлось выяснение возможного влияния на фосфолипидную мембрану животного происхождения регулятора роста растений мелафена (меламиновая соль бис(оксиметил)фосфиновой кислоты) в широком диапазоне концентраций ( $10^{-12}$  М -  $10^{-3}$  М).

С применением метода малоугловой рентгеновской дифракции было показано, что в мультислойных липосомах, сформированных из смеси природных фосфолипидов – яичного лецитина, не происходит уширения бислоя в мембранах, и расстояния между листками в бислое и между двумя бислоями соседних липосом не меняются. Важно отметить, что такая структура имитирует природные близкорасположенные мембраны. В клетке мультислойность весьма вероятна. При определенных физиологических состояниях органеллы достаточно близко подходят друг к другу и есть места очень близкого расположения мембран в перинуклеарном пространстве в двуслойной ядерной оболочке, в митохондриальных внешней и внутренней мембранах и т.п.

Однако, при переходе к более тонким способам тестирования состояния мембран – измерению параметров микродоменной организации бислоя индивидуального фосфолипида - димиристоилфосфатидилхолина, методом дифференциальной сканирующей калориметрии, было обнаружено: увеличение температурного интервала термоиндуцированного перехода. Увеличилась температура максимума фазового перехода, энтальпия и полуширина (т.е. уменьшилась кооперативность), что является свидетельством стабилизации бислоя в присутствии гидрофильного мелафена. Как гидрофильный мелафен может проникать в следующие слои мультислойной липосомы? Через поры, которые открываются и закрываются в зависимости от фазового состояния. Возможно, супрамолекулярные структуры мелафен - вода, обнаруженные Рыжкиной И.С. и соавт. 2008, удлиняют период раскрытого состояния пор и таким образом увеличивают температурный интервал термоиндуцированного перехода. В зависимости от характерных концентраций мелафена меняется и энергия активации термоиндуцированного перехода. Видимо, происходит структуризация примембранной воды и воды в поре.

Для более полной картины взяты, также модели белок - липидных микродоменов теней эритроцитов. В этом случае мембрана достаточно «укреплена» встроенными белками, чтобы не реагировать на воздействие мелафена.



## САМООРГАНИЗАЦИЯ В ВЫСЫХАЮЩИХ КАПЛЯХ БИОЖИДКОСТЕЙ

*Барсегян О.К., Назаров С.Б., <sup>1</sup>Усольцева Н.В., <sup>1</sup>Жарова М.А., <sup>2</sup>Холодков И.В.*  
Ивановский НИИ им. В.Н. Городкова Федерального агентства по высокотехнологичной  
медицинской помощи, Иваново, ул. Победы, 20, Россия

E-mail – [olabarsik@mail.ru](mailto:olabarsik@mail.ru)

<sup>1</sup>НИИ Наноматериалов ИвГУ, Россия, 153025, г. Иваново, ул. Ермака, 39

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет  
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7

Исследование биологических жидкостей методами, используемыми для изучения жидкокристаллического/кристаллического состояния вещества, открывает возможности в медицине, как в плане диагностики различных патологических состояний организма человека, так и в выявлении основных причин самого патологического процесса на молекулярном и надмолекулярном уровнях. Кроме того, что очень важно, возникает новая возможность контроля эффективности тех или иных методов лечения [1].

**Целью нашего исследования** явилось изучение самоорганизующихся биокристаллических образований, выделенных из цервикальной слизи, сыворотки и плазмы периферической крови у женщин в сроке гестации 39 – 40 недель беременности с различной степенью зрелости шейки матки. В доступной литературе мы не нашли работ по данному направлению.

Было проведено исследование 8 первобеременных первородящих женщин в сроке 39 – 40 недель с невыраженной акушерской и соматической патологией. В зависимости от степени зрелости шейки матки женщины были разделены на 2 группы: с «незрелой» (4) и «зрелой» шейкой матки (4).

Материалом для исследования служили биологические жидкости: периферическая венозная кровь и цервикальная слизь. Были выявлены различные формы биокристаллических образований, изучение которых осуществлялось методами оптической поляризационной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. Получены линейные размеры отдельных микроскопических биокристаллических объектов. Анализ результатов показал, что формы биокристаллических образований, выделенных из цервикальной слизи, сыворотки и плазмы периферической венозной крови, наблюдаемые в поздние сроки гестации (39 – 40 недель беременности), различаются в зависимости от степени зрелости шейки матки (рис. 1, 2).

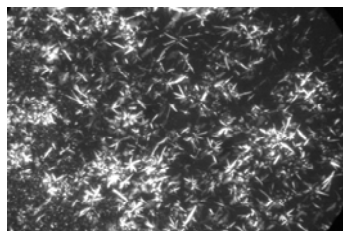


Рис. 1. Микрофотография биокристаллических образований, выделенных из нейтрофилов периферической крови женщины с незрелой шейкой матки. Поляризаторы скрещены.  $\times 250$ .

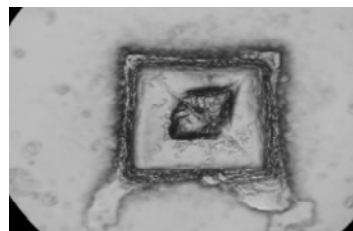


Рис. 2. Микрофотография биокристаллического образования правильной пирамидальной формы, выделенного из нейтрофилов периферической крови женщины со зрелой шейкой матки. Поляризаторы параллельны.  $\times 250$ .

## ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ УЕВЕЛЛИТА В ПРИСУТСТВИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК

Голованова О.А., Ханнанов В.Р., Высоцкий А.С.

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия

E - mail: Golovanoa2000@mail.ru

Одним из актуальных направлений исследований в области кристаллизации из растворов является изучение кристаллизации в биологических средах. Несмотря на очевидную необходимость подобных исследований, они пока еще не получили должного развития. Особенно это касается изучения образования поликристаллических осадков. Одной из солей, кристаллизующихся в живых организмах, является оксалат кальция, причем доля его участия в образовании патогенных минералов достаточна велика. Оксалаты встречаются в виде уевеллита  $\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и уедделлита  $\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Уевеллит является преобладающей фазой. Причины и механизм образования данных патогенных агрегатов в организме человека изучены недостаточно.

Зарождению и кинетики роста кристаллов оксалата кальция из водных растворов посвящено довольно много работ. Тем не менее, сведения о характере кристаллизации данного соединения в сложных по составу физиологических растворах являются актуальными и в настоящий момент. Известно, что компоненты биологической среды (мочи) оказывают существенное влияние на кристаллизацию оксалатов.

*Условия эксперимента:* При исследовании процесса кристаллизации были выбраны основные значения пересыщений  $\gamma = C_0/C_s = 5, 7, 10$  (и дополнительные 12, 15, 20, 25 для получения более полной информации) растворов оксалата кальция. Пересыщение по оксалату кальция создано за счёт химической реакции:  $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4$ . Процесс кристаллизации изучали *in vitro* в среде, приближенной к моче здорового среднестатистического человека, со следующими добавками: ионы магния и железа; фосфат-, гидрофосфат-, сульфат-ионов; глицин, глутаминовая кислота и лизин.

Методами РФА и ИК-спектроскопии установлено, что образующиеся во всех изучаемых условиях осадки представлены одноводным оксалатом кальция. Исследования химизма осаждения показали, что механизм образования оксалата кальция является сложным многоступенчатым процессом, при этом характер его протекания зависит от условий синтеза. Присутствие в растворе ионов магния, гидрофосфат-, фосфат-, сульфат-ионов, оказывает ингибирующее действие на кристаллизацию одноводного оксалата кальция. При этом тормозящий эффект добавки растет пропорционально росту концентрации ионов. Аналогичная зависимость наблюдается при добавлении лизина, глутаминовой кислоты и глицина. По нашему мнению, ингибирование аминокислотами кристаллизации происходит за счёт адсорбции органических молекул на поверхности моногидрата оксалата кальция. На следующем этапе проводилось изучение влияния концентрации аминокислот на кинетические характеристики формирования одноводного оксалата кальция.

Таким образом, в работе на основе экспериментального материала рассмотрен комплекс проблем, связанных с особенностями генезиса уевеллита в присутствии добавок.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-05-00881-а).

## ПОДХОДЫ К СОЗДАНИЮ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОНОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ ДЛЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ТЕРАПИИ ОНКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

*Гопин А.В., Николаев А.Л.*

Химический факультет Московского государственного университета  
имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
gopin@radio.chem.msu.ru

В работе рассмотрены подходы к созданию кристаллических соносенсибилизаторов для ультразвуковой терапии онкологических заболеваний. В основе этой терапии лежит эффект твердофазной соносенсибилизации, суть которого состоит в том, что при наложении акустического поля на гидрогелевую среду интенсивность тепловых и кавитационных эффектов существенно повышается, если эта среда содержит кристаллы определенных веществ – соносенсибилизаторов.

Кристаллы соносенсибилизаторов могут быть как введены системно в виде уже готовых частиц, так и синтезированы непосредственно в опухоли из нетоксичных нелекарственных прекурсоров. Возможность такого синтеза объясняется особыми условиями в опухолевой ткани (пониженное значение pH, повышенное содержание ионов кальция в межклеточной жидкости). Таки образом, используя эти отличия можно добиться избирательности образования и накопления наночастиц и их агрегатов преимущественно в опухоли. Однако скорость образования кристаллов и их количество может оказаться недостаточным для выраженного противоопухолевого эффекта. Улучшить эту ситуацию может введение уже готовых наночастиц нерастворимых кальциевых солей или кислых форм прекурсора самостоятельно или совместно с растворами прекурсора. Совместное введение может способствовать снижению доз вводимого соносенсибилизатора и его более быстрому накоплению в опухоли.

Также особые условия в опухоли могут оказывать воздействие на частицы соносенсибилизатора. Например, эти частицы могут растворяться в кислых условиях опухолевой ткани с выбросом лекарственного вещества. Примером могут быть нанокристаллы и агрегаты нанокристаллов карбоната кальция. Во-первых, они сами по себе обеспечивают сонодинамический эффект. Во-вторых, при растворении в кислых условиях опухоли могут выделять предварительно сорбированное лекарственное средство и понижать кавитационную прочность среды за счет насыщения растворенным углекислым газом, дополнительно усиливая терапевтический эффект.

В рамках данной работы были синтезированы наночастицы кальциевых солей октакарбокситалоцианинов кобальта и цинка – веществ, растворимые формы которых самостоятельно применяются в ультразвуковой терапии онкологических заболеваний. Полученные наночастицы были охарактеризованы методами электронной микроскопии и динамического лазерного светорассеяния. Противоопухолевая эффективность сочетанного действия этих наночастиц и ультразвука была проверена на лабораторных животных. Также были синтезированы субмикронные сферические частицы карбоната кальция. Они были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии.

Полученные результаты свидетельствуют об эффективности применения кристаллических соносенсибилизаторов как при самостоятельном введении, так и при введении совместно с их прекурсорами.

**ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПРОЦЕССЫ  
САМООРГАНИЗАЦИИ В ПЛОСКОМ КАПИЛЛЯРЕ  
В СМЕСЯХ ЛЕЦИТИН – ВОДА**

*Зайцев В.В., Зайцева Н. Б.<sup>1</sup>, Польский О.Г., Шакин Д.Ю.*

Московское научно производственное объединение «Радон»

119121 Москва, 7-й Ростовский пер., 2/14

<sup>1</sup>Закрытое акционерное общество им. Н.А.Семашко Москва, ул. 2-я Фрунзенская, д.9,

Целью настоящих исследований являлось установление механизма воздействия ионизирующего излучения на молекулярную биологическую систему смесей воды и лецитина, а также плазмы крови по механизму свободно радикального перекисного окисления липидов (СПОЛ) с разработкой скринингового метода его регистрации на базе эффекта самоорганизации биологической молекулярной системы в плоском капилляре.

В исследованиях использованы установки и методы: фотометрии для регистрации продукта СПОЛ - малонового диальдегида; плазмохимический метод получения полимер-мономерных покрытий плоского капилляра; источник излучения цезий-137 с активностью до 0,014 Кюри и дозой облучения до 2 мГрей в день, а также установка Gammacell -220 (Англия) с кобальтом - 60 и мощностью дозы один Грей в минуту; оригинальная поляризационная микроскопия; методики озонирования биологической молекулярной системы, а также спектральная, биофизическая и клиническая аппаратура кардиологи.

Сравнение полученных концентраций малонового диальдегида в плазме крови после облучения от 33 до 57 микромолей на литр позволили предположить возможность стохастического эффекта ионизирующего излучения. Было установлено, что для поляризационной микроскопии лучший эффект дают подложки с соотношением поляризационного и дисперсионного вкладов в энергию поверхности 1:10. Для действия на молекулярную систему плазмы крови ионизирующего излучения, молекул озона и нарушения молекулярного обмена *in vivo* и *in vitro* были установлены маркёры в виде клеточно-везикулярных текстур, что подтверждает ведущую роль механизма СПОЛ и позволяет рекомендовать предложенный метод в качестве скрининга ионизирующего излучения. Смещение точки Крафта в биофизических исследованиях подтверждает данные поляризационной микроскопии. Установленная связь регистрируемых эффектов во времени проявления текстур свидетельствует о преобладании мишеных взаимодействий альфа частиц с фосфолипидами.

**CO-CRYSTALLIZATION AS A PATHWAY TO PHARMACEUTICAL  
DESIGNER SOLIDS**

*Miroshnyk I.,<sup>1</sup> Mirza S.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Division of Pharmaceutical Technology, University of Helsinki, Helsinki, Finland

<sup>2</sup>Centre for Drug Research, University of Helsinki, Helsinki, Finland

sabir.mirza@helsinki.fi

The ability to deliver the drug to the patient in a safe, efficacious and cost-effective manner depends largely on the physicochemical properties of the active pharmaceutical ingredient (API) in the solid state. This provides a significant driving force for inventing new approaches to designing pharmaceutical solid materials with specific physicochemical

properties. In the last years, crystal engineering of APIs through co-crystallization has gained an increased interest as a means of optimizing the physical properties and/or stability of solid dosage forms [1].

Co-crystals are generally defined as crystalline complexes of two or more neutral molecular constituents, which are solids at room temperature and bound together in the crystal lattice through any type or combination of non-covalent interactions, including hydrogen bonding, van der Waals forces and  $\pi$ -stacking. The formation of pharmaceutical co-crystals involves incorporation of a given API with another pharmaceutically acceptable molecule in the crystal lattice. The resulting multi-component crystalline phase will possess a distinct physicochemical profile as compared to that of the parent API. Potentially enhanced solubility and thus bioavailability (i.e. the rate and extent of absorption) and/or physical stability of APIs via co-crystallization [2,3] are of utmost practical interest.

Co-crystallization can be performed by a variety of methods, including evaporation of a heteromeric solution, co-grinding the components, sublimation, growth from the melt, and slurry techniques. The key benefits associated with co-crystallization approach to modifying properties of pharmaceutical solids are the theoretical capability of all types of drug molecules, including weakly ionizable and non-ionizable, to form co-crystals, and the existence of numerous - potential counter-molecules - including food additives, preservatives, pharmaceutical excipients as well as other APIs - for co-crystal synthesis [4]. Another valuable advantage that co-crystal synthesis may offer for the pharmaceutical industry is an opportunity to address intellectual property (IP) issues by extending the life cycles of existing APIs.

In this presentation, the recent developments, challenges and drawbacks in the area of pharmaceutical co-crystallization will be discussed.

1. Ö. Almarsson, M.J. Zaworotko. *ChemComm.*, 2004, **17**, 1889-1896.
2. N. Blagden et al. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2007, **59**, 617-630.
3. I. Miroshnyk, Mirza S., Sandler N. *Expert opin. drug deliv.*, 2009, **6**, 333-341.
4. P. Vishweshwar, et al. *J. Pharm. Sci.*, 2006, **95**, 499-516.

## СТРУКТУРНЫЙ МЕХАНИЗМ РОСТА НЕОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ПОД ЛЕНГМЮРОВСКИМ МОНОСЛОЕМ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Бульенков Н.А.<sup>1</sup>, Желиговская Е.А.<sup>1</sup>, Клечковская В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия, Ленинский пр., 59. E-mail - [imm@phycr.ac.ru](mailto:imm@phycr.ac.ru)

<sup>2</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва, Россия, Ленинский пр., 59. E-mail – [klechvv@ns.crys.ras.ru](mailto:klechvv@ns.crys.ras.ru)

Рост неорганических кристаллов на органической матрице (биоминерализация) является одним из важнейших процессов самоорганизации в биологических системах, к которому относятся образование костной ткани, зубной эмали и т.д.. Роль связанной воды в процессе биоминерализации была рассмотрена ранее на примере формирования костной ткани из коллагена и гидроксиапатита [1]. Одним из простейших аналогов биоминерализации является образование нанокристаллов неорганических солей под ленгмюровскими монослоями. В настоящей работе рассматривается структурный механизм изученной экспериментально [2–4] самоорганизации нанокристаллов сульфидов Cd, Zn и Pb из водной субфазы, содержащей растворы хлорида, нитрата или

ацетата этих металлов, под ленгмюровскими монослоями жирных кислот и показана роль в этом процессе структурированного поверхностного слоя (ПС) воды.

Метрическая соразмерность параметров определённых граней кристаллов CdS, ZnS и PbS с параметрами ленгмюровских монослоёв указывает на эпитаксиальный механизм роста этих кристаллов. Ранее считалось, что эпитаксия происходит к ионам металлов — катионам солей жирных кислот, формирующих монослой. В настоящей работе предполагается, что эпитаксиальный рост происходит на внутренней стороне структурированного ПС воды, находящегося под монослоем. С учётом возможности присоединения к внутренней стороне ПС воды ионов серы из водной субфазы показаны метрическое и структурное соответствия между ПС воды и гранями (0001) и (10 $\bar{1}$ 0) кристаллов CdS и ZnS (типа вюрцита), (111) и (110) CdS и ZnS (типа сфалерита) и (111) PbS а, следовательно, и возможность эпитаксиального механизма роста рассматриваемых нанокристаллов на внутренней стороне ПС. В этом случае указанные грани должны быть параллельны монослою, что и наблюдается экспериментально.

1. *Phan Van An, Bulienkov N.A.* // Materials Science Research International. 2000. V. 6. No. 1. P. 22.
2. *Ракова Е.В., Степина Н.Д., Клечковская В.В. и др.* // Изв. АН, Сер. физ. 2001. Т. 65. № 9. С. 1268.
3. *Rakova E.V., Klechkovskaya V.V., Stepina N.D., Feigin L.A.* // Cryst. Rep. 2002. V. 47. Suppl. 1. P. S177.
4. *Ракова Е.В., Степина Н.Д. и др.* // Поверхность. Рентг., синхр. и нейтр. иссл. 2007. № 12. С. 57.

## ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО МЕТОДА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БИОЖИДКОСТИ

*Краевой С. А., Колтовой Н.А.*  
ЦП ОАО РЖД, Москва, Россия,  
[koltovoi@mail.ru](mailto:koltovoi@mail.ru)

Рассматриваются различные методы изучения процесса биокристаллизации сыворотки крови. Сыворотка крови представляет из себя коллоидный раствор, имеющий сложный состав. Основные компоненты: 90% - вода, 7% - белки, 1% - NaCl, и много других компонент. Размер молекул белка: альбумины – 3,6 нм, глобулины – до 50 нм. Липопротеины очень низкой плотности (ЛПОНП) имеют размер до 80 нм. Таким образом, рассматривается вопрос кристаллизации многокомпонентного коллоидного раствора. Основная задача состоит в том, чтобы подобрать метод кристаллизации, который бы позволил получить максимальное количество информации о составе и свойствах исходной биожидкости. Особенность решаемой задачи состоит в том, что для кристаллизации имеется небольшой объем жидкости, ориентировочно 1 миллилитр. В связи с этим рассматривается задача кристаллизации одной капли биожидкости. Кристаллизацию можно проводить при различных условиях и различными методами, что и определяет конечный результат кристаллизации.

Показано, что основным процессом определяющим структурированный вид результата кристаллизации являются конвекционные потоки, возникающие в капле. При испарении воды с поверхности капли, поверхность капли охлаждается. Так как подложка имеет более высокую температуру, то возникают конвекционные потоки. Высокомолекулярные компоненты (белки) выносятся потоком наружу, и на внешней поверхности капля образуется белковый валик. Соли собираются и кристаллизуются в

центральной части капли. Если нет конвекционных потоков (например, плоская капля малой толщины) то после высыхания капли образуется однородный тонкий осадок.

Для визуализации конвекционных потоков использовались трейсеры – частицы, по движению которых наблюдают направление течения жидкости. В качестве трейсеров использовались эритроциты крови, которые имеют размер 7 мкм и хорошо видны в микроскоп. Конвекционные потоки имели направление снизу вверх в центре капли, затем к краю капли по поверхности, и от края капля к центру по дну капли. При конвекционных потоках в однородной жидкости вся поверхность разбивается на так называемые ячейки Бернара шестиугольной формы, в которых осуществляется конвекция. Сыворотка крови имеет очень неоднородную плотность, и поэтому весь объем разбивается на различные по форме и размеру области, в которых осуществляются конвекционные потоки.

Необходимо подобрать оптимальные условия для наиболее полного разделения компонент. Рассматривались следующие методы кристаллизации: кристаллизация на плоскости, кристаллизация в вогнутой поверхности, кристаллизация на наклонной поверхности, кристаллизация в полоске, кристаллизация в перевернутой капле. Рассматривались различные типы подложек: стекло, пластик, тефлон, полиэтилен. Рассматривался вопрос зависимости результата кристаллизации от объема биожидкости и скорости кристаллизации. В результате многочисленных экспериментов были сформированы условия, позволяющие получить максимальное количество информации о структуре сыворотки крови.

## МЕХАНИЗМ ПОЛИМОРФНЫХ ПЕРЕХОДОВ И ДЕСОЛЬВАТАЦИИ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

*Петропавлов Н.Н.*

Учреждение Российской академии наук Институт биофизики клетки РАН,  
г. Пущино, Московская область, Россия, 142290, ул. Институтская 3,  
[petrop@icb.psn.ru](mailto:petrop@icb.psn.ru)

Экспериментальными исследованиями энантиотропных полиморфных переходов (ПП) и химических реакций (десольватация, дегидратация), происходящих под действием температуры в молекулярных кристаллах, установлены основные закономерности фазового поведения, нуклеации, морфологии, ориентационных взаимоотношений фаз и термодинамических параметров этих структурных перестроек (СП) в твердом теле [1, 2].

Всем этим явлениям свойственен общий механизм, который заключается в помоллекулярном слоистом росте кристалла дочерней фазы (Д) внутри матричной (М), аналогичном таковому при росте из жидких и газовой сред. Некоторые отличия вносят анизотропия свойств Д и М и возникающие в процессе СП стерические затруднения, приводящие к морфологическому разнообразию картины явления. Определяющим структурным параметром, позволяющим прогнозировать морфологию и другие характеристики ПП, является форма молекулы. Для реакций десольватации (дегидратации), происходящих в кристаллах гетеромолекулярного состава, наряду с формой молекулы основного вещества необходимо учитывать размеры и межмолекулярное взаимодействие молекул второй компоненты образца [3]. Наличие Н-связей и других взаимодействий усложняет картину явления.

Разработана оригинальная методика изучения молекулярного механизма

указанных СП, основанная на проведении процесса на оптически совершенных монокристаллах в условиях, близких к равновесию фаз.

1. Н.Н. Петропавлов. Журн. физич. химии, 1995, 69 (1), 52-56.
2. N.N. Petrovavlov. J. Cryst. Growth. 1981, 52, 889-893.
3. У.Мак-Кроун в кн. «Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений», Изд-во «Мир» М.1968, 446-447.

## **ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ «МАСЛА ОЗОНИДА» И ЕГО РОЛЬ В ПОВЫШЕНИИ СТАБИЛЬНОСТИ ЛЕЧЕБНЫХ СВОЙСТВ МАСЛА**

*Разумовский С.Д.<sup>1</sup>, Подмастерьев В.В.<sup>1</sup>, Константинова М.Л.<sup>1</sup>,  
Ломакин С.М.<sup>1</sup>, Шилкина Н.Г.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН (ИБХФ РАН), 119991, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, 4, Vpodmasterev@yandex.ru

<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (ИХФ РАН), 119991, Россия, г.Москва, ул. Косыгина, 4

Эффективность использования озонированных органических соединений (сорбиновой и олеиновой кислот, различных растительных масел и т.п.) при лечении и профилактике различных заболеваний хорошо известно. Однако, объем применения таких препаратов невелик и не соответствует их потенциальной эффективности. Анализ ситуации показал, что препятствует росту использования, главным образом, нестабильность озонированных продуктов, обусловленная склонностью озонидов к спонтанному распаду. В работе приведены данные по исследованию этого процесса и установлены факторы, влияющие на его скорость. В частности, оказалось, что скорость распада озонидного цикла может быть существенно замедлена, если распадающиеся фрагменты цикла принудительно удерживать в тесном соседстве. Для озонидов оказался ярко выраженным «эффект клетки». Открытие этого эффекта позволило сконструировать рецептуру лекарственной формы «Масло Озонида», в которой оптимальным образом сочетаются наивысшая эффективность и стабильность. В процессе разработки рецептуры масла для синтеза озонидов были выбраны исходные неопредельные соединения и условия озонирования, позволившие получить после обработки озоном вещества, имеющие жидкокристаллическую структуру. Инертная основа для «Масла Озонида» была выбрана с таким расчетом, чтобы фазовые переходы в системе (температуры плавления и просветления) лежали в удобном для пользователя интервале +18-23<sup>0</sup>С. В этом интервале температуры и ниже формируется мезофаза с высокой степенью молекулярной организации и прочной упаковкой стенок «клетки». При более высоких температурах молекулярные ансамбли разрушаются и разрушение озонидов происходит быстро. Сравнение кинетики распада в жидкокристаллическом и статистическом состояниях показывает, что разница в скоростях измеряется не единицами, а порядками величины сроков годности. Таким образом, новые физические методы и технологии открывают для себя новые области приложения в медицине.



## КОМПЬЮТЕРНЫЕ МОДЕЛИ Т-Х-У ДИАГРАММ С ПОЛИМОРФНЫМИ МОДИФИКАЦИЯМИ КОМПОНЕНТОВ

*Луцык В.И., Воробьева В.П.*

Отдел физических проблем, Бурятский научный центр СО РАН  
670042, ул. Сахьяновой, 8, г. Улан-Удэ, Россия,  
e-mail: [vluts@pres.bsnet.ru](mailto:vluts@pres.bsnet.ru)

Т-х-у диаграммы тройных систем с полиморфизмом мало описаны в литературе: «известные публикации либо ошибочны, либо имеют существенные погрешности в оценке экспериментальных данных» [1]. Восполнить этот пробел помогает созданный нами электронный справочник компьютерных моделей Т-х-у диаграмм основных топологических типов. С помощью справочника исследован генезис ликвидуса Т-х-у диаграмм эвтектического типа с одной и двумя низкотемпературными модификациями одного, двух, трех компонентов в температурных интервалах выше, между или ниже двойных и тройных инвариантных превращений с участием расплава при проявлении полиморфизма в виде моно- или неинвариантных метатектических, эвтектоидных или перитектоидных превращений. Для расшифровки топологии диаграмм используются пространственные схемы моновариантных состояний [2]. Они позволяют сосчитать количество фазовых областей и поверхностей с уточнением типа каждой поверхности (плоскость, купол, линейчатая или нелинейчатая). Диаграмма кодируется набором составляющих ее геометрических элементов: фазовые области, поверхности, линии, точки. Например, диаграмма с одной низкотемпературной полиморфной модификацией каждого компонента (рисунок) кодируется как 33-121-177-70. Для расшифрованной диаграммы строится макет, который после ввода экспериментальных данных превращается в компьютерную модель реальной системы.

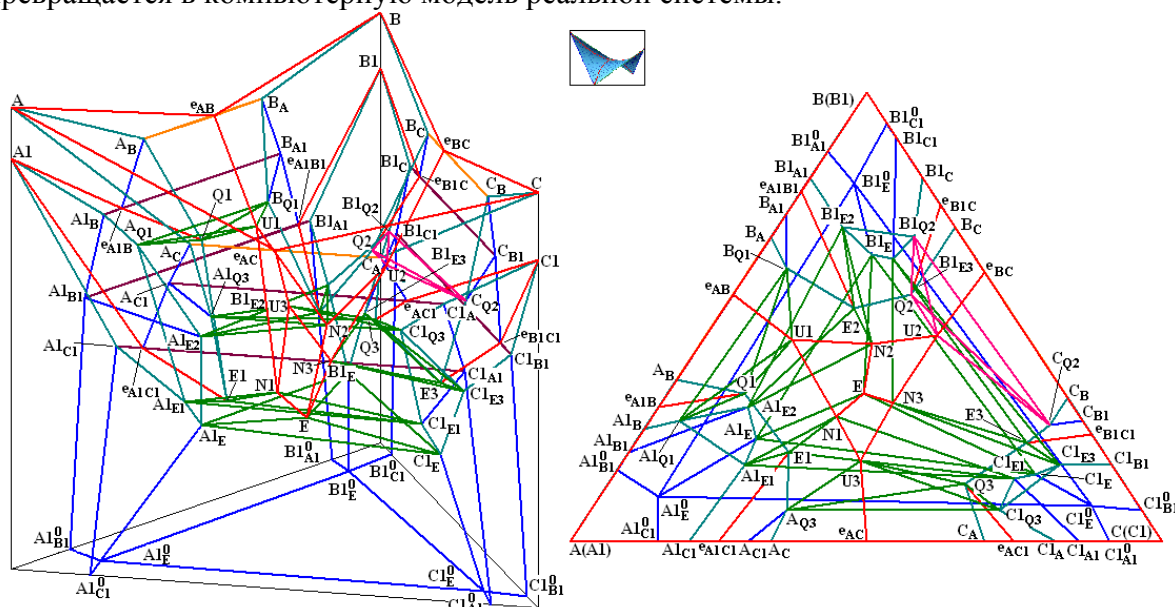


Рисунок. Компьютерная модель Т-х-у диаграммы эвтектического типа с полиморфными модификациями компонентов

1. Халдожаниди К.А. Фазовые диаграммы гетерогенных систем с трансформациями. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2004. 382 с.
2. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Nasrulin E.R. T-x-y Diagrams with Primary Crystallization Fields of Low-Temperature Modifications //Crystallography Reports. 2009. V. 54. No 7. P. 1289.

## ДСК СКРИНИНГ СОКРИСТАЛЛОВ НЕСТЕРОИДНЫХ ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНЫХ СРЕДСТВ

*Манин А.Н., Манин Н.Г., Перлович Г.Л.*

Учреждение Российской академии наук, Институт химии растворов РАН,  
Иваново, Россия, ул. Академическая, 1  
E-mail: [anm@isc-ras.ru](mailto:anm@isc-ras.ru)

Низкая растворимость лекарственных соединений, всегда была основной проблемой фармацевтической химии. Поэтому разработки методик улучшения данной характеристики имеют большое значение. Фармацевтические сокристаллы дали новый толчок для подобных научных исследований. Получение соединения с повышенными фармацевтически-значимыми характеристиками путем образования сокристалла плохо растворимого соединения (API) с другим компонентом, открывает новые перспективы в медицине. В сравнении с индивидуальными кристаллическими соединениями, сокристаллы привлекают внимание, как с точки зрения исследования фундаментальных аспектов взаимодействия молекул в кристаллической решетке, так и с точки зрения прикладного значения. Способность точно «настраивать» необходимые свойства API простым подбором второго компонента, заметно упрощает всю методику дизайна лекарств. Но, несмотря на кажущуюся легкость в подборе сокристалл образателя, на практике далеко не всегда теоретически возможная смесь образует сокристалл. Поэтому важным этапом разработки сокристаллов – является этап скрининга. Одним из наиболее быстрых, экономичных и высокопроизводительных методов скрининга является метод ДСК. Так называемый - «green» technology - метод, основанный на ДСК анализе бинарных смесей. Основной идеей скрининга является образование двух инвариантных эндотерм – приписываемые точкам эвтектики и образования сокристалла.

Целью исследований был скрининг ряда лекарственных соединений на возможность образования сокристалла. Объектами нашего исследования стали производные бензойной кислоты, и бензамида, как активные фармацевтические ингредиенты (API), и сокристалл образатели, способные образовывать с исследуемыми соединениями acid-amide гетеросинтоны. В нашей работе использовались ДСК методика скрининга, рентгеноструктурный анализ, метод перемолки, как способ получения сокристаллов, а также определение термодинамических и кинетических параметров растворения методом изотермического насыщения.

В результате было проанализировано более 50 физических смесей, из которых, около 30 требуют дальнейшего исследования. На основании полученных данных выявлены сложности интерпретации результатов скрининга смесей из двух компонентов, температуры которых относительно близки между собой. Наличие лишь одной эндотермы на плавление смеси не является достаточным доказательством для утверждений об отсутствии сокристалла в расплаве. Результаты для компонентов, у которых температуры плавления находятся в пределах пятидесяти градусов друг от друга, также трудно интерпретируемы. В работе приводится алгоритм отсева систем не образующих сокристаллы.

Работа была поддержана грантом РФФИ N 09-03-00057\_a, грантами отделения и президиума РАН «Медицинская и биомолекулярная химия» и «Фундаментальная наука медицине».

## ФЕНОМЕН МИКРООРГАНИЗМ-АССОЦИИРОВАННОГО КРИСТАЛЛОГЕНЕЗА: ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Мартусевич А.К., Камакин Н.Ф., Колеватых Е.П.

Кировская государственная медицинская академия, Киров, Россия  
cryst-mart@yandex.ru

Метаболическая активность микроорганизмов не вызывает сомнений и является одним из основных результатов их жизнедеятельности. В связи с этим данный аспект физиологии агентов микромира достаточно широко изучен. В то же время некоторые вопросы, подчас касающиеся обеспечения витальных функций бактерий в неблагоприятных условиях окружающей среды, остаются в тени [1-4]. К таковым следует отнести феномен микроорганизм-ассоциированного кристаллообразования (МАК), однако важно, что и в данном случае имеет место не спонтанный, а вызванный метаболической активностью микроорганизма кристаллогенез [1, 4]. Как любое явление, связанная с биомикрочастицами кристаллизация обладает функциональной значимостью. В настоящее время нами выделены следующие основные функции МАК:

1. Протективная – совокупность механизмов защиты микроагента или его структурных элементов, опосредуемая через кристаллогенез.

2. Патогенетическая – связанные с кристаллообразованием способы эффективного воздействия микроорганизма на доступные макро- и/или биомикрообъекты.

3. Нутритивно-метаболическая – кристаллизация субстрата как одна из стадий энергетического и/или пластического обмена микроагента.

4. Сигнальная – кристаллогенез является механизмом передачи микроорганизмом той или иной информации.

5. Регуляторная – участие кристаллообразования в обеспечении внутриклеточной, межклеточной, внутриколониальной и межвидовой (в том числе и с макроорганизмом) регуляции процессов жизнедеятельности.

Наиболее изученной из перечисленных выше является протективная функция. Необходимо отметить, что она не гомогенна, а может проявляться в нескольких вариантах. Нами описаны следующие:

а) *собственно защитная функция*, когда кристаллообразование непосредственно позволяет микроагенту сохранять свою структуру в неприкосновенном состоянии.

б) *кумулятивная функция*, заключающаяся в накоплении микроорганизмом (преимущественно бактериальной клеткой) тех или иных соединений.

в) *дезинтоксикационная функция*, являющаяся частным, но практически значимым случаем кумулятивной функции, и обеспечивающая обезвреживание токсических веществ, поступающих извне.

Отдельным аспектом проблемы являются особые формы МАК, например, трансформация вирусных частиц в кристаллическую структуру.

В целом, протективная функция микроорганизм-ассоциированного кристаллогенеза представляет собой совокупность базирующихся на явлении кристаллообразования биохимических, биофизических и физиологических механизмов, обеспечивающих комплексную защиту агентов микромира от неблагоприятных условий внешней среды и имеющих адаптивный характер.

1. М.В. Гусев с соавт. *Вестник МГУ. Сер. 16*, 1997, **2**, 17-21.
2. P. Ceci et al. *Biol. Chem.*, 2003, **278**, 20319–20326.
3. S. Nair, S. E. Finkel. *J. Bacteriol.*, 2004, **186**, 4192–4198.
4. E. Namsaraev et al. *Mol. Microbiol.*, 1998, **4** (27), 727-738.

## К РАСКРЫТИЮ НОВЫХ АСПЕКТОВ ПАТОГЕНЕЗА И КРИСТАЛЛОТРОПНОЙ ТЕРАПИИ КАЛЬЦИФИЛАКСИИ

Мартусевич А.К.<sup>1</sup>, Иванникова Е.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Вятская государственная сельскохозяйственная академия

<sup>2</sup>Нижегородская областная больница им Н.А. Семашко

cryst-mart@yandex.ru

Кальцифилаксия – патологическое состояние, впервые описанное еще в 60-х годах прошлого века Ганс Селье как обызвествление мезенхимальных тканей у подопытных животных в результате некоторых воздействий. Этот феномен заключается в остро развивающемся отложении кальцификатов в мелких кровеносных сосудах. Следует подчеркнуть, что не установлено четкой связи данного патологического процесса с конкретной нозологией, кроме случаев ассоциации с терминальной хронической почечной недостаточностью, трансплантацией почки и почечно-заместительной терапией (гемодиализ). Неуремическая оссификация сосудов выявлена при первичном гиперпаратиреозидизме, онкологических заболеваниях, алкогольной болезни печени, заболеваниях соединительной ткани, диабете [3]. Кроме того, многими авторами подтверждено формирование кальцифилаксии после операций, ассоциированных с трансплантацией органов, а также после травм. Особая ценность расшифровки механизмов острой кальцификации сосудов связана с крайне высокой летальностью пациентов, у которых развилось подобное состояние (до 100%).

Специфичность рассматриваемой патологии дополнительно придает сложность ее адекватной неспецифической коррекции. Так, применение у данного контингента больных сеансов гемодиализа и оперативного лечения (некрэктомия) не обеспечивает полноценного клинического результата и в большинстве случаев не предотвращает гибель пациентов. В то же время сравнительно недавно удалось показать, что системное применение водного раствора тиосульфата натрия приводит к коррекции клинических симптомов заболевания [2], что может быть связано с непосредственным действием данного соединения на компоненты минеральных агрегатов, являющихся причиной ишемизации тканей и их стремительной некротизации.

Приведенный выше материал позволяет причислить кальцифилаксию к разряду кристаллопатологии – группы заболеваний, в патогенезе которых значимую роль играет нарушение протекания процессов кристаллизации [1]. Подобный взгляд на проблему дает возможность с новых позиций оценить патогенез кальцифилаксии, рассматривая ее не как результат локальных нарушений метаболизма, а как проявление выраженного сдвига кристаллогенных свойств крови (ее кристаллостаза), развившееся вследствие действия причинного фактора (уремия, травма, инфекция и др.). В этом случае эмпирически выбранное и клинически обоснованное использование тиосульфата натрия в качестве «средства выбора» при лечении данной патологии является примером кристаллотропной терапии – специфического воздействия на кристаллогенные свойства биосреды, обеспечивающего их нормализацию.

Таким образом, кальцифилаксию мы предлагаем рассматривать как острое нарушение кристаллогенных свойств крови (кристаллопатологию), требующее специфической коррекции (кристаллотропная терапия).

1. А.К. Мартусевич с соавт. *Вестник Нижегородского университета им Н.И. Лобачевского*, 2010, **1**, 135-139.
2. С.Е. Araya et al. *Clin. J. Am. Soc. Nephrol.*, 2006, **1**, 1161–1166.
3. H. Selye, G. Gentile, P. Pioreschi. *Science*, 1961, **134**, 1876–1877.

**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, ДИНАМИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРЫ И  
ПРЕДКРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ  
ВОДА-БЕЛОК-ЭЛЕКТРОЛИТ: КОРРЕЛЯЦИИ С ВОДНО-СОЛЕВЫМИ  
РАСТВОРАМИ АЛЬБУМИНА И ЛИЗОЦИМА**

*Рожков С.П., Горюнов А.С.*

Учреждение РАН Институт биологии Карельского НЦ РАН,  
Петрозаводск, Россия

На основе критерия Пригожина термодинамической устойчивости по отношению к процессам диффузии тройной системы вода (1) –белок (2) –соль (3) получено уравнение спинодали на фазовых диаграммах этой системы в различных системах координат [1]: химический потенциал воды- концентрация белка  $m_2$  ; растворимость белка  $\log S$ - концентрация соли  $m_3$  ; эффективная температура - критический состав  $(m_2/m_3)_{кр}$ ; температура- концентрация белка  $m_2$ . Линия спинодали на фазовой диаграмме отделяет области, неустойчивые по отношению к росту флуктуаций, от устойчивых и метастабильных. Состояния раствора, метастабильные по отношению к кристаллической фазе, задаются на бинодали фазовой диаграммы, сопряженной со спинодалью. При соответствующей температуре это состояния квазиравновесия разбавленной и концентрированной фаз белка. Последняя представлена каплями плотной жидкости субмикронного размера, распределенными в объемной фазе. В них вероятны процессы кристаллизации. Бинодаль и спинодаль располагаются между ликвидусом и солидусом фазовой диаграммы и имеют общую критическую точку, выше которой раствор должен быть однороден. Однако именно здесь формируются динамические кластеры белка, метастабильные по отношению к кристаллу и жидкости и имеющие ограниченное время жизни, а также зародыши кристаллической фазы.

Показано [1], что положение критической точки на фазовой диаграмме соответствует некоторому критическому отношению молярных концентраций компонент системы  $(m_2/m_3)_{кр}$ , величина которого является функцией заряда белка, числа адсорбированных ионов соли и изменения активности соли с ее концентрацией. Анализ фазовых диаграмм позволяет сделать вывод [2], что в зависимости от величины отношения  $(m_2/m_3)_{кр}$  белок может иметь положительный и отрицательный температурный коэффициент растворимости, а система иметь верхнюю и нижнюю температуру растворимости, соответственно. Этим двум системам соответствуют два типа динамических кластеров белка в закритической области фазовой диаграммы. Вариации концентрации соли и белка позволяют достичь области фазовой диаграммы, где возможен фазовый переход, состоящий в плавлении кластеров одного типа и возникновении кластеров другого типа. Такой переход наблюдался нами экспериментально методом ЭПР спиновой метки в водно-солевых растворах модифицированного меткой сывороточного альбумина человека [1,3].

Результаты нашего термодинамического анализа [2] находятся в хорошем соответствии с литературными данными для лизоцима как белка, для которого имеются наиболее подробные и достоверные фазовые диаграммы. Кроме того, полученные нами данные на растворах спин-меченого лизоцима в области его кристаллизации при вариациях концентрации NaCl также хорошо согласуются с фазовой диаграммой лизоцима.

1. Rozhkov S.P. //J.Cryst.Growth.- 2004.- V.273.- P.266-279.
2. Rozhkov S.P., Goryunov A.S. //Biophys.Chem. (2010),doi:10.1016/j.bps.2010.04.007
3. Rozhkov S.P., Goryunov A.S. // Eur. Biophys. J.- 2000.- V.28.- N8.- P.639-647.

## ИЕРАРХИЯ КОМПОЗИТНЫХ НАНОСТРУКТУР, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГИДРОКСИАПАТИТА С БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

*Северин А.В.<sup>1</sup>, Хрипунов А.К.<sup>2</sup>, Баклагина Ю.Г.<sup>2</sup>, Романов Д.П.<sup>3</sup>, Ткаченко А.А.<sup>4</sup>,  
Клечковская В.В.<sup>5</sup>, Архарова Н.А.<sup>5</sup>*

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

<sup>3</sup> Институт Химии силикатов РАН, Санкт-Петербург

<sup>4</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

<sup>5</sup> Институт Кристаллографии РАН, Москва

В настоящее время проблеме создания композиционных материалов медицинского назначения, сочетающих в себе качества биосовместимости и биоактивности уделяется чрезвычайное внимание во всем мире. Особенно это актуально в связи с необходимостью решения проблемы кальциевого дефицита, лечения заболеваний костной ткани и др. Целесообразно создавать подобные материалы на основе веществ функционирующих в организме человека или наиболее близких к ним по физико-химическим и физиологическим свойствам.

Подобными свойствами обладает нанодисперсный гидроксиапатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  (ГАП), составляющий неорганический матрикс костной ткани, который уже давно и успешно применяется в костной хирургии и стоматологии. В качестве органической компоненты в представленной работе была использована целлюлоза *Acetobacter xylinum* (ЦАХ), как временный скаффолд для получения в последующем композиционного материала, включающего необходимые компоненты костной ткани.

Для создания органо-минерального композита на данном этапе было использовано три подхода: совместное агрегирование суспензии ГАП и ЦАХ, синтез ГАП в среде ЦАХ и введение суспензии ГАП в питательную среду при биосинтезе ЦАХ. Структура и морфология исходных компонентов, синтезированного композитного прекурсора была исследована методами рентгеновской и электронной дифракции, электронной сканирующей и трансмиссионной микроскопии; поверхность и порозность полученных материалов была проанализирована методом тепловой десорбцией азота (БЭТ).

Было показано, что минеральные составляющие композитов представляют собой наноразмерные пластинчатые кристаллы ГАП, а целлюлозная составляющая обладает плоскостной текстурой, обусловленной упаковкой целлюлозных цепей в нанофибриллярные ленты. При этом, кристаллографическая плоскость (-110) моноклинной ячейки ЦАХ образует поверхность таких лент и, соответственно, располагается параллельно поверхности гель-пленки. Исследования выявили также специфическую адсорбцию нанокристаллов ГАП, преимущественно расположенных плоскостью (100) гидроксиапатита, на поверхностях целлюлозных лент.

Таким образом, при синтезе гидроксиапатита в целлюлозной среде выявляется не только особая ориентация их нанокристаллов, но и характерная для них морфология. Полученный материал обладал сложной иерархической текстурой, свойствами которой (прочность, гибкость, объем пор) можно управлять, изменяя соотношении ГАП/ЦАХ, модифицируя способ синтеза материала, а также применяя его дальнейшую обработку.

Оптимизируя условия синтеза и обработки композиции ГАП-ЦАХ можно создавать широкий спектр препаратов для лечения или замещения костных дефектов, трансдермальной терапии, восстановления кальциевого баланса в организме.

## ПОЛИМОРФИЗМ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ФЕНАМАТОВ

*Суров А.О., Перлович Г.Л.*

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

[aos@isc-ras.ru](mailto:aos@isc-ras.ru)

В настоящее время существует большой интерес в изучении и понимании природы полиморфизма, механизма зарождения кристаллов из раствора, контроля селективного роста различных полиморфных модификаций и превращения между ними. В Кембриджской базе данных (CSD) число соединений с несколькими полиморфными модификациями составляет 4-5%, причем 50% от этого количества являются биологически активными. Этим объясняется повышенное внимание к проблемам полиморфизма со стороны фармацевтических компаний. Разнообразные полиморфные модификации имеют различные физические, химические и функциональные свойства, такие как температура плавления, термодинамическая стабильность, растворимость, биодоступность, токсичность, фармакологическая активность и т.д. Таким образом, поиск и изучение полиморфных модификаций, на сегодняшний день, рассматривается как важная и общепринятая стадия в сложном процессе разработки новых лекарственных препаратов.

В качестве объектов для исследований послужили диклофенак, флуфенамовая, толфенамовая и мефенамовая кислоты, принадлежащие к группе нестероидных противовоспалительных средств под общим названием фенаматы. Для всех указанных соединений найдено и описано несколько полиморфных модификаций. Однако в нашей работе были использованы наиболее стабильные формы I ( $P2_1/c$ ) и II ( $C2/c$ ) диклофенака, формы I ( $P2_1/c$ ) и III ( $C2/c$ ) флуфенамовой кислоты, формы I ( $P2_1/c$ ) и II ( $P2_1/n$ ) толфенамовой кислоты, а также формы I ( $P\bar{1}$ ) и II ( $P\bar{1}$ ) мефенамовой кислоты. Результаты рентгеноструктурного анализа от монокристаллов различных модификаций фенаматов показывают, что в процессе полиморфного перехода изменяется не только пространственная симметрия кристалла, но и конформация молекул. В данном исследовании мы попытались найти взаимосвязь между термодинамическими параметрами полиморфных переходов и некоторыми структурными особенностями молекул изучаемых соединений. С этой целью методом калориметрии растворения были определены энтальпии фазовых переходов для указанных систем полиморфных модификаций. На основании экспериментальных значений энтальпий сублимации стабильных полиморфных модификаций мы попытались оценить энергии кристаллических решеток метастабильных форм. В результате данных исследований установлено, что полиморфные модификации, молекулы которых имеют меньший угол между двумя фенильными фрагментами, обладают большими значениями энергий кристаллических решеток. Также найдена закономерность в изменении рассчитанной из рентгеноструктурных данных плотности кристаллов и величиной указанного угла. Для форм I и II толфенамовой кислоты получены кинетические кривые растворимости в водном буферном растворе с pH 7.4 при 25° С и рассчитаны изменения энергии Гиббса и энтропии в процессе полиморфного перехода.

Работа проводилась при поддержке программы президиума Российской академии наук «Фундаментальные науки медицине», грант РФФИ № 09-03-00057.

**ПОЛИАМОРФИЗМ В ПЕРЕОХЛАЖДЕННОМ БУТАНОЛЕ.  
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

*Киселев М.Г.*

Институт химии растворов РАН,  
153045 Иваново, Академическая, 1, Россия

[mgk@isc-ras.ru](mailto:mgk@isc-ras.ru)

Алифатические спирты принадлежат к классу ассоциированных жидкостей вследствие сильного водородного связывания приводящего к образованию линейных и кольцевых структур. Эта особенность определяет появление пре-пика на структурном факторе, регистрируемого в экспериментах по рентгеновскому и нейтроновскому рассеянию. Пре-пик структурного фактора отражает наличие супрамолекулярных коллективных эффектов, которые при понижении температуры приводят к появлению, как кристаллических структур, так и стекол. Влияние кластерообразования на структурную релаксацию является предметом длительных дискуссий. Некоторые спирты образуют интенсивный пик, определяемый Дебаевской релаксацией которая, вероятно, связана с существованием длинных водородно-связанных цепочек. В докладе рассматриваются структурные и динамические характеристики переохлажденного бутанола. Для этого был применен метод молекулярной динамики в каноническом ансамбле. Для получения модельного стеклоподобного состояния ячейка, состоящая из 864 молекулы бутанола при нормальных условиях охлаждалась с шагом в 20 С до температуры 100 К. Было обнаружено аномальное поведение топологии водородно-связанных кластеров, а именно: доля молекул связанных одной и двумя водородными связями в зависимости от температуры имеет минимум и максимум при температуре 220 К соответственно.

Причины подобного явления обсуждаются в докладе.



**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СОСТАВА, ТЕМПЕРАТУРЫ И ЭНТАЛЬПИИ  
ПЛАВЛЕНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИСТЕМ  
ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ**

*Агафонова Е.В., Мощенский Ю.В., Ткаченко М.Л.*

Самарский государственный технический университет,  
443010, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 144.

[eugeniasa@mail.ru](mailto:eugeniasa@mail.ru)

Повышение биодоступности лекарственных компонентов является актуальной задачей в фармацевтике. [1] Одним из самых распространённых типов физико-химического взаимодействия, реализующихся в составе твёрдых дисперсий, является эвтектический тип в связи с тем, что при максимальном приближении к эвтектическому составу в твёрдых дисперсиях увеличиваются растворимость и скорость растворения компонентов. Чтобы спрогнозировать образование эвтектики в желаемом случае, необходимо знать условия, при которых она образуется. С этой целью проведен анализ основных расчетных и расчетно-экспериментальных методов построения диаграмм плавкости эвтектических двухкомпонентных систем.

В данной работе были определены состав и температура эвтектик расчетным методом Шредера-Ле-Шателье [2]. Экспериментальным путем были получены данные по температурам и составам эвтектик таких систем, как парацетамол-мочевина, парацетамол-пирацетам, салициламид-мочевина, кофеин-парацетамол, парацетамол-салициламид, парацетамол-кислота аминаокапроновая, анестезин-пирацетам, кофеин-пирацетам и др. [3]. Произведено сравнение данных, полученных экспериментальным и теоретическим методами. Расхождение в величинах температуры и состава эвтектической точки составило не более 10%, что можно объяснить неточностью исходных данных индивидуальных веществ: значения температур и энтальпий плавления были взяты нами из различных литературных источников, где они были определены с различной погрешностью.

Нами была предпринята попытка прогнозирования энтальпии плавления эвтектической смеси путём расчёта её по аддитивному способу. Оказалось, что прогнозируемая энтальпия плавления эвтектической смеси в подавляющем большинстве случаев значительно больше аналогичной величины, найденной опытным путем по ДСК методу. Это обстоятельство, а также наличие заметной депрессии температуры плавления по сравнению с температурами плавления исходных веществ, образующих эвтектику, косвенно свидетельствует о том, что эвтектическое состояние в энергетическом отношении является более предпочтительным состоянием материи, чем обособленное существование отдельно взятых веществ в составе дисперсий.

1. «Фармация»: научно-практический журн. – М. Л. Ткаченко, Л.Е. Жнякина, А.С. Космынин. Взаимное влияние компонентов системы салициламид-парацетамол на растворимость / 2003. №1.
2. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. *Основы физико-химического анализа*. М., 1976.
3. Жнякина Л.Е. *Исследования физико-химического взаимодействия лекарственных веществ в твердых дисперсных системах*: дис. канд. фармацевт. наук: 15.00.02. – Самара, 2005. – 162 с.

## ПОЛУЧЕНИЕ МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЛАТОВ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА АДСОРБЦИЮ БЕЛКА

*Алёшина Н.А., Парфенюк Е.В., Куликова Г.А.*

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,  
г. Иваново; Россия, Академическая 1,  
[sazuin@mail.ru](mailto:sazuin@mail.ru)

Процесс адсорбции различных биомолекул на мезопористые структуры привлекает внимание исследователей всего мира. Это связано с уникальной пористой структурой наночастиц, которая обуславливает их широкое применение в качестве катализаторов или носителей катализаторов, а также адсорбентов, биосенсоров. Явление адсорбции белка на наночастицах лежит в основе разработок новых перспективных систем диагностики, транспортных систем для адресной доставки лекарственных препаратов т.п. Получение мезопористых материалов достигается с использованием различных темплатов. Анализ литературных данных показал, что для медицинского применения в качестве темплатов наиболее пригодными являются глюкоза, фруктоза, мальтоза, сахароза и др.

Цель представленной работы заключалась в исследовании влияния моно- и дисахарида, в качестве темплатов на свойства диоксидов кремния и их способность адсорбировать человеческий сывороточный альбумин.

В данной работе были синтезированы мезопористые порошки диоксида кремния, с фруктозой и мальтозой используемых в качестве темплатов. Порошки были получены золь-гель синтезом, прекурсором служил тетраэтоксисилан (ТЭОС), в качестве катализатора использовалась соляная кислота. Раствор сахара 50% был добавлен в начале синтеза, соотношение ТЭОС : сахар = 5 : 1. Полученные порошки подвергались термической обработке и прокаливались при  $T=450^{\circ}\text{C}$ , в результате чего получались пористые структуры, как следствие удаления молекул темплатов. Порошки до и после удаления темплатов были идентифицированы методом ИК-спектроскопии. Характеристики исследуемых образцов были получены методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота.

Модельным белком был выбран человеческий сывороточный альбумин, так как он содержится в больших количествах в плазме крови, а его структура и свойства достаточно хорошо изучены. Адсорбция белка на синтезированных прокаленных порошках проводилась из 50 мМ буфера (pH=7.4). Поэтому в данном случае адсорбционные свойства порошков по отношению к человеческому сывороточному альбумину будут зависеть только от физических и химических свойств порошков. Поскольку молекулы белка содержат в своем составе остатки ароматических аминокислот, то белок имеет характеристическую полосу поглощения в УФ-области при длине волны 278 нм. Поэтому количество адсорбированного белка было определено по разности величины интенсивности поглощения белка при 278 нм до и после адсорбции на образцах.

По результатам эксперимента были построены изотермы адсорбции белка на исследуемые адсорбенты, из которых видно, что адсорбент полученный с использованием мальтозы в качестве темплата адсорбирует большее количество человеческого сывороточного альбумина по сравнению с адсорбентом с использованием фруктозы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-03-97513

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ  
РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
 $\alpha$ (N,N-ДИАЛЛИЛ)АМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ**

*Альмова А.А., Бегиева М.Б., Хараев А.М., Малкандуев Ю.А.*  
Кабардино-Балкарский госуниверситет,  
г. Нальчик, ул. Чернышевского 173, Россия.

Водорастворимые полиэлектролиты циклолинейного характера в настоящее время играют важную роль в науке, технике, медицине. При этом наблюдается постоянное расширение сфер применения и использования полимеров этого класса. Важное место в ряду синтетических полиэлектролитов занимают полимеры ионогенной природы на основе диаллильных мономеров, которые могут быть использованы в качестве коагулянтов, флокулянтов, структураторов почв, а также для очистки питьевых и сточных вод [1-4]. Даже незначительные добавки аллиловых соединений к другим мономерам способствуют получению полимеров, обладающих улучшенными физико-механическими свойствами. Развитие различных отраслей народного хозяйства выдвигает перед наукой и промышленностью новые задачи по расширению ассортимента водорастворимых полиэлектролитов.

Вместе с тем радикальная гомополимеризация большого числа аллиловых и диаллиловых соединений изучена недостаточно полно. Это объясняется тем, что аллиловые и диаллиловые соединения в результате легкости передачи цепи на мономер мало активны в реакциях радикальной полимеризации. Поэтому синтез новых водорастворимых полиэлектролитов диаллильной природы с комплексом ценных свойств, в частности с высокими комплексообразующими свойствами, является весьма актуальной задачей.

С этой целью нами был синтезирован  $\alpha$ (N,N-диаллил)аминоуксусная кислота  $\alpha$ (N,N-ДАУ) и исследованы кинетические закономерности ее радикальной полимеризации.

Кинетические исследования проводились в водном растворе до не высоких степеней превращения в широком диапазоне концентрации мономера (0.5-2М раствора) в присутствии инициатора персульфата аммония ( $5 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л) при температуре 75<sup>0</sup>С гравиметрическим методом. Полимеры осаждали в сухой ацетон, отфильтровывали и сушили в эксикаторе над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> до постоянного веса. Характеристическую вязкость  $[\eta]$  измеряли методом вискозиметрии (вискозиметр Уббелюде, 0.5N растворе NaCl).

Установлено, что порядок по инициатору =0.55, и порядок по мономеру равен единице. Таким образом, можно предположить, что полученные нами данные свидетельствуют о циклолинейном характере полимеризации диаллильных мономеров.

1. Butler G.B., Bunch R.L. Preparation and polymerization of unsaturated quarternary ammonium compounds. // J. Amer. Chem. Soc, 1949. V. 71. P. 3020-3122.
2. Hoover M.F. Cationic Quarternary Polyelectrolytes-A Literature Review. //Macromol. Sci.-Chem., 1970. A4 (6). P 1293-1300.
3. Топчиев Д.А., Малкандуев Ю.А. Катионные полиэлектролиты ряда поли-N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний галогенидов: Особенности процессов образования, свойства и применения. Нальчик. 1997. С.240 .
4. Murzabekova T.G., Begieva M.B., Malkanduev Yu.A., Topchiev D.A. New ways in synthesis of Macromoleculare cationic Polyelectrolytes based on N,N-Diallylamines. // IUPAC SPONSERED INTERNATIONAL SYMPOSIUM SANTA-MARGHERITA LIGURE 26-31 MAY, 1996 Prep.Book,P.148

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ПРОЦЕССОВ СОНОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ В РАСТВОРАХ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СУБСТАНЦИЙ

Амелькин С.В.

Тюменский филиал Института теоретической и прикладной механики  
им. С.А. Христиановича СО РАН, Тюмень, Россия

[amelkinsv@gmail.com](mailto:amelkinsv@gmail.com)

В докладе рассматриваются элементарные физико-химические процессы, определяющие протекание и свойства продуктов инициированной кавитацией кристаллизации (сонокрystalлизации [1]) в растворах фармацевтических субстанций.

На основе анализа экспериментальных данных по сонолюминесценции и сонокрystalлизации в растворах обоснована наиболее вероятная последовательность элементарных физико-химических процессов сонокрystalлизации. Предполагается, что данная последовательность в простейшем случае включает: развитие многопузырьковой кавитации, формирование двух групп пузырьков, эмиссию субмикронных капелек раствора в расширяющиеся пузырьки одной из групп, кристаллизацию в капельках при последующем сжатии этих пузырьков, вынос кристалликов в раствор, их рост, дробление, агрегацию, усиление начальной кавитации. Процесс зарождения ядер кристаллизации связывается тем самым с фазовыми переходами и химическими реакциями в каплях ультрадисперсного аэрозоля раствора в субкритических или надкритических термодинамических условиях внутри сжимающихся пузырьков.

Представлены результаты моделирования элементарных процессов, приводящих к эмиссии субмикронных капелек раствора в пузырьки. Исследована динамика пузырьков газа при акустическом воздействии в случае разреженного кавитационного кластера [2]. В результате численного решения уравнений движения показано, что при воздействии на кластер акустическим полем умеренной интенсивности возможно достижение больших амплитуд сжатия для определенной группы пузырьков в кластере. Установлено, что максимальное сжатие этих пузырьков и генерация отходящих от них ударных волн достигается в момент расширения близлежащих пузырьков другой группы. Для расширяющихся пузырьков изучена устойчивость границы раствор-газ при выходе на нее ударной волны. Сделан вывод о распылении раствора в случае неоднородности его плотности в поверхностном слое, обусловленной флуктуациями состава, присутствием поверхностно-активных примесей и формированием докритических ядер.

Приведены результаты моделирования массопереноса растворенных компонентов вокруг схлопывающегося или осциллирующего кавитационного пузырька, важные для оценивания состава эмитированных капелек. Установлено, что в присутствии поверхностно-активных веществ изменяется локальная насыщенность раствора в поверхностном слое вокруг пузырька, а для колеблющегося пузырька возникает направленный в среднем к пузырьку поток компонентов [3]. Обсуждаются способы управления сонокрystalлизацией фармацевтических ингредиентов на основе результатов моделирования.

1. G. Ruecroft et al. *Organic Process Research & Development*. 2005, **9**, 923-932.
2. С.В. Амелькин, И.Н. Санников. *Акустика неоднородных сред*. 2002, **121**, 7-11.
3. С.В. Амелькин, В.Л. Мокан. *Ж. прикл. мех. и техн. физики*. 2002, **43**, 99-108.

## КРИСТАЛЛОГЕНЕЗ СЫВОРОТКИ КРОВИ КРЫС ПРИ ОТЕКЕ ЛЕГКИХ

*Анашкина А.А., Копылова С.В., Мартусевич А.К.*

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского, Н.Новгород, Россия

[aaanashkina@yandex.ru](mailto:aaanashkina@yandex.ru)

Известно, что при отеке легких (ОЛ) возникает гипоксия, происходит частичное разрушение альвеол и прилегающих капилляров, в результате чего образуется широкий спектр эндогенных токсинов, попадающих в кровь и создающих интоксикацию, что является важным компонентом патогенеза ОЛ [1, 2]. Однако механизмы и особенности реализации данного эффекта при изучаемом патологическом состоянии изучены недостаточно полно. Любое изменение физико-химического состояния внутренней среды организма, в том числе плазмы и сыворотки крови, находит отражение в особенностях структуризации биосреды при ее дегидратации [3]. Это обуславливает выбор биокристаллоскопических подходов в качестве метода исследования. Поэтому целью работы служило исследование кристаллогенеза сыворотки крови крыс при моделировании ОЛ. Для оценки физико-химических свойств сыворотки крови была поставлена задача оценки кристаллогенных (классическая кристаллоскопия) и иницирующих (сравнительная тезиграфия) свойств сыворотки крови крыс при отеке легких.

Для выполнения поставленных задач была исследована сыворотка крови 30 лабораторных крыс. Животные содержались в соответствии с этическими нормами и рекомендациями по гуманизации работы с лабораторными животными; были разделены на 2 группы: контрольная (не подвергавшиеся воздействиям крысы, n=8) и опытная (крысы, у которых воспроизводили ОЛ без лечения, n=8).

Описание результатов выполняли с использованием специальной системы критериев [3]. В качестве базисного вещества при выполнении тезиграфического исследования применяли 0,9% раствор хлорида натрия. Фиксацию изображений фаций производили с помощью морфометрического комплекса Leica.

На основании анализа кристаллограмм сыворотки крови крыс опытной группы установлено, что при моделировании ОЛ наблюдается умеренное снижение структуризации образцов, проявляющееся в незначительном уменьшении их индекса структурности и кристаллизруемости микропрепаратов. Наличие у животных данной группы высокого уровня деструкции фации обусловлено моделированием у них ОЛ. Выраженное снижение четкости краевой зоны образцов указывает на снижение протеинемии, связанное с денатурацией белковых молекул эндогенными токсинами.

Тезиграфический индекс у животных опытной группы существенно ниже, чем в контрольной. Аналогичная, но менее значимая тенденция была зарегистрирована в отношении кристалличности. Также для фаций сыворотки крови крыс опытной группы характерен высокий уровень деструкции структурных элементов. Это свидетельствует об изменении компонентного состава исследуемого биоматериала из-за развивающейся у крыс при ОЛ гипоксии и появления в крови эндогенных токсинов.

Таким образом, полученные результаты дают основание заключить, что моделирование у крыс ОЛ приводит к существенным негативным преобразованиям кристаллогенных и иницирующих свойств сыворотки крови по сравнению с интактными животными, потенциально обусловленным развитием у них эндогенной интоксикации на фоне данного патологического состояния.

1. А.Г. Чучалин. *РМЖ. Человек и лекарство*, 2006, 14, 170-177.
2. Е.В. Карякина, С.В.Белова. *Клиническая лабораторная диагностика*, 2004, 3, 3-8.
3. А.К. Мартусевич, А.А. Гришина. Биокристалломика: общие представления, методология и методы исследования: Уч. пособие. Киров: Типография ВГСХА, 20

## ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГИДРОКСИЛАПАТИТА В ПРИСУТСТВИИ БЕЛКА (КАЗЕИНА)

*Бельская Л.В., Голованова О.А.*

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,  
Омск, Россия, Проспект Мира 55а,  
e-mail: [LudaB2005@mail.ru](mailto:LudaB2005@mail.ru)

Проблема камнеобразования в полости рта - одна из основных в современной стоматологии. Зубные камни встречаются у 75-80% людей. Причины и механизм образования зубных камней изучены недостаточно. Известно, что компоненты биологической среды (слюны) оказывают существенное влияние на состав и структуру зубного камня. Ранее было показано, что при обильном камнеобразовании в ротовой полости значительно снижается содержание белка в слюне, поэтому целью работы было установление роли белка в процессе формирования зубных камней человека в условиях модельного эксперимента.

В качестве модельной системы была выбрана слюна здорового взрослого среднестатистического человека. Синтез проводили с добавками белка (1 г/л – физиологическая концентрация) и ионов меди (0.1, 1.0, 10.0 мг/л) в течение 4 месяцев.

Результаты модельного эксперимента с добавками белка показали, что скорость образования гидроксилапатита зависит от pH раствора. Максимальная скорость наблюдается при  $\text{pH} = 5.50 \pm 0.05$ , при этом образуется кальций избыточный гидроксилапатит с молярным соотношением Ca/P равным 2.0. Установлено, что со временем увеличивается содержание белка в полученной твердой фазе.

Известно, что слюна представляет собой структурированную биологическую жидкость, состоящую из мицелл. Ядра этих коллоидных образований состоят из молекул фосфата кальция, окруженных водно-белковой оболочкой. Можно предположить, что наличие в среде белка стабилизирует коллоидные частицы за счет сил адсорбционного взаимодействия, тем самым, препятствуя коагуляции и образованию агрегатов, которые могут являться центрами кристаллизации при образовании зубного камня. Как следствие наблюдается ухудшение кристаллической структуры осадка, а также замедление образования твердой фазы в присутствии белка в растворе.

Дополнительное введение в модельный раствор ионов меди в физиологической концентрации показало, что с увеличением концентрации меди происходит изменение фазового состава осадка. Так, при содержании ионов  $\text{Cu}^{2+}$  0.1 и 1.0 мг/л твердая фаза представляет собой карбонатсодержащий гидроксилапатит, причем степень окристаллизованности во втором случае ниже; тогда как при содержании 10.0 мг/л в составе твердой фазы одновременно присутствуют плохо окристаллизованный апатит и брушит.

Таким образом, увеличение концентрации ионов меди в модельном растворе приводит к замедлению процесса образования гидроксилапатита и к формированию менее термодинамически стабильной фазы – брушита, что также свидетельствует об ингибировании процесса камнеобразования в присутствии данных добавок. Подобный эффект можно объяснить образованием прочных комплексов ионов меди с белком, в результате чего белок не извлекается из раствора в состав твердой фазы, и поддерживает устойчивость коллоидной системы, тем самым препятствуя патогенной минерализации в ротовой полости человека.

## СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕЙРОПРОТЕКТОРНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 1,2,4-ТИАДИАЗОЛА

*Буи К.Ч.<sup>1</sup>, Волкова Т.В.<sup>2</sup>, Прошин А.Н.<sup>3</sup> Перлович Г.Л.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет

<sup>2</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

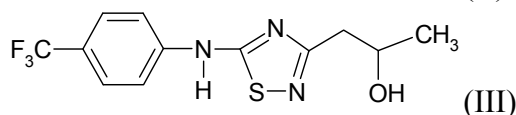
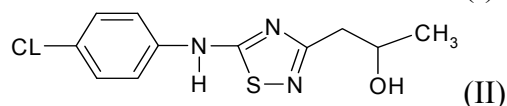
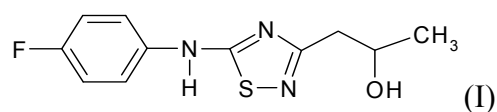
<sup>3</sup>Институт физиологически активных веществ Российской академии наук,  
Черноголовка, Россия, vtv@isc-ras.ru

Одним из существенных расстройств центральной нервной системы является болезнь Альцгеймера (БА). Это многогранное прогрессирующее расстройство характеризуется медленным прогрессирующим снижением познавательной функции и аномалиями поведения.

В настоящее время не достигнуто полного понимания причин и хода БА. Исследования показывают взаимосвязь патологических изменений с накоплением бляшек и нейрофибриллярных клубков в тканях мозга. Современные методы терапии лишь несколько смягчают симптомы, но пока не позволяют ни замедлить, ни остановить развитие заболевания. Предлагаются различные способы предупреждения болезни Альцгеймера и имеется целый ряд препаратов, препятствующих ее развитию.

1,2,4-Тиадиазолы являются важным классом гетероциклических соединений, вызывающие огромный интерес благодаря их биологической активности на типы рецепторов, контролирующих процессы работы памяти. В качестве объектов для исследования были выбраны следующие соединения:

-[(5-пара-фтор-фениламино)-1,2,4-  
тиадиазол-3-ил]-пропан-2-ол (I);  
1-[(5-пара-хлор-фениламино)-1,2,4-  
тиадиазол-3-ил]-пропан-2-ол (II) и  
1-[(5-пара-трифтор-толиламино)-1,2,4-  
тиадиазол-3-ил]-пропан-2-ол(III).



Соотношение между специфическими (донорно-акцепторные, водородное связывание, кулоновское взаимодействие) и неспецифическими (ван дер Ваальсовские) взаимодействиями в кристаллической решетке существенно влияет на значение равновесной растворимости молекулярных кристаллов лекарственных соединений, которая, в свою очередь, способствует процессу достижения препаратом биологических мишеней в человеческом организме.

Методом переноса 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 дифференциально-сканирующей калориметрии проанализированы термофизические характеристики процессов плавления: энтальпии и температуры плавления.

Работа проводилась при поддержке программы президиума Российской академии наук «Фундаментальные науки медицине», гранта РФФИ № 09-03-00057.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ БИЦИКЛИЧЕСКИХ НЕЙРОПРОТЕКТОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Волкова Т.В.<sup>1</sup>, Суров О.В.<sup>1</sup>, Мазилова К.А.<sup>2</sup>, Прошин А.Н.<sup>3</sup>, Перлович Г.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

<sup>3</sup>Институт физиологически активных веществ Российской академии наук,

Черноголовка, Россия

vtv@isc-ras.ru

Во всем мире огромный резонанс в последние годы вызывает количественный рост и развитие патологий нервной системы и расстройств психики. Среди широкого спектра различных нейродегенеративных заболеваний особое место по своему негативному значению для общества играет болезнь Альцгеймера (БА).

В настоящее время не достигнуто полного понимания причин и хода болезни Альцгеймера. Исследования показывают взаимосвязь патологических изменений с накоплением бляшек и нейрофибриллярных клубков в тканях мозга. Современные методы терапии лишь несколько смягчают симптомы, но пока не позволяют ни замедлить, ни остановить развитие заболевания. Предлагаются различные способы предупреждения болезни Альцгеймера и имеется целый ряд препаратов, препятствующих ее развитию.

Представленные в данной работе в качестве потенциальных препаратов для лечения болезни Альцгеймера вновь синтезированные бициклические соединения (N-(3-тиа-1-азабицикло[3.3.1]нон-2-илиден)-4-(трифторометил)анилин (t-4202); 4-фторо-N-(3-тиа-1-азабицикло[3.3.1]нон-2-илиден)анилин (t-4205) и 4-метил-N-(3-тиа-1-азабицикло[3.3.1]нон-2-илиден)анилин (t-4208) являются важным классом гетероциклических соединений и вызывают огромный интерес благодаря их биологической активности.

Соотношение между специфическими (донорно-акцепторные, водородное связывание, кулоновское взаимодействие) и неспецифическими (ван дер Ваальсовские) взаимодействиями в кристаллической решетке существенно влияет на значение равновесной растворимости молекулярных кристаллов лекарственных соединений, которая, в свою очередь, способствует процессу достижения препаратом биологических мишеней в человеческом организме. В данной работе для поиска соотношений между параметрами кристаллической решетки - с одной стороны, и сублимационными и термофизическими характеристиками – с другой, при помощи методик, описанных в наших предыдущих работах [1], были проведены сублимационные и ДСК – эксперименты.

Расчитаны термодинамические функции процессов сублимации и проведен сравнительный анализ влияния положения и природы заместителей на сублимационные характеристики.

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) изучены процессы плавления молекулярных кристаллов выбранных соединений и получены их термофизические характеристики.

Работа проводилась при поддержке программы президиума Российской академии наук «Фундаментальные науки медицине», гранта РФФИ № 09-03-00057.

1. Г.Л. Перлович, А.Н. Прошин, Т.В. Волкова, С.В. Курков, В.В. Григорьев, Л.Н. Петрова, С.О. Бачурин. *J. Med. Chem.*, 2009, **52**, 1845-1852.



**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНОГО И ПРИМЕСНОГО СОСТАВА НАНОПОРОШКОВ  $Al_2O_3-ZrO_2-CeO_2$**

*Волченкова В.А., Казенас Е.К., Подзорова Л.И., Дергунова Н.Н., Кряжсков И.И.,  
Овчинникова О.А., Пенкина Т.Н.*

Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения  
им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия, Ленинский пр., 49

e-mail: kazenase@ultra.imet.ac.ru

При синтезе нанопорошков заданного химического состава  $Al_2O_3-ZrO_2-CeO_2$ , используемых в медицине, необходимо проводить количественное определение как основных, так и примесных элементов получаемых соединений. Мы использовали метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП). Изучаемые цирконо-алюминиево-цериевые материалы являются достаточно сложными объектами исследования, как в плане переведения образцов в раствор, получения устойчивых растворов высоких концентраций легко гидролизующихся элементов циркония и гафния, так и широкого диапазона (от  $n \cdot 10^{-3}$  до  $n \cdot 10\%$ ) определяемых элементов: Al, Zr, Ce, Y, Yb, Hf, Ca, Mg, Na, Fe. Метод АЭС с ИСП требует переведения анализируемых образцов в раствор. В процессе исследований были опробованы несколько вариантов переведения проб в раствор. Наиболее эффективным оказалось автоклавное микроволновое растворение с использованием модуля MARS 5. Навеска образца 100 мг полностью растворялась за 60 минут в смеси концентрированных HF и  $HNO_3$ . После растворения образцов и удаления плавиковой кислоты остатки переводили с помощью 4M HCl в мерные колбы емкостью 100 мл. Такая высокая концентрация кислоты необходима для получения устойчивых растворов циркония и гафния. Полученные растворы перед съемкой разбавляли в 10 раз 1M HCl. Исследования проводились на последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой фирмы «HORIBA JOBIN YVON» – модель «ULTIMA 2» (Франция), являющемся прибором последнего поколения. Разрешение: 5 рм в диапазоне 120-320 нм, 10 рм в диапазоне 320-800 нм. Была проведена оценка спектральных помех и выбраны аналитические длины волн для каждого определяемого элемента:  $\lambda_{Hf} = 264,141$  нм;  $\lambda_{Zr} = 343,823$  нм,  $\lambda_{Al} = 396,152$  нм,  $\lambda_{Ce} = 413,380$  нм.  $\lambda_Y = 371,029$  нм,  $\lambda_{Yb} = 328,927$  нм,  $\lambda_{Ca} = 317,933$  нм,  $\lambda_{Fe} = 259,940$  нм,  $\lambda_{Mg} = 279,806$  нм,  $\lambda_{Na} = 589,592$  нм. При изучении взаимных влияний определяемых элементов установлено, что при содержании элементов на уровне 0,1 -10 мкг/мл взаимные влияния не проявляются. Картина влияния матричного элемента алюминия не одинакова для разных элементов и более сложная, чем влияние кислот. Для уменьшения погрешности определения элементов, использовали градуировочные растворы полностью имитирующие матричный и кислотный состав анализируемых образцов. Из-за отсутствия стандартных образцов состава керамики для подтверждения правильности полученных результатов определения элементов проводили их сравнение с данными гравиметрического, атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного методов анализа. Получена хорошая сходимость результатов определения разными методами. Новые методики позволили экспрессно проводить анализ образцов из ограниченного количества материала (от 1 мг) и определять примеси (Y, Yb, Hf, Ca, Mg, Na, Fe - от  $1 \cdot 10^{-3}\%$  и больше) и матричные элементы (Al, Zr, Ce - до 50%) с хорошими метрологическими характеристиками. Относительное стандартное отклонение ( $S_r$ ) составляет 0,05-0,005 при содержании элементов от 1 до 50% и не превышает 0,15 при содержании элементов от 0,001 до 0,1%.

## БИОКРИСТАЛЛОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ОЦЕНКЕ ДЕЙСТВИЯ РАЗЛИЧНЫХ СТРЕССИРУЮЩИХ ФАКТОРОВ

*Гришина А.А., Мартусевич А.К., Анашкина А.А.*

Нижегородский государственный университет им Н.И. Лобачевского  
alleneno4ek@mail.ru

Известно, что в условиях чрезвычайной ситуации единой реакцией на раздражитель является общий адаптационный синдром, направленный на мобилизацию резервных возможностей и перестройку гомеостатических механизмов. Важно, что даже в рамках универсальной реакции воздействие разных агентов несет в себе различные черты специфичности, что детерминирует соответствующие особенности ответа организма, в той или иной степени трансформирующие проявления адаптационного синдрома. В связи с этим, целью работы служило изучение влияния кратковременной физической нагрузки и адреналина на состояние системы крови крыс.

Исследование проведено на 30 белых крысах, которые были разделены на 3 группы (интактные; крысы, подвергнутые физической нагрузке в виде плавания; крысы, которым проводили инъекцию адреналина).

В целях изучения кристаллогенных свойств сыворотки крови животных приготавливали ее фации (Мартусевич А.К., Гришина А.А., 2009). Оценочными параметрами выступали кристаллизуемость и степень деструкции фации.

Воздействие стрессирующих факторов на организм животного приводит к повышению уровня кристаллизуемости относительно интактных крыс, причем менее значимое усиление наблюдается при адреналовой токсемии, что может быть объяснено суммацией эффектов. Адреналин, способствуя развитию типичной реакции системы крови на стресс, обладает антиагрегационным действием, вызывая умеренное повышение кристаллизуемости по сравнению с интактными животными. Плавание привело к выраженному усилению кристаллизации, что может быть вызвано целым комплексом факторов, в числе которых общий адаптационный синдром, реакции на низкотемпературный стресс и повышение двигательной активности.

Правильность протекания процессов кристаллизации изучалась с помощью оценки степени деструкции фации. Данный параметр в экспериментальных группах оставался выше, чем у интактных животных на протяжении всего эксперимента. В группе, животные которой подверглись плаванию, максимальная деструкция регистрировалась на 30-60-й минутах с последующим снижением уровня к суткам с момента начала эксперимента. Введение адреналина вызывало резкое усиление деструкции уже через 15 минут после воздействия с дальнейшей нормализацией к окончанию суток с момента наблюдения, однако изучаемый показатель оставался в рассматриваемой группе самым высоким на протяжении всего эксперимента.

В целом, динамика кристаллогенного потенциала визуализирует типичность ответа организма на принципиально различные стрессирующие воздействия. В то же время адреналовая токсемия и плавание в холодной воде сохраняют черты специфичности воздействия. Речь в данном случае идет об общих закономерностях реагирования клеток на различные патогенные воздействия, а также о развитии типовых патологических процессов, реализуемых по единому алгоритму практически независимо от первичного инициирующего агента. Предполагается, что воздействие на клетки тканей и органов разных повреждающих факторов вызывает запуск универсального ответа вследствие действия сходных молекулярных механизмов повреждения при различных причинах, его вызвавших.

## ОСЦИЛЛЯЦИОННАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ ОКСАЛАТНЫХ ПОЧЕЧНЫХ КАМНЕЙ

*Изатулина А.Р., Штукенберг А.Г., Пунин Ю.О.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия  
[alina.izatulina@mail.ru](mailto:alina.izatulina@mail.ru)

Наиболее распространенными патогенными органоминеральными агрегатами являются камни мочевой системы, механизмы образования которых до сих пор остаются не ясны. Среди минеральных фаз, слагающих почечные камни человека, наиболее распространены оксалаты кальция. Оксалатные камни составляют, в зависимости от региона, 45-80% всех уролитов и сложены увеллитом  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , либо реже уедделлитом  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Достаточно часто встречаются и биминеральные камни. Изучение онтогенических особенностей оксалатных почечных камней позволяет сделать вывод о существенно нестационарном характере их кристаллизации. Об этом говорят вариации фазового состава оксалатных камней, а также их очень сильно выраженные макро- и микрозональность. Зоны оксалата чередуются со слоями органического вещества разной мощности. Зональность содержит информацию о динамике процесса камнеобразования, и в определенной степени о его условиях. Цель данной работы - охарактеризовать зональность по органическому веществу увеллитовых почечных камней количественно и попытаться извлечь из нее информацию о факторах, влияющих на возникновение оксалатных почечных камней. Для детального количественного описания этой структуры нами был выполнен математический анализ зависимостей интенсивности окраски от радиальной пространственной координаты. В предположении постоянства средней скорости роста камня эту зависимость можно рассматривать как временной ряд. Изучение профилей разных камней разных пациентов и разных участков в пределах одного профиля показывает, что динамика образования всех камней схожа и характеризуется наличием периодической и хаотической составляющих. В пределах профиля зональности по всему камню можно выделить области с двумя различными типами динамики. Участкам с малым количеством органической компоненты соответствует более сложная динамика с фрактальной размерностью странного аттрактора  $D = 3,3$  (предположительно это участки с относительно быстрым ростом сферолита). Участкам, содержащим большее количество органики (росшим медленнее), соответствует более простая динамика с  $D = 2,3$ . Для описания процесса формирования зональности в богатых органическим веществом участках требуется в среднем на один параметр меньше.

Зональность оксалатных уролитов отражает динамику изменения состава мочи на поверхности растущего камня, и может быть вызвана как внешними колебаниями параметров физиологического раствора, так и автоколебательными процессами роста камня. Причины таких колебаний неизвестны, и их определение является общей целью дальнейшей работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-05-00881-а).

**СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ  
ПРОИЗВОДНЫХ СЕСКВИТЕРПЕНОВЫХ ЛАКТОНОВ МЕТИЛИОДИДОВ  
ДИМЕТИЛАМИНОАРГЛАБИНА И ДИЭТИЛАМИНОАРГЛАБИНА**

*Касенова Ш.Б., Адекенов С.М., Касенов Б.К., Тухметова Ж.К.*

АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия»,

Республика Казахстан, 100009, г. Караганда, ул. М. Газалиева, 4,

E-mail: [phytoinform@nursat.kz](mailto:phytoinform@nursat.kz)

В данной работе приводятся результаты расчета  $\Delta_f H^0(298,15)$  кристаллических аналогов сесквитерпеновых лактонов метилиодидов диметиламиноарглабина ( $C_{18}H_{28}O_3NI$ ) и диэтиламиноарглабина ( $C_{20}H_{32}O_3NI$ ) (таблица). Указанные соединения обладают биологически активными свойствами и представляют интерес в качестве действующих веществ лекарственных препаратов.

**$\Delta_f H^0(298,15)$  производных  $[C_{18}H_{28}O_3N]^+$  (X),  $[C_{20}H_{32}O_3N]^+$  (Y), кДж/моль  
(точность расчета  $\pm 5\%$ )**

№ п.п.	Соединение	$-\Delta_f H^0(298,15)$	№ п.п.	Соединение	$-\Delta_f H^0(298,15)$	№ п.п.	Соединение	$-\Delta_f H^0(298,15)$
1	XF	497	23	XAlO <sub>2</sub>	1080	45	Y <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1047
2	XBr	294	24	XBO <sub>2</sub>	908	46	Y <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	856
3	XCl	334	25	XReO <sub>4</sub>	1016	47	Y <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub>	886
4	XClO <sub>4</sub>	309	26	XMnO <sub>4</sub>	752	48	Y <sub>2</sub> S	642
5	XClO <sub>3</sub>	288	27	X <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1890	49	Y <sub>2</sub> Se	383
6	XBrO <sub>3</sub>	276	28	X <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1233	50	YNO <sub>3</sub>	402
7	XJO <sub>3</sub>	431	29	X <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	1433	51	YNO <sub>2</sub>	296
8	X <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1251	30	X <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	1259	52	Y <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1801
9	X <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	970	31	XVO <sub>3</sub>	1083	53	Y <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2979
10	X <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	931	32	XNbO <sub>3</sub>	1262	54	Y <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1036
11	X <sub>2</sub> TeO <sub>4</sub>	1115	33	X <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	1389	55	Y <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1199
12	X <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1019	34	YF	484	56	YAlO <sub>2</sub>	1093
13	X <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	829	35	YBr	249	57	YBO <sub>2</sub>	922
14	X <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub>	859	36	YCl	301	58	YReO <sub>4</sub>	1030
15	X <sub>2</sub> S	319	37	YClO <sub>4</sub>	323	59	YMnO <sub>4</sub>	767
16	X <sub>2</sub> Se	360	38	YClO <sub>3</sub>	303	60	Y <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1918
17	X.NO <sub>3</sub>	388	39	YBrO <sub>3</sub>	290	61	Y <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1261
18	X.NO <sub>2</sub>	283	40	YJO <sub>3</sub>	445	62	Y <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	1461
19	X <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1760	41	Y <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1278	63	Y <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	1286
20	X <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2925	42	Y <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	997	64	YVO <sub>3</sub>	1097
21	X <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1009	43	Y <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	958	65	YNbO <sub>3</sub>	1276
22	X <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1172	44	Y <sub>2</sub> TeO <sub>4</sub>	1144	66	Y <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	1030

**КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО (4S, 5S)2-4(МЕТОКСИФЕНИЛ)-3,4-ДИМЕТИЛ-5-  
ФЕНИЛОКСАЛИДИНА (C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>)**

Касенова Ш.Б., Адекенов С.М., Касенов Б.К., Тухметова Ж.К., Фазылов С.Д.

АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия»,

Республика Казахстан, 100009, г. Караганда, ул. М. Газалиева, 4,

E-mail: [phytoinform@nursat.kz](mailto:phytoinform@nursat.kz)

Исследование термодинамических свойств биологически активных веществ является одним из важных вопросов физической органической химии. Из термохимических характеристик, как теплоемкость и его температурные зависимости необходимы для определения ряда термодинамических констант, моделирования процессов синтеза действующих веществ новых биопрепаратов с заданными характеристиками и выявления фундаментальной зависимости «структура-энергетика-биоактивность» у биологически активных соединений.

В связи с вышеизложенным, целью данной работы является экспериментальное исследование температурной зависимости теплоемкости кристаллического (4S, 5S)2-4(метоксифенил)-3,4-диметил-5-фенилоксалидина C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>.

Калориметрическое исследование изобарной теплоемкости исследуемого соединения измеряли на серийном калориметре ИТ-С-400 в интервале 173-298 К. Из-за относительно низких значений температур плавления соединений измерения проводили с использованием хладагента. Хладагентом служил жидкий азот. В таблице приведены результаты калориметрических исследований.

Таблица. Экспериментальные данные удельной [ $C_p \pm \bar{\delta}$ , Дж/(г·К)] и мольной теплоемкостей C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub> [ $C_p^0 \pm \Delta$ , Дж/(моль·К)]

T, К	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \Delta$
173	0,5078±0,0127	144±11
198	0,7165±0,0214	203±16
223	0,8391±0,0254	237±19
248	1,0510±0,0237	297±24
273	1,1909±0,0384	337±27
298	1,2532±0,0391	355±28

На основании обработки экспериментальных данных установлено, что зависимость  $C_p^0 \sim f(T)$  C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub> описывается следующим уравнением [Дж/(моль·К)]:

$$C_p^0 = -(10,55 \pm 0,84) + (1305,72 \pm 103,54) \cdot 10^{-3} T - (21,4 \pm 1,7) \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Для определения погрешностей коэффициентов в уравнении использовали величины средних случайных погрешностей для всего исследуемого температурного диапазона.

Таким образом, в результате проведенных исследований впервые экспериментальным методом калориметрии установлена фундаментальная термохимическая константа – стандартная теплоемкость C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>, равная 355±28 Дж/(моль·К).

## К ВОПРОСУ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСАЛАТОВ КАЛЬЦИЯ В ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА

Изатулина А.Р., Пунин Ю.О., Штукенберг А.Г.<sup>1</sup>, Голованова О.А.<sup>2</sup>, Каюков Р.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Омский государственный университет, Омск, Россия

[alina.izatulina@mail.ru](mailto:alina.izatulina@mail.ru)

Интерес к изучению оксалатного минералообразования в живых организмах обусловлен прежде всего его широким распространением. Оксалаты кальция встречаются в организмах человека (камни мочевой системы, кальцификаты легких, кристаллы в костном мозге и т.д.) и животных (камни мочевой системы кошек), а также в растениях. Наиболее часто оксалаты кальция встречаются в составе патогенных образований в мочевой системе человека. В зависимости от региона доля оксалатных почечных камней составляет от 50% до 75%. Оксалатные мономинеральные камни обычно сложены одноводным оксалатом кальция уэвеллитом  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , либо (реже) двухводным оксалатом кальция уэдделлитом  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Достаточно часто встречаются и биминеральные камни, сложенные обоими оксалатами. Цель данной работы – на основе результатов модельных экспериментов попытаться определить факторы, влияющие на формирование разных фаз оксалатов кальция и в целом на оксалатное камнеобразование в организме человека.

Термодинамические расчеты показывают, что в диапазонах рН и концентраций, характерных для физиологического раствора, наиболее стабильной фазой является гидроксилapatит. Вероятность нахождения оксалата кальция в равновесии с гидроксилapatитом в физиологических условиях очень мала. Результаты проведенных нами модельных экспериментов не противоречат данным термодинамического расчета. В широком интервале концентраций и рН оксалат кальция не был обнаружен ни в одном из опытов. В литературе существует несколько предположений, объясняющих возможность образования оксалатов кальция в мочевой системе человека. Среди основных факторов, контролирующих генезис данных минералов, выделяют: подкисление рН мочи до 4,5–6,0, увеличение концентрации оксалат-иона до 1,0–1,5 ммоль/л (оксалатурия), наличие определенных органических веществ. Действительно, при увеличении концентрации оксалат ионов до 1,5 ммоль/л в аналоге физиологического раствора образуются оксалаты кальция, что подтверждает связь оксалатного уролитиаза с оксалатурией. Однако влияние кислотности раствора как параметра стабилизирующего образования оксалатов в наших опытах не подтверждается - вплоть до рН 4,0 оксалатов в осадках не обнаружено.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-05-00881-а).

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ НАСЫЩЕНИЯ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ ПРЕПАРАТАМИ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ ОПУХОЛЕЙ КОСТИ

<sup>1</sup>Красноперова А.П., <sup>1</sup>Юхно-Г.Д., <sup>2</sup>Вырва О.Е., <sup>2</sup>Малышкина С.В.,  
<sup>2</sup>Бадрадинова И.В., <sup>2</sup>Бурлака В.В.

<sup>1</sup>Институт патологии позвоночника и суставов,  
лаборатория экспериментального моделирования, г. Харьков, Украина  
<sup>2</sup>Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, 61077,  
г. Харьков, Украина пл. Свободы 4, [alla.p.krasnopyorova@univer.kharkov.ua](mailto:alla.p.krasnopyorova@univer.kharkov.ua)

Повышение эффективности хирургического лечения костных опухолей является важнейшей задачей онкологии. В этой связи наиболее актуальным является поиск и создание биоматериалов, которые бы не изменяли своих свойств под влиянием противоопухолевых препаратов; биоматериалов - носителей лекарственных веществ, структура и состав которых не влияют на активность и вымывание этих препаратов. Имплантант в идеальном случае должен быть биологически совместим с тканью: не должен быть токсичным, не должен вызывать отрицательных иммунных и других реакций со стороны организма, не должен отторгаться организмом как инородное тело

Использование насыщенных противоопухолевыми препаратами имплантационных материалов привлекает тем, что дает возможность оптимального местного использования необходимой концентрации препаратов, значительно уменьшить общее влияние химиотерапии и снизить количество побочных эффектов.

В настоящей работе в опытах *in vitro* изучена эффективность насыщения пористых образцов гидроксилпатита (ГАП) и корунда противоопухолевым препаратом метотрексатом натрия, меченым <sup>22</sup>Na и динамика его вымывания. Для исследования было использовано пассивное насыщение керамики. С этой целью гранулы ГАП и корунда заливали раствором меченого <sup>22</sup>Na-метотрексата и выдерживали в термостате при 37<sup>0</sup>C до установления термодинамического равновесия, которое наступает через 12 ч. Насыщение керамик метотрексатом определяли по остаточной радиоактивности раствора. Радиоактивность проб раствора измеряли с помощью альфа-бета радиометра NRR 610 (Tesla).

Установлено, что гранулы биоактивного ГАП в два раза больше поглощали метотрексат натрия, чем гранулы корунда. Полученные данные свидетельствуют, о большей объемной емкости пористой структуры ГАП, что может быть обусловлено наличием в гранулах ГАП сквозных соединенных макро- и микропор в отличие

Вымывание метотрексата натрия из образцов изучали в опытах в физиологический раствор и в культуральную среду. В опытах *in vivo*- в экспериментах на белых лабораторных крысах.

Интенсивность вымывания препарата из образцов керамик в физиологический раствор определялась путем последовательного отбора проб и измерения их радиоактивности. Погрешность измерения радиоактивности составляла не более 2%.

Для опытов *in vivo* на белых лабораторных крысах был использован гидроксилпатит, так как он обладает большей пористостью, чем корунд и интенсивность вымывания препарата у него выше. При имплантации в мышцу крыс гидроксилпатита, насыщенного метотрексатом натрия наблюдалось его вымывание, наличие которого определяли по измеренной радиоактивности мышц, крови и печени.

Таким образом, полученные данные указывают на возможность создания локальных высоких концентраций препарата при имплантации насыщенных образцов керамики.

## РАСТВОРИМОСТЬ ТАРТРАТА НАТРИЯ В РЯДУ ГЛИКОЛЕЙ $\text{HOCH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$

*Красноперова А. П., Юхно Г. Д.*

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, 61077,

г. Харьков, пл. Свободы, 4, Украина

e-mail: [alla.p.krasnopyorova@univer.kharkov.ua](mailto:alla.p.krasnopyorova@univer.kharkov.ua)

В настоящее время накоплен значительный теоретический и экспериментальный материал по растворимости различных веществ в воде. Гораздо меньше работ посвящено растворимости в неводных растворителях.

Большой научный и практический интерес как растворители вызывают полиэтиленгликоли, которые являясь разомкнутыми аналогами краун-эфиров способны эффективно координировать катионы щелочных металлов.

В связи с изложенным, исследование растворяющей способности гликолей по отношению к солям щелочных металлов, представляет существенный интерес, как для развития теории растворимости, так и для решения целого ряда практических задач.

В работе изучена растворимость тартрата натрия в этиленгликоле (ЭГ), диэтиленгликоле (ДЭГ), триэтиленгликоле (ТЭГ), тетраэтиленгликоле (ТТЭГ) и полиэтиленгликолях с М.М. 300, 400 и 600 определяли методом изотермического насыщения. Концентрацию насыщенного раствора определяли методом радиоактивных индикаторов с использованием изотопа  $^{22}\text{Na}$  при 298,15К.

Анализ полученных данных показал, что растворимость тартрата натрия с ростом числа оксиэтильных групп в гликолях падает. Зависимость логарифма растворимости исследуемой соли от обратной величины диэлектрической проницаемости изученных гликолей нелинейная и не подчиняется уравнению Измайлова, согласно которому растворимость соли в ряду растворителей одной химической природы является линейной функцией от  $1/\epsilon$ .

На изотерме зависимости растворимости тартрата натрия от числа эфирных групп в гликолях можно выделить две области.

Резкое уменьшение растворимости  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  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  $\text{Me}^+$ , 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 (первая область).

Более плавное уменьшение растворимости тартрата натрия при переходе от ТТЭГ к ПЭГ-600 (вторая область) вероятно связано с двумя взаимопротивоположными факторами: падением диэлектрической проницаемости и резким ростом дипольного момента гликолей.

Таким образом, кроме диэлектрической проницаемости существенное влияние на растворимость исследуемой соли, оказывают конформационные преобразования молекул оксиэтилированных гликолей по мере роста числа оксиэтильных групп.



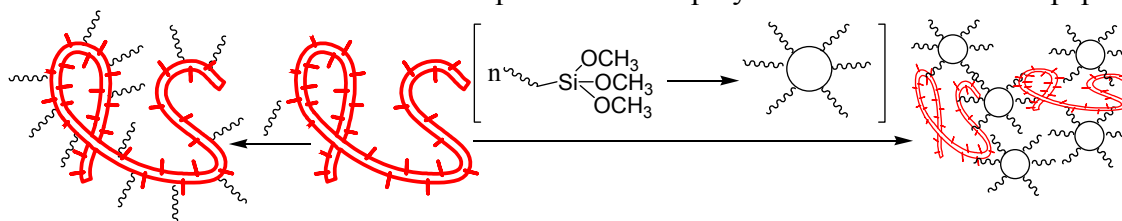
## HYBRID ORGANOSILICA SPHEROID PARTICLES ON THE BASE OF FUNCTIONAL DERIVATIVES OF 3-AMINOPROPYLTRIMETHOXYSILANE: SYNTHESIS AND RECEPTOR PROPERTIES TOWARDS BIOLOGICALLY RELEVANT SUBSTRATES

*Gorbachuk V.V., Meleshina M.V., Yakimova L.S., Mostovaya O.A., Stoikov I.I.*

A.M. Butlerov Chemical institute, Kazan State University, Kremlevskaya St. 18, 420008, Kazan, Russian Federation; fax: +7 8432 92 4330; e-mail: leongard87@mail.ru

One of intensively developing directions of supramolecular chemistry is creation of colloid particles, which are capable of biologically relevant substrates recognition. Existing polytopic receptors, as a rule, bind substrate via Coulomb interactions of particle's charged surface with biopolymer's charged segments. Therefore, creation of particles, which would be able to effectively recognize biopolymers via specific interactions, remains unsolved.

As precursors for hybrid organosilica particles synthesis were used functional derivatives of 3-aminopropyltrimethoxysilane, containing aminophosphonate, phenylurea, amide, amidine, guanidine and amidocarboxyl groups, which are capable of forming intermolecular bonds and to form complexes with biopolymers such as DNA and peptides.



Colloid particles were yielded by method of hydrolytic polycondensation of synthesized compounds in aqueous and water-organic systems. Properties and structure of particles are studied by methods of combined thermogravimetry and differential scanning calorimetry, atomic force microscopy, dynamic light scattering method, IR-, UV- and fluorescent spectroscopies.

Work was performed under financial support of Russian fond of fundamental research (08-03-91106-CRDF), program of joint grants CRDF (RUC1-2910-KA-07) and grant of RF president (MK-6390.2010.3).

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ КОФЕРМЕНТА ПИРИДОКСАЛЬ-5'-ФОСФАТА С АМИНОКИСЛОТАМИ

*Венедиктов Е.А., Баранников В.П., Баделин В.Г., Тарасова Г.Н.*

Институт химии растворов РАН, 153045 Россия, г. Иваново, Академическая 1  
vpb@isc-ras.ru

Реакции пиридоксаль-5'-фосфата (POP) с аминокислотами лежат в основе биологически важных ферментативных процессов. Эффективность связывания аминокислот коферментом зависит от структуры молекул аминокислот и их состояния в растворе. В данной работе изучена кинетика реакции кофермента пиридоксаль-5'-фосфата с глицином, L-лизинном и L-аспарагиновой кислотой в фосфатном буферном растворе с pH=7.35 в интервале температур от 288 до 308 К с использованием спектрофотометра *Agilent 8455* со скоростной системой контроля кинетики реакций *Pro-K.2000*. Разрешение по времени составляло 0.1 секунды. Погрешность измерения оптической плотности равна 0.003. В экспериментах регистрировали изменения в разностном электронном спектре поглощения POP при добавках аминокислоты,

регистрируемом относительно раствора свободного РОР той же концентрации при трех длинах волн: 278; 375; 430 нм. Для расчета кинетических характеристик реакции использовали данные об изменениях в спектре, регистрируемые в течение первых 10 минут после смешения растворов реагентов. Обработка кинетических данных была проведена по уравнению первого порядка, поскольку один из реагентов (аминокислота) находится в значительном избытке. Определены константы скорости и энергии активации реакции. Константы скорости реакции с L-лизином, рассчитанные из спектральных данных при трех различных длинах волн, хорошо согласуются между собой.

В изученном ряду аминокислот максимальная скорость реакции и минимальная энергия активации характерна для взаимодействия с глицином, доминирующей формой которого в данных условиях является цвиттер-ион. Установлено, что наличие избыточного положительного заряда в боковой цепи лизина или отрицательного избыточного заряда в боковой цепи аспарагиновой кислоты замедляет реакцию с коферментом и увеличивает энергию активации процесса. Результаты свидетельствуют о сильном влиянии электростатических взаимодействий на кинетические характеристики реакции между мультиполярными частицами кофермента и аминокислот. Обсуждаются закономерности влияния зарядового распределения аминокислот на кинетику их связывания коферментом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, региональный грант 09-03-97510-р\_центр\_a.

## СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КРИСТАЛЛОВ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗАМИДА

*Манин А.Н., Волкова Т.В., Перлович Г.Л.*

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,  
Иваново, Россия, E-mail: [anm@isc-ras.ru](mailto:anm@isc-ras.ru)

Термодинамические параметры сублимации молекулярных кристаллов являются важными экспериментальными характеристиками, используемыми в качестве реперных значений для нормировок функций парных потенциалов. Кроме этого, существует достаточно много работ посвященных анализу взаимосвязи структурных характеристик кристаллов с их термодинамическими и термофизическими функциями. Объясняется это, прежде всего, огромным интересом фармацевтической промышленности к созданию хорошо растворимых лекарственных препаратов с низкими значениями энергий кристаллических решеток.

В качестве объектов для исследований были выбраны гидрокси- изомеры бензамида: 2- (2-ОН-BZA), 3- (3-ОН-BZA), 4- (4-ОН-BZA) гидроксибензамиды. Данные соединения обычно используются как пролекарственные молекулы для моделирования молекулярного взаимодействия с различными типами биологических мембран. Более того, 2-гидроксибензамид (салициламид) употребляется в качестве лекарственного препарата с ярко выраженным противовоспалительным, анальгезирующим и жаропонижающим действием. Гидроксибензамиды применяются при дизайне сокристаллов в качестве неактивного фармацевтического компонента с целью улучшения растворимости основного лекарственного компонента системы. Кроме этого, отмеченные соединения используются для тестовых выборок в построении корреляционных моделей, предсказывающих физико-химические свойства вновь разрабатываемых препаратов.

Методом переноса инертным газом-носителем были получены температурные зависимости давлений насыщенных паров и рассчитаны термодинамические функции процессов сублимации для 2-, 3- и 4- гидроксibenзамидов. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучены процессы плавления выбранных соединений. Проанализированы рентгеноструктурные данные гидроксизомеров бензамидов, описаны топологии сеток водородных связей в терминологии топологических графов. Получены корреляционные зависимости между термодинамическими функциями сублимации и параметром, характеризующим плотность упаковок молекул в кристаллической решетке.

Для описания плотности упаковки молекул в кристалле был введен параметр  $\beta = V^{\text{free}}/V^{\text{vdw}}$  (обратно пропорционален плотности упаковки), который показывает, насколько сильно изменяется свободный объем, приходящийся на одну молекулу в кристалле ( $V^{\text{free}}$ ), при увеличении ее ван дер Ваальсовского объема ( $V^{\text{vdw}}$ ). Обнаружено, что введение любого заместителя в молекулу бензамида приводит к уменьшению плотности упаковки молекул в кристалле.

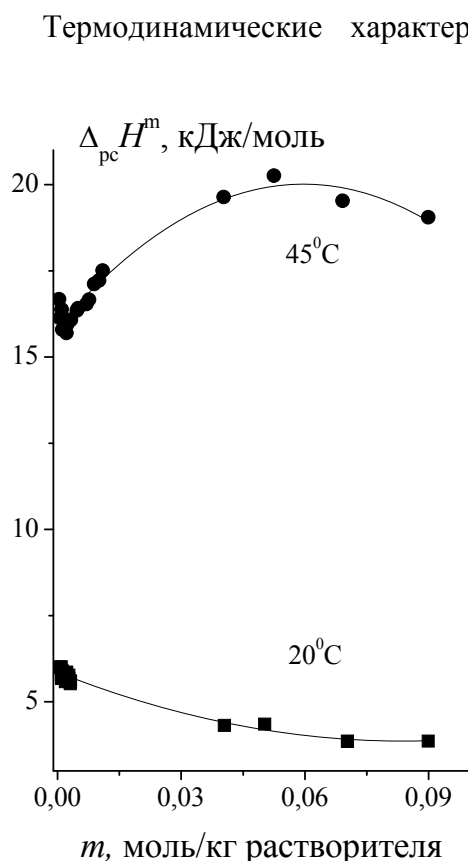
Работа была поддержана грантом РФФИ N 09-03-00057\_a, грантами отделения и президиума РАН «Медицинская и биомолекулярная химия» и «Фундаментальная наука медицине».

## ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ ДИКЛОФЕНАКА ЦЕЗИЯ В ВОДЕ ПРИ 20-45<sup>0</sup>С

*Манин Н.Г.<sup>1,2</sup>, Воробьева Е.С.<sup>2</sup>, Перлович Г.Л.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН, Россия, Иваново, ул. Академическая, 1

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново, пр.Ф.Энгельса, 7, E-mail: [mng@isc-ras.ru](mailto:mng@isc-ras.ru)



Целью работы было изучить изменение термодинамических характеристик водных растворов диклофенака цезия (Cs\_DC) в интервале температур 20-45<sup>0</sup>С и концентрации вплоть до насыщения ( $m < 0.1$  моль/кг растворителя). На основе этих данных рассмотреть особенности организации самого раствора в целом и его компонентов в частности. Для этого были измерены энтальпии растворения (и

разведения) Cs\_DC в воде на изопериболическом микрокалориметре при 20, 25, 35 и 45<sup>0</sup>С с погрешностью 0,6-1% в интервале концентраций 0,0003-0,1 моль/кг растворителя (часть данных представлена на рисунке). В рамках модели Питцера с учетом полученных данных был рассчитан полный набор термодинамических характеристик как раствора, так и компонентов раствора вода-Cs\_DC.

В докладе приведены и обсуждаются полученные зависимости.

### ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ ДИКЛОФЕНАКА РУБИДИЯ В ВОДЕ ПРИ 20-45<sup>0</sup>С

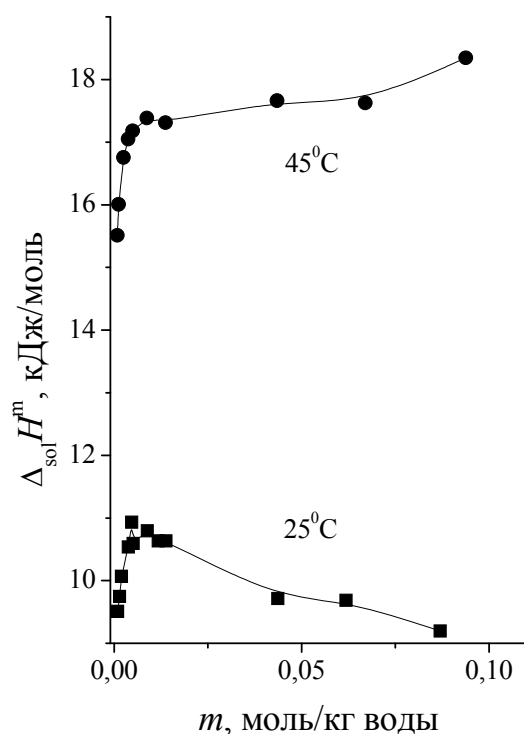
*Манин Н.Г.<sup>1,2</sup>, Седова Е.В.<sup>2</sup>, Перлович Г.Л.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,  
Россия, Иваново, ул. Академическая,1

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Россия, Иваново, пр.Ф.Энгельса,7

E-mail: [mng@isc-ras.ru](mailto:mng@isc-ras.ru)

Термодинамические характеристики растворов лекарственных соединений могут иметь интерес как при изучении процессов зародышеобразования и роста различных полиморфных модификаций лекарственных соединений, так и при изучении их состояния в растворе. Особый интерес вызывают водные растворы, как системы, моделирующие межклеточные пути транспорта лекарственных веществ.



Настоящее исследование продолжает изучение водных растворов солей ряда щелочных металлов диклофенака. Целью работы было получить изменение термодинамических характеристик водных растворов диклофенака рубидия (Rb\_DC) в интервале температур 20-45<sup>0</sup>С и концентрации вплоть до насыщения ( $m < 0.1$  моль/кг растворителя). На основе которых рассмотреть особенности организации самого раствора в целом и его компонентов в частности. Для этого были измерены энтальпии растворения (и разведения) Rb\_DC в воде на изопериболическом микрокалориметре при 20, 25, 35 и 45<sup>0</sup>С с погрешностью 0,6-1% в интервале концентраций 0,0006-0,1 моль/кг растворителя (часть данных представлена на рисунке). В рамках модели Питцера с учетом полученных данных был рассчитан полный набор термодинамических характеристик как раствора, так и компонентов раствора вода-Rb\_DC.

В докладе приведены и обсуждаются полученные зависимости.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

*Ткаченко М.Л.\*; Мощенский Ю.В.\*\*; Лосева М.А.\*\**

\*Самарский государственный медицинский университет (СамГМУ),  
РФ, г. Самара, ул. Чапаевская, 145; [tka-mikhail@narod.ru](mailto:tka-mikhail@narod.ru)

\*\*Самарский государственный технический университет (СамГТУ),  
РФ, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244; [mall19@yandex.ru](mailto:mall19@yandex.ru); [yvmos@yandex.ru](mailto:yvmos@yandex.ru)

Создание новых композиций различного назначения (рабочих тел тепловых аккумуляторов, керамики, сверхпроводников, полупроводников, антифризов, антиобледенителей и т.п.) невозможно без применения методов физико-химического анализа многокомпонентных систем. На данный момент актуальны работы по созданию композиционных лекарственных форм, обеспечивающих оптимальный эффект применения. Ранее подбор сочетаний лекарств велся практически интуитивно, основываясь на обширном опыте экспериментатора, потребностях рынка, требованиях технологических норм, то в данном случае поставлена задача поиска эвтектических смесей лекарственных веществ на основе методов физико-химического анализа и опираясь на фармакологическую целесообразность.

Для проведения исследований была сформирована базовая четырехкомпонентная система «1,3,7-триметил-1Н-пурин-2,6(3Н,7Н)-дион: N-(4-гидроксифенил) ацетамид: (2R)-2-[(1S)-1,2-дигидроксиэтил]-4,5-дигидроксифуран-3-он: 2-гидроксibenзамид» (таблица 1). Была сформирована также база данных элементов ограничения тройной системы: 6 двойных и 4 тройных системы.

Таблица 1

ИЮПАК	Торговое название	Брутто-формула	Температура плавления, С°
1,3,7-триметил-1Н-пурин-2,6(3Н,7Н)-дион	Кофеин	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	228
N-(4-гидроксифенил) ацетамид	Парацетамол	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	170
(2R)-2-[(1S)-1,2-дигидроксиэтил]-4,5-дигидроксифуран-3-он	Аскорбиновая кислота	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	180
2-гидроксibenзамид	Салициламид	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	140,8

При планировании эксперимента использован проекционно-термографический метод А.С. Космынина (ПТГМ), в основе которого лежит зависимость направленности и последовательности выделения фаз от положения полюсов кристаллизации компонентов и соединений исследуемой системы. Был изучен ряд одномерных политермических сечений, причем каждое сечение рассматривалось как индивидуальная система аналогичной мерности.

Представлены результаты исследования элементов ограничения четырехкомпонентной системы – двух ранее не исследованных трехкомпонентных систем «1,3,7-триметил-1Н-пурин-2,6(3Н,7Н)-дион – N-(4-гидроксифенил) ацетамид – (2R)-2-[(1S)-1,2-дигидроксиэтил]-4,5-дигидрокси-фуран-3-он», а также «1,3,7-триметил-1Н-пурин-2,6(3Н,7Н)-дион – 2-Гидроксibenзамид: (2R)-2-[(1S)-1,2-дигидроксиэтил]-4,5-дигидро-ксифуран-3-он» методом ПТГМ.

Исследования проводились на сканирующем микрокалориметре ДСК-500 (разработчик аналитической системы – проф., д.х.н. Мощенский Ю.В.).

## ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ КОМБИНИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ НАНОЧАСТИЦ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ И УЛЬТРАЗВУКА С ПОМОЩЬЮ БАКТЕРИАЛЬНЫХ И МИКРОМИЦЕТНЫХ МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

*Мазина С.Е., Гопин А.В.*

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, МГУ, дом 1, строение 3,  
химический факультет, [conophytum@mail.ru](mailto:conophytum@mail.ru)

Учитывая трудности проведения многочисленных экспериментов *in vivo* (в первую очередь, необходимость использования большого числа лабораторных животных) на стадии апробации и оценки эффективности новых лекарственных препаратов или терапевтических методов, зачастую предварительные (базовые) эксперименты проводят на модельных системах – клетках или бактериях *in vitro*. При этом основной проблемой при разработке методов, выполняемых *in vitro*, является проверка пригодности используемой модели для решения задач конкретных исследований. Целью данной работы была оценка возможности исследования соносенсибилизирующего эффекта наночастиц различной природы в методе сонодинамической терапии злокачественных опухолей на бактериальных и микромицетных модельных системах, поскольку поиск оптимальных режимов ультразвуковой терапии в рамках традиционных доклинических исследований представляет весьма сложную многопараметрическую задачу.

Оценку соносенсибилизирующих эффектов проводили на бактериях *Staphylococcus aureus*, грибах *Botrytis cinerea Pers*, *Penicillium chrysogenum Thorn.* и *Chaetomium globosum Kunze*. Из бактериальных клеток и спор грибов готовили суспензию, в которую добавляли наночастицы серебра, стабилизированные цитратом или мирамистином, или наночастицы золота, стабилизированные цитратом в концентрациях  $10^{-5}$  и  $10^{-6}$  г/мл. Суспензии подвергали ультразвуковому воздействию в течение 10 мин при интенсивностях ультразвука 1 и 5 Вт/см<sup>2</sup>. Далее аликвоту суспензии высаживали на питательные среды и учитывали число колониеобразующих единиц (КОЕ). Итоговый результат оценивали в процентном соотношении контроль/опыт.

Полученные данные свидетельствуют о снижении количества КОЕ бактерий и грибов под действием наноразмерного серебра, причем его антибактериальное воздействие увеличивалось при использовании в качестве стабилизатора мирамистина. Наночастицы золота не влияли на образование КОЕ бактерий и микромицетов. При совокупном воздействии ультразвука и наночастиц серебра происходило снижение числа КОЕ на 10-15% по сравнению с воздействием наносеребра без ультразвука. Обработка ультразвуком суспензии клеток и спор с наночастицами золота приводила к уменьшению количества КОЕ на 80%. Проведенные в приближенных к *in vitro* условиях (параметры ультразвука, концентрации соносенсибилизаторов) эксперименты на лабораторных животных показали сходные по общей тенденции результаты.

Таким образом, полученные результаты, по нашему мнению, подтверждают возможность использования бактериальных и микромицетных систем в качестве модельных для исследования соносенсибилизирующего эффекта наночастиц в методе сонодинамической терапии злокачественных опухолей.

## ПОЛОВОЗРАСТНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОГЕННЫХ СВОЙСТВ КРОВИ СВИНЕЙ

*Русских А.П., Мартусевич А.К.*

Вятская государственная сельскохозяйственная академия  
cryst-mart@yandex.ru

В настоящее время в свиноводстве широко распространён технологический принцип содержания животных. В промышленных условиях выращивания животных нагрузка на организм увеличивается, и часто выходит за рамки физиологической. Поэтому изучение состояния животных при использовании технологических принципов выращивания приобретает всё большую актуальность. Наиболее показательным в данном случае является исследование изменений, происходящих в онтогенезе, маркером которого, в частности, являются состав и свойства плазмы крови.

Материалы и методы исследования. Перед взятием крови было сформировано 3 группы животных различного пола, возраст которых составил 1, 3 и 6 месяцев. Взятие крови осуществлялось из краевой и центральной ушной вены с использованием вакуумных пробирок «Vacuette». Забранную кровь стабилизировали раствором гепарина в отношении 1 : 1. Материалом исследования являлась плазма крови, полученная от 18 свиней породы «Крупная белая». Затем приготавливали микропрепараты образованных систем «кровь-гепарин» в соответствии с методами классической кристаллоскопии и дифференциальной тезиграфии, используя в качестве базисных веществ 0,45%; 0,9% и 3% растворы хлорида натрия; 0,1N растворы гидроксида натрия и соляной кислоты. Изучение оптической плотности биокристаллов, образующихся в процессе дегидратации, осуществлялось на спектрофотометре Power Wave XS (Bio-Tek, USA), с использованием диапазона длин волн 300-400 нм.

Результаты исследования. Данные исследований, полученных с помощью классической кристаллоскопии, свидетельствуют, о том, что возрастные изменения направлены в сторону умеренного снижения значений оптической плотности у животных с 1 до 6 месяцев. Кристаллограммы фаций «плазма крови свиней – гепарин» характеризуются снижением степени деструкции с одновременным нарастанием кристаллизруемости, что свидетельствует об активации кристаллогенеза, сопровождающегося формированием более правильных структур.

При введении в комплекс «плазма крови - гепарин» 0,9 % раствора хлорида натрия наблюдается постепенное нарастание показателя оптической плотности биокристаллов при всех исследуемых длинах волн, достигая максимума у поросят 6 месячного возраста. Снижение значений параметра кристаллизруемости, сопровождаемое постепенным нарастанием степени деструкции фации свидетельствует о нарушении конформационной структуры формируемых кристаллов и дезактивацией кристаллогенеза биологической среды. Изменение значения кристаллизруемости и степени деструкции фации в сторону их снижения обусловлено особенностями ответной реакции биосистемы «плазма крови свиней - гепарин» на введение 0,9 % раствора хлорида натрия. В результате спектрометрического исследования биокристаллов дегидратированной крови свиней показаны достаточно четкие половозрастные особенности данных параметров фаций биоматериала животных.

Заключение. На основании анализа кристаллогенных свойств крови свиней, выращиваемых в условиях промышленного комплекса, имеет место тенденция к их специфическим негативным преобразованиям в онтогенезе. Данный факт привлекает внимание в плане оптимизации тактики промышленного содержания животных.

## ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ АМИНОКИСЛОТ L-АЛАНИНА И L-СЕРИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИСПИРТОВ

*Межевой И.Н., Баделин В.Г.*

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

[inm@isc-ras.ru](mailto:inm@isc-ras.ru)

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 белков делает затруднительным термодинамическое изучение этих взаимодействий. Поэтому довольно часто изучают взаимодействия небольших кристаллических биомолекул с компонентами раствора, которые моделируют поведение белков в смешанных растворителях.

Методом калориметрии растворения измерены интегральные энтальпии растворения  $\Delta_{\text{sol}}H^{\text{m}}$  L-аланина (Ala) и L-серина (Ser) 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 ( $\Delta_{\text{sol}}H^0$ ) и переноса ( $\Delta_{\text{tr}}H^0$ ) аминокислот из воды в смешанный растворитель. Показано, что  $\Delta_{\text{tr}}H^0$  определяются различными вкладами с противоположными знаками от конкурирующих в растворе взаимодействий различной природы и сольватационных процессов. Рассчитанные энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий  $h_{\text{xy}}$  аминокислот с молекулами соразтворителей имеет положительные значения. Это означает, что эндотермические процессы, связанные со структурной перестройкой раствора и высвобождением молекул воды из гидратных оболочек веществ, преобладают над прямыми взаимодействиями сольватированных полярных групп взаимодействующих молекул.

Энтальпийные коэффициенты парного взаимодействия увеличиваются в ряду: G-ol < EtD < 1,2-PrD. Более высокий  $h_{\text{xy}}$  для 1,2-пропиленгликоля по сравнению с этиленгликолем связан с наличием в молекуле дополнительной метильной группы, что содействует гидрофобной гидратации, проявляющейся в упрочнении водородных связей воды вокруг  $\text{CH}_3$ -групп. Это способствует увеличению структурной перестройке раствора при взаимодействии сольватированных молекул, увеличению эндо-эффектов и росту  $h_{\text{xy}}$ . Менее положительный  $h_{\text{xy}}$  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.

Приведены корреляционные зависимости коэффициентов взаимодействия  $h_{\text{xy}}$  цвиттер-ионов аминокислот с молекулами пропанола (PrOH), изо-пропанола (i-PrOH) и изученными соразтворителями от числа OH-групп. Обнаружена линейная зависимость энтальпийных парных коэффициентов взаимодействия  $h_{\text{xy}}$  от числа OH-групп в молекулах PrOH, 1,2-PrD и G-ol. Коэффициент для Ala с неполярной группой  $-\text{CH}_3$  больше по сравнению с Ser с полярным боковым заместителем  $-\text{OH}$ , что определяется влиянием стерических и гидрофобных эффектов, проявляющихся в упрочнении водородных связей воды вокруг метильных групп.



## НОВОЕ СРЕДСТВО ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ – УСВОЯЕМЫЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ КОМПЛЕКСОНЫ

*Никольский В.М.<sup>1</sup>, Смирнова Т.И.<sup>2</sup>, Халяпина Я.М.<sup>2</sup>, Толкачева Л.Н.<sup>1</sup>, Симонова М.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Тверской государственной университет, Тверь, Россия,

<sup>2</sup>Тверская государственная медицинская академия, Тверь, Россия,

janina13@rambler.ru

В современных условиях, характеризующихся глобальным загрязнением и нарушением экологического баланса биосферы, приобретают жизненно важное значение проблемы обеспечения организмов человека и животных необходимыми макро- и микроэлементами, а также их защиты от элементов – токсикантов.

В медицинской практике как для связывания и удаления токсичных стабильных и радиоактивных металлов, попадающих в организм в результате хронического или аварийного отравления, так и для введения необходимых для жизнедеятельности микроэлементов, применяют комплексоны – вещества, способные к образованию хелатных комплексов.

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, предназначенного 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. В первую очередь – это иминодиянтарная кислота (ИДЯК,  $H_4L$ ). Являясь потенциально пентадентатным лигандом, ИДЯК образует достаточно устойчивые комплексы состава 1:1 с катионами лантаноидов ( $11,53 \leq \lg K_{MeL} \leq 11,96$ ) и катионами переходных металлов, для которых устойчивость изменяется от  $\lg K_{FeL^{2-}} = 9,00$  до  $\lg K_{HgL^{2-}} = 14,67$ .

В то же время с ионами кальция ИДЯК образует комплекс невысокой устойчивости ( $\lg K_{CaL^{2-}} = 4,42$ ). При исследовании биологической активности комплексона на одном из самых доступных и экологически безопасных микроорганизмов – пекарских дрожжах нами обнаружено, что ИДЯК не только интенсифицирует сбраживающую активность дрожжей, но и в отсутствие сахара в среде культивирования используется дрожжами как субстрат – источник углерода и азота.

Это служит свидетельством проникновения ИДЯК 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.

## СИНТЕЗ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА НОВОГО КОМПЛЕКСОНА ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНДИАНТАРНОЙ КИСЛОТЫ

*Никольский В.М., Симонова М.В., Толкачева Л.Н., Семенов А.Н., Лапшин С.В.*  
Тверской государственный университет, г. Тверь, Россия, Желябова, 33  
e-mail: [p000797@tversu.ru](mailto:p000797@tversu.ru)

Путем модификации этилендиаминного фрагмента этилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTA) синтезированы такие гомологи как три, тетра, пента, гекса и окта (метилендиаминтетрауксусные кислоты), обозначаемые соответственно TMDTA, DBATA, PMDTA, GMDTA и OMDTA.

Продолжая работу по созданию биологически активных экологически чистых комплексов, производных дикарбоновых кислот, нами также синтезирован аналог EDDS, содержащий шесть углеводородных звеньев между атомами азота – гексаметилендиаминдиантарная кислота (GMDDS). Синтез осуществляли взаимодействием гексаметилендиамина с двумя молекулами малеиновой кислоты. Целенаправленный синтез комплексона, содержащего шесть метиленовых групп между атомами азота, объясняется тем, что такое увеличение длины полиметиленового мостика обеспечивает повышение специфичности комплексона [1]. Так, у GMDTA наблюдается повышение устойчивости комплексов серебра, ртути, палладия по сравнению с EDTA. Это объясняется тем, что большой по размеру цикл с минимальным напряжением удовлетворяет стремление к транс-расположению атомов азота в координационной сфере комплексообразователя [2]. Процесс кристаллизации комплексона осуществлялся в результате подкисления реакционной массы соляной кислотой до pH ~ 2. Низкая растворимость GMDDS обеспечила формирование белого кристаллического осадка в течение суток.

Ниже приведены кислотно-основные характеристики нового комплексона GMDDS в сравнении с известными структурными аналогами, указанными выше, а также с этилендиаминдиуксусной кислотой (EDDA).

Отрицательные логарифмы констант кислотной диссоциации комплексонов, производных полиметилендиамина  $\mu = 0,1$  (KNO<sub>3</sub>),  $t^0 = 25^{\circ}\text{C}$

Ступени диссоциации	EDTA [1]	EDDA [1]	EDDS [3]	GMDDS	GMDTA [4]
pK <sub>1</sub>	2.00	-	2.95	2.38±0.20	2.41
pK <sub>2</sub>	2.67	-	3.88	4,12±0.06	2.91
pK <sub>3</sub>	6.16	6.42	6.83	6.05±0.05	9.65
pK <sub>4</sub>	10.26	9.46	9.82	10.24±0.05	10.72

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. М.: Химия. 1970, 416с.
2. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия. 1988, 544с.
3. Горелов И.П., Бабич В.А. // Журнал неорган. Химии, 1971. Т. 16. №6. С.903
4. Горелов И.П., Колосова М.Х. // Журнал неорган. Химии, 1969. Т. 14. №10. С.2687.

Работа выполнена при поддержке проектов № П301 НК 476П/10, НК 595П/6 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России (2009-20

## БИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ КАЛИКСАРЕН/КАЛИКСПИРРОЛ В ПРОЦЕССАХ МЕМБРАННОГО ПЕРЕНОСА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

<sup>1</sup>Плевина Е.В., <sup>2</sup>Суров О.В., <sup>2</sup>Воронова М.И., <sup>2</sup>Мамардашвили Н.Ж., <sup>1,2</sup>Захаров А.Г.

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Иваново, Россия, 153460, пр. Ф.Энгельса, 7

<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов,  
Иваново, Россия, 153045, ул. Академическая, 1

E-mail: [ovs@isc-ras.ru](mailto:ovs@isc-ras.ru)

Интенсивное развитие химии процессов трансмембранного переноса, играющих важную роль в биологических системах, началось сравнительно недавно. Появление первых синтетических молекул-рецепторов, способных к селективному связыванию органических и неорганических субстратов, дало толчок развитию новой междисциплинарной области науки – супрамолекулярной химии. Транспорт, наряду с распознаванием и катализом, является неотъемлемой функцией супрамолекулярных частиц и относится к фундаментальным процессам супрамолекулярной химии. Селективная проницаемость мембран обеспечивается трансмембранными каналами и молекулами-переносчиками, находящимися в жидкой мембране и способными селективно взаимодействовать с транспортируемым веществом. Молекулы-переносчики определяют природу транспортируемых через мембрану субстратов и физико-химические характеристики массопереноса, такие как скорость, селективность и тип процесса. Варьирование архитектуры рецепторов позволяет управлять процессом транспорта и анализировать влияние различных структурных факторов на термодинамические и кинетические параметры процессов переноса.

В последнее десятилетие для конструирования молекул-рецепторов широко используются каликс[*n*]арены ( $n = 4-6$ ) – продукты циклической конденсации фенолов с формальдегидом. Каликсарены являются очень перспективным классом синтетических молекул-«хозяев», в особенности когда селективное химическое преобразование превращает исходную каликсареновую платформу в высокоорганизованные молекулы-«хозяева», например, каликскрауны, каликссферанды и т.д.

Распознавание, связывание и перенос органических солей лекарственных соединений нейтральными рецепторами серьезно осложняется взаимной конкуренцией катионов и анионов. Для решения этой проблемы иногда применяют различные бифункциональные рецепторы. Однако, синтез таких рецепторов, как правило, трудоемкий, т.к. требует тщательной разработки и многоступенчатых процедур. В качестве альтернативы экстракция и транспорт солей достигается использованием смеси синтетически более доступных рецепторов катионов и анионов, т.е. использованием бинарных систем «хозяев».

В докладе проводится анализ достоинств и недостатков бинарных систем «хозяев», когда в качестве второго компонента бинарной системы «хозяев» используются каликс[*n*]пиррольные макроциклы (*мезо*-октазамещенные порфириногены) – эффективные рецепторы анионов и нейтральных «гостей». По прямой аналогии конформационных свойств с каликс[*n*]аренами эти соединения получили название каликс[*n*]пирролов.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СУЛЬФОАМИДА

<sup>1</sup>Рыжачков А.М., <sup>2,3</sup>Ткачёв В.В., <sup>3</sup>Страхова Н.Н., <sup>3</sup>Казаченко В.П.

<sup>1</sup>Институт химии растворов РАН, Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, Россия, 142432, Черноголовка

<sup>3</sup>Институт физиологически активных веществ РАН, Россия, 142432, Черноголовка

E-mail: [amr@isc-ras.ru](mailto:amr@isc-ras.ru)

Эффективность современного лекарственного соединения зависит не только от его биоактивности, но и от процесса доставки препарата к биологическим ловушкам (рецепторам, ферментам и т.д.). Одним из главных способов решения вопроса эффективности является структурная модификация так называемого соединения «хита», который служит шаблоном для дизайна аналогов в течение его оптимизации. Однако и на этой стадии существует большое количество теоретически возможных вариантов перебора. Для направленного процесса оптимизации используется QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationship) метод, который предполагает корреляцию между структурными особенностями соединения и его свойствами. Существенную роль в этом методе играют структурные дескрипторы, на основе которых может быть построена математическая модель. Исследование кристаллической структуры потенциальных кандидатов лекарственных соединений является неотъемлемой составляющей разработки биодоступных препаратов, поскольку существенно определяет характеристики растворимости соединений в биологических средах.

Сульфонамиды – это первая группа современных хемотерапевтических антибактериальных лекарственных соединений. Помимо фармакологической активности соединения интересны и с точки зрения исследования влияния природы и положения заместителя на различные характеристики кристаллической структуры, а именно на архитектуру и энергетику кристаллической решётки, геометрию и топологию сеток водородных связей.

В настоящей работе изучены кристаллические структуры следующих соединений: N-(4-нитрофенил)-бензенсульфонамид, 4-амино-N-(4-нитрофенил)-бензенсульфонамид, 4-амино-N-(4-цианофенил)-бензенсульфонамид, 4-амино-N-(2-бromo-4-нитрофенил)-бензенсульфон-амид. Монокристаллы веществ были выращены из водно-этанольных (20:1) растворов. Рентгеноструктурные исследования монокристаллов проводились с использованием диффрактометра Nonius CAD-4 с графитовым монохроматором ( $\lambda=0.71069 \text{ \AA}$ ). Расшифровка кристаллической структуры осуществлялась с использованием программных продуктов Nonius CAD-4 Software (1989), SHELXS-97, SHELXL-97. Образование разветвлённой сетки водородных связей в кристаллах сульфонамидов обусловлено наличием в молекуле фрагмента  $-\text{SO}_2\text{NH}-$ , участвующего в донорно-акцепторных взаимодействиях. Конфигурации водородных связей в рассматриваемых структурах проанализированы с точки зрения теории графов, описывающей специфику пространственного расположения сетки водородных связей. Поскольку природа и положение заместителя существенно влияют на энергию кристаллической решётки, мы попытались проанализировать Ван дер Ваальсовские вклады разных фрагментов молекул в энергию упаковки. Расчёт вкладов проводился с использованием силового поля Майо<sup>1</sup>. Методом переноса изучены процессы сублимации обозначенных веществ с полным вычислением термодинамических параметров. Методом ДСК проанализированы термофизические аспекты процессов плавления сульфонамидов. Работа была поддержана МНТЦ (проект 3777).

1. S. L. Mayo, B. D. Olafson and W. A. Goddard III Dreiding: A generic force field for molecular simulations. J. Phys. Chem., 1990, 94, 8897-8909.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ НЕКОТОРЫХ СУЛЬФОНАМИДОВ

*Рыжаков А.М.<sup>1</sup>, Ткачёв В.В.<sup>2</sup>, Перлович Г.Л.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии растворов РАН, Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, Россия, 142432, Черноголовка

E-mail: [amr@isc-ras.ru](mailto:amr@isc-ras.ru)

Современные тенденции в разработке лекарственного препарата предполагают единый сбалансированный подход в рассмотрении, как активности, так и физико-химических свойств потенциальных соединений. Благодаря последним достижениям в этой области стало возможным проводить направленный синтез веществ с определенной фармакологической активностью и улучшенными свойствами, отвечающими за их доставку к мишеням. Немаловажную роль в этом успехе сыграли исследования структурных свойств соединений и их взаимосвязи с фармакологическими характеристиками (биоактивность, препаратоподобные свойства).

Как известно энергетика, а также архитектура упаковки молекул в кристаллической решётке во многом определяет поведение соединения в таких физико-химических процессах как: растворение, сольватация, распределение между несмешивающимися фазами, пассивный транспорт. Таким образом, представляет интерес исследование структурных свойств молекулярных кристаллов потенциальных лекарственных соединений в русле фундаментального вопроса химии о соотношении свойства вещества и его состава.

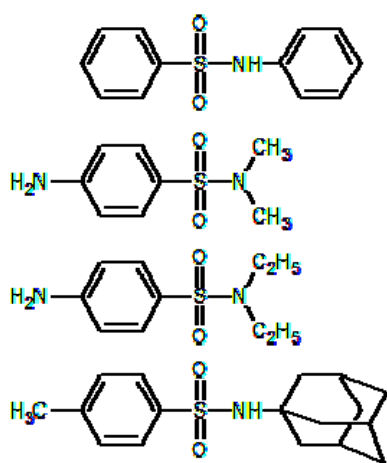


Рис. 1

В качестве объектов для исследования были выбраны сульфонамиды. Данный класс соединений охватывает широкий спектр фармакологического действия, он включает антибактериальные, антидиабетические, антиглаукоматозные средства, салуретики, ингибиторы карбоновой ангидразы. Помимо фармакологической активности соединения представляют интерес с позиции исследования влияния природы и положения заместителя на различные характеристики кристаллической упаковки.

В настоящей работе изучены кристаллические структуры четырёх производных сульфаниламида (Рис.1).

На основе полученных результатов был проведён сравнительный анализ конформационного состояния молекул и архитектуры упаковки. Наличие в структурах электроотрицательных атомов предполагает донорно-акцепторное взаимодействие с имеющимися протонами, что реализуется в виде разветвлённой сетки водородных связей. Топология сеток в рассматриваемых структурах проанализированы с точки зрения теории графов.

С позиции поверхности Хиршфельда и силового поля Майо были оценены межмолекулярные взаимодействия, а также Ван дер Ваальсовские вклады различных фрагментов молекулы в энергию упаковки. Методом переноса изучены процессы сублимации обозначенных веществ с полным вычислением термодинамических параметров. Методом ДСК проанализированы термофизические аспекты процессов плавления сульфонамидов.

## ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА НА ПРОЦЕСС ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В МОЛОКЕ

Смыков И.Т.

Всероссийский научно-исследовательский институт маслоделия и сыроделия,  
г. Углич, Красноармейский бульвар, 19. E-mail: i\_smykov@mail.ru

Мицеллы казеина в молоке состоят, в основном, из четырех видов казеинов, молекулы которых связаны посредством наночастиц коллоидного фосфата кальция (КФК) с основным составом  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$  и размерами от 3 до 15 нм. В связи с известной ролью КФК в стабилизации нативных мицелл казеина, выдвинута гипотеза о том, что внесение искусственно синтезированных наночастиц фосфата кальция может оказать положительное влияние на процессы гелеобразования в молоке.

Для проверки гипотезы были проведены экспериментальные исследования с использованием наночастиц гидроксиапатита (нГАП), полученных в лаборатории гетерогенных процессов химического факультета МГУ г. Москва.

По сравнению с контрольным образцом (1) рис.1, внесение небольшого количества (2) нГАП незначительно удлинит индукционный этап гелеобразования и снизило его модуль упругости. Это может быть вызвано блокированием нГАП действия фермента на каппа-казеин или адсорбцией молекул фермента на поверхности нГАП. Дальнейшее увеличение концентрации (3) нГАП резко уменьшило время гелеобразования, несколько снизило значение модуля упругости образца, и усилило синерезис. Последующее увеличение концентрации (4) нГАП опять увеличило время гелеобразования до величин, характерных для контрольного образца (1).

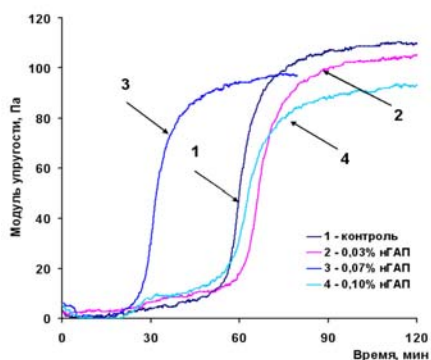


Рис.1. Влияние нГАП на гелеобразование

Индукционный этап гелеобразования в образцах характеризуется снижением вязкости (рис.2), причем в образце с большим содержанием нГАП (2) этот процесс начинается раньше, а сам индукционный этап разделяется на два специфических участка, первый соответствует обычным образцам, а второй представляет собой новую индукционную паузу, вызванную каким-то скрытым процессом. По общему характеру полученных кривых, можно предположить, что момент перехода от первого участка ко второму является точкой бифуркации, из которой процесс гелеобразования способен развиваться по обычному или новому сценариям.

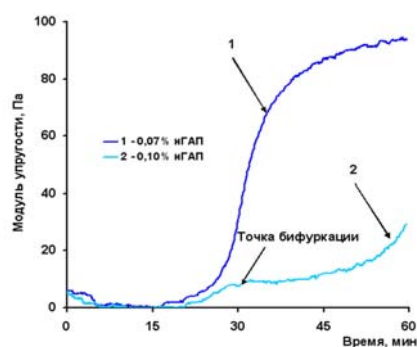


Рис.2. Индукционный этап

Исследования показали что:

- наночастицы гидроксиапатита существенно влияют на процесс ферментативного гелеобразования в молоке;
- существует оптимальная концентрация нГАП, обеспечивающая эффективное протекание процесса ферментативного гелеобразования в молоке;
- при значительных концентрациях нГАП индукционный этап гелеобразования в молоке получает дополнительную, неизученную стадию;
- нГАП ускоряют процесс синерезиса геля;
- использование нГАП позволяет снизить содержание остаточного белка в молочной сыворотке на ~ 20%, что является экономически и экологически эффективным.

## АНАЛИЗ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КРИСТАЛЛАХ ФЕНАМАТОВ

*Суров А.О., Перлович Г.Л.*

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

[aos@isc-ras.ru](mailto:aos@isc-ras.ru)

Рентгеноструктурные данные от монокристаллов являются основой для теоретического расчета энергий кристаллических решеток и понимания природы межмолекулярных взаимодействий. С другой стороны наличие надежных экспериментальных значений энтальпий сублимации позволяет оценить работоспособность выбранной модели расчета. В данной работе сделана попытка всестороннего анализа межмолекулярных взаимодействий в кристаллах на основе различных расчетных и экспериментальных методов.

В качестве объектов исследования была выбрана группа лекарственных соединений (фенаматов), обладающих сходной структурой. Это дает возможность проследить влияние отдельных заместителей на распределение межмолекулярных взаимодействий в кристаллах. Энергии кристаллических решеток фенаматов были рассчитаны с помощью силового поля, разработанного Гавезотти с соавторами [1]. Также в рамках этого подхода проанализированы относительные значения несвязанных ван-дер-Ваальсовых вкладов для различных фрагментов молекул в общую энергию взаимодействий (упаковочную энергию). Результаты вычислений показали, что во всех случаях рассчитанные значения энергий кристаллических решеток превышают экспериментальные величины энтальпий сублимации, что объясняется наличием больших конформационных напряжений молекул в кристаллах. С помощью силового поля Dreiding [2] исследованы четыре составляющих связанных взаимодействий в молекулах фенаматов: энергия напряжения связей, энергия напряжения углов, энергия напряжения деформации торсионных углов и энергия инверсии. Показано, что разница между расчетными и экспериментальными значениями энергий кристаллических решеток увеличивается с ростом конформационных напряжений. Для различных полиморфных модификаций величина энергии кристаллической решетки меняется пропорционально изменению энергии торсионных напряжений в молекулах. Найдена корреляция между энергией напряжения деформации торсионных углов и углом между фенильными фрагментами изучаемых молекул. Проведен анализ межмолекулярных взаимодействий в кристаллах различных полиморфных модификациях фенаматов на основе поверхностей Хиршфелда. Подробно рассмотрены и описаны основные типы контактов, встречающихся в данных кристаллах. Методом функционала плотности (DFT) рассчитаны геометрии молекул фенаматов в газовой фазе. Предложен подход для оценки и разделения различных эффектов, определяющих величину угла между фенильными фрагментами молекул фенаматов в кристалле.

Работа проводилась при поддержке программы президиума Российской Академии наук «Фундаментальные науки медицине», гранта РФФИ № 09-03-00057.

1. G. Filippini, A. Gavezzotti. *Acta Cryst.*, 1993, **B49**, 868–880.
2. S. L. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard. *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 8897-8909

## РАЗРАБОТКА ДВУХСЛОЙНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ МЕДИЦИНЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО НАНОКОМПОЗИТА

Татаринов В.Ф.

Научно-производственное предприятие «ИнтеК», г. Пенза, Россия, 440047, а/я1342,  
e-mail: [pyroc@sura.ru](mailto:pyroc@sura.ru)

Углеродный нанокompозит (УН) нашел широкое применение для изготовления основных элементов всех современных искусственных клапанов сердца в России. Но полностью биоинженерный потенциал УН ещё не реализован [1].

К материалам для эндопротезов суставов, с одной стороны предъявляются требования прочности и износостойкости, а с другой – требования пористости для прорастания костной ткани и закрепления эндопротеза в кости. Все современные эндопротезы суставов в мире изготовлены из металла или керамики. Элементы эндопротезов, контактирующих с костью, имеют то или иное пористое покрытие в виде искусственно созданной шероховатости или напыления на металле.

Однако общеизвестно, что только углеродные материалы не имеют конкурентов по степени удовлетворения биохимических и физико-механических требований, предъявляемым к эндопротезам и имплантатам. УН имеет лучшие характеристики, как материал прочный и износостойкий, но совершенно не имеет пористости. Для удовлетворения противоречивых требований к эндопротезам суставов был разработан двухслойный материал на основе УН. УН получают в виде монолитного отложения на графитовых подложках, которые затем механически убираются. При резке заготовок для изделий из УН всегда остается материал – «обрезки». Этот материал был измельчен в порошок с размерами зерен 200 – 500 мкм. Потом известным способом был получен углерод-углеродный композиционный материал с наполнителем из порошка УН и пироуглеродной матрицей. Полученный материал имеет размеры пор 100 – 250 мкм, что является оптимальным размером для прорастания костной ткани. Из пористого материала были изготовлены подложки для получения УН вместо графитовых. Полученный на пористых подложках УН представляет собой двухслойный полностью углеродный материал, при этом слои материала соединены химической связью с прочностью равной прочности подложки. В итоге получили с одной стороны – УН, обладающий прочностью и износостойкостью для изготовления поверхности элемента узла трения эндопротеза, с другой – материал с оптимальной пористостью для контакта с костной тканью. При имплантации эндопротеза костная ткань прорастает на всю толщину пористого слоя. В этом случае пористый слой играет роль своеобразного кондуктора для врастания вновь образованной костной ткани и в течение первых месяцев после имплантации стимулирует репаративную регенерацию кости. Это обеспечивает надежность закрепления эндопротеза в кости. На рисунке 1 представлена фотография среза двухслойного материала.

Полученный двухслойный материал может с успехом применяться для изготовления подвижных межпозвоночных дисков, элементов чашек эндопротеза тазобедренного сустава, элементов коленного, плечевого, локтевого и других эндопротезов суставов человека.

1. Татаринов В.Ф. Углеродный нанокompозит для медицины: Тез. докл. V Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. кристаллизация для нанотехнологий, техники и медицины». – Иваново, 23-26 сентября 2008г.



Рисунок 1 Двухслойный материал:  
а) УН; б) пористый материал



## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ L-СЕРИНА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ЕГО СУБЛИМАЦИИ

*Тюнина В.В., Гиричев Г.В., Краснов А.В.*

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
[valeria\\_t6@mail.ru](mailto:valeria_t6@mail.ru)

В последние годы возрос интерес к изучению структурных и энергетических параметров молекул аминокислот и пептидов и их производных, рассматриваемых в качестве модельных соединений наноразмерных полипептидных цепей и белков. Как известно,  $\alpha$ -аминокислоты и дипептиды кристаллизуются из нейтральных водных растворов в виде цвиттер-ионов, в то время как в газовой фазе они существуют в неионизованной молекулярной форме. Поэтому представляло интерес исследовать строение и энергетику молекулы в кристалле и свободном состоянии.

В качестве объекта исследования представлена аминокислота L-серин, имеющая в своем составе неионогенную полярную ОН-группу. Выполнен расчет энергии водородной связи, используя значения расстояния между атомом донора (N) и акцептора (O) и угол  $\theta_{\text{DNA}}$  из Cambridge Structural Database (CSD). Для изучения термодинамики сублимации низколетучего термически нестабильного серина использован эффузионный метод Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара. Исследования проведены на магнитном масс-спектрометре МИ 1201, модернизированном для термодинамических исследований с диапазоном масс 2-1400 а.е.м., при энергии ионизирующих электронов 70эВ. Проведена расшифровка масс-спектра Ser, фрагментация которого характерна для аминокислот с элиминированием боковой цепи и перегруппировкой МакЛафферти. Установлено, что сублимация Ser происходит в виде мономерных молекулярных форм в диапазоне температур 443 – 463К, выше которого имеет место разложение вещества. Обработка температурных зависимостей ионных токов по второму закону термодинамики позволила определить энтальпию сублимации серина. Показано, что в отличие от молекулярных органических соединений, для которых характерны Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия и невысокие значения энтальпий сублимации (менее 100 кДж/моль), довольно высокая величина  $\Delta H_{\text{sub}}$  для исследуемого соединения может быть обусловлена электростатическим вкладом при взаимодействии цвиттерионов друг с другом и наличием водородных связей.

*Таблица 1. Структурные и энергетические параметры L-серина.*

Аминокислота	Угол $\theta_{\text{DNA}}, ^\circ$	Расстояние $r_{\text{NA}}, \text{Å}$	Расстояние $r_{\text{DA}}, \text{Å}$	Энергия водородной связи $E^{\text{HB}}, \text{кДж/моль}$	$\Delta H_{\text{sub}}(\text{exp.}), \text{кДж/моль}$	$T_{\text{exp.}}, \text{К}$
Ser	167,28	1,962	2,887	- 32,40	141±5	453

Проведено определение молекулярных форм исследуемого соединения в насыщенном паре и квантово-химический расчет наиболее устойчивых конформеров. Геометрия данных форм молекулы Ser уточнялось методом B3LYP/6-31G\* (GAUSSIAN 03). Установлено, что строение наиболее устойчивых конформеров свободной молекулы отличается от конформации цвиттер-иона в кристалле. Следовательно, при переходе из кристаллической фазы в газовую происходит конформационное изменение, что необходимо учитывать при расчете энергии кристаллической решетки молекул аминокислот.

## ЭНТАЛЬПИИ СУБЛИМАЦИИ И ФАКТОРЫ УПАКОВКИ МОЛЕКУЛ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

*Тюнина Е.Ю.<sup>1</sup>, Тарасова Г.Н.<sup>1</sup>, Левочкина Г.Н.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
[tey@isc-ras.ru](mailto:tey@isc-ras.ru)

Несмотря на то, что на протяжении десятилетий аминокислоты и их производные как модельные соединения белков вызывают пристальное внимание исследователей, до сих пор не достаточно полно изучены отдельные аспекты термодинамического поведения этих веществ по сравнению с другими классами азоторганических соединений. Исследование термодинамики фазовых переходов аминокислот и их производных способствует более глубокому пониманию особенностей кристаллического состояния полярных органических веществ, имеющих донорные и акцепторные группы, способные к образованию водородных связей. В работе представлены результаты обобщения собственных и литературных данных по термодинамическим (энтальпии сублимации  $\Delta_{\text{sub}}H$ , теплоемкости  $C_{p,s}$ ) и структурным (число водородных связей  $N_{\text{HB}}$ , плотность  $d_{\text{cr}}$ , показатель упаковки молекул  $D_w$ ) характеристикам кристаллических аминокислот ( $\text{NH}_2\text{-CH}(\text{-R})\text{-COOH}$ ) и амидов их N-ацетилпроизводных ( $\text{CH}_3\text{-CO-NH-CH}(\text{-R})\text{-CO-NH}_2$ ) (где R- боковой радикал), которые отличаются от аминокислот отсутствием зарядных терминальных групп. Определены стандартные молярные энтальпии сублимации исследуемых веществ при 298,15K, используя значения  $C_{p,s}$  твердой фазы. На основе анализа объемно-удельных энтальпий сублимации  $\Delta_{\text{sub}}H^{298}/V_w$  (где  $V_w$  – Ван-дер-Ваальсовый объем) выявлено, что их значения уменьшаются в следующих рядах исследуемых соединений: N-Ac-Gly-NH<sub>2</sub>>N-Ac-L-Ala-NH<sub>2</sub>>N-Ac-L-Val-NH<sub>2</sub>>N-Ac-L-Leu-NH<sub>2</sub>, Gly>L-Ala>DL-Ala> $\beta$ -ala>L-Val>DL-Leu и L-His>L-Met>L-Phe, что соответствует изменению плотности их кристаллов. Показано, что понижение показателя упаковки молекул веществ ( $D_w=Nv_w/V_{\text{яч}}$ ,  $V_{\text{яч}}$  – объем ячейки, N- число молекул) сопровождается уменьшением значений  $\Delta_{\text{sub}}H^{298}/V_w$ . Предложен подход для количественной оценки типа взаимодействий в кристаллах исследуемых веществ через регрессионные коэффициенты многопараметрических корреляционных соотношений, связывающих объемно-удельные энтальпии сублимации и структурные дескрипторы молекул. Показано, что в кристаллах аминокислот наибольший вклад в величину энтальпии сублимации вносит фактор упаковки ( $D_w$ ), а вклады от эффекта электростатического притяжения цвиттерионов ( $\mu$ ) и образования H-связей ( $N_{\text{HB}}$ ) практически соизмеримы друг с другом. При переходе от аминокислот к амидам их ацетилпроизводных значительно возрастает вклад плотности упаковки молекул, и усиливаются взаимодействия, связанные с образованием водородных связей. Оценены значения энтальпий сублимации не изученных экспериментально аминокислот. Проведен анализ влияния структуры бокового радикала биовеществ на энергию водородных связей между молекулами в кристалле. Довольно высокие значения  $\Delta_{\text{sub}}H^{298}$  исследуемых соединений по сравнению с другими органическими кристаллами обусловлены вкладами не только от H-связей и ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, но и от электростатического эффекта в кристаллах аминокислот, изменения плотности упаковки и затратами на образование их молекулярных форм при переходе из кристалла в газовую фазу.

## СРЕДСТВА ДОСТАВКИ ФТОРХИНОЛОНОВ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

Головнев Н.Н., Федоров В.А., Кирик С.Д., Дорохова Н.В., Козлова С.А  
Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия, пр. Свободный 79 660041  
[ngolovnev@sfu-kras.ru](mailto:ngolovnev@sfu-kras.ru)

В последние 30 лет наблюдается быстрое развитие в области доставки лекарств и поиска новых перспективных систем, пригодных для этих целей. Контролируемые системы доставки лекарств (drug delivery systems, DDS) могут поддерживать в необходимых частях тела оптимальную и ниже порога токсичности концентрацию лекарств. Это улучшает терапевтическую эффективность и снижает риск возможных побочных эффектов. В качестве компонентов DDS можно использовать природные и синтетические материалы. Одними из предложенных матриц (носителей) DDS являются коммерчески доступные кремнеземы. Однако прямое смешивание силикагеля и лекарства часто приводит к гетерогенной дисперсии лекарства в геле, что проявляется в неконтролируемой скорости выхода лекарства из DDS.

С открытием в 1990 году мезопористых мезоструктурированных кремнеземов (ММК) вопросы их синтеза и применения привлекли значительное внимание исследователей благодаря одинаковому размеру пор, высокой химической и термической стабильности, большой удельной площади поверхности, биосовместимости и деградации в организме. В настоящее время их использование для включения в матрицу, дальнейшей доставки и контролируемого освобождения в определенном месте организма различных гостевых биомолекул вызывает большой интерес для фармацевтики. Показано, что малые и большие молекулы лекарств входят в мезопоры ММК и покидают их посредством диффузионно-контролируемого механизма.

Наиболее эффективным классом синтетических антибиотиков в настоящее время являются фторхинолоны (FхН), к важнейшим их представителям относятся ципрофлоксацин ( $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ ), пефлоксацин ( $C_{17}H_{20}FN_3O_3$ ), R,S – офлоксацин ( $C_{18}H_{20}FN_3O_4$ ) и S – офлоксацин (левофлоксацин). Применение FхН сопровождается побочными эффектами, а низкие дозы иногда оказывают больший лекарственный эффект.

Исследована возможность создания новых средств доставки с контролируемым выходом фторхинолонов на основе мезопористых кремнеземов типа MCM-41 и SBA-15. Такие DDS получены методом пропитки ММК уксуснокислыми растворами FхН. Массовая доля лекарства в полученном композитном материале варьировалась от 10 до 40 мас.%. Эффективность их пролонгированного действия проверена изучением кинетики десорбции FхН 0.1M HCl (имитирует желудочный сок с pH 1.1). Установлены закономерности влияния условий пропитки MCM-41 и SBA-15, высушивания композитного материала и его обработки 0.1M HCl (скорость перемешивания, температура) на выход FхН. Установлено малое влияние размера пор ММК на эффект пролонгирования, что объясняется их относительно большими размерами по сравнению с исследуемыми фторхинолонами. Пролонгированное действие MCM-41 и SBA-15, модифицированных путем прививки к их поверхности 3-аминопропилтриэтоксисилана, сопоставлено с соответствующими немодифицированными материалами. Обсуждены возможности улучшения пролонгированного извлечения фторхинолонов путем варьирования диаметра пор ММК и модифицирования поверхности стенок пор силикатной матрицы.

## **ПРОБЛЕМЫ ИЗУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ И ПЕРСПЕКТИВЫ ДАЛЬНЕЙШИХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

*Чухман Т.П., Свердлин С.М.*

ФГУ Центр реабилитации Фонда социального страхования РФ «Волгоград»,  
400079, Волгоград, Россия, ул. Санаторная, 29  
[lakrimal@rambler.ru](mailto:lakrimal@rambler.ru)

Изучение морфоструктуры биологических жидкостей по-прежнему остается актуальной проблемой клинической кристаллографии. Раскрытие особенностей кристаллизации позволит подойти к дифференциальной диагностике патологических процессов. Известны различные методы получения кристаллов биожидкостей (ferning-test, клиновидная и краевая дегидратация биологических жидкостей в аналитической ячейке, тезиграфия, способ «открытой» и «закрытой» капли, способ вакуумной сушки, тезиокристаллоскопия).

Пионерские работы по изучению наноструктур белка при дегидратации и самоорганизации биожидкостей были проведены Е.Г.Рапис (1988; 2002; 2004). Эти работы явились фундаментом для создания общей математической модели самоорганизации белка. По данным анализа морфоструктуры различных биожидкостей были определены и обозначены маркеры патологии (Шабалин В.Н., Шатохина С.Н., 2001). На процесс кристаллизации влияют различные как внешние, так и внутренние факторы (Чухман Т.П., 1999; Михалева И.Н., 2000). Изучение принципов построения структуры биологических жидкостей проводится на стыке наук. Данные вопросы рассматривались на нескольких Всероссийских и международных конференциях, в которых принимали участие врачи разных специальностей, физики, химики (Москва, 1997; 2001; Иваново, 2008; Астрахань, 2010). Показана высокая информативность электрической проводимости комплекса жидкость-сенсор в процессе высыхания капель различных жидкостей (Яхно Т.А. с соавт., 2008). Известно, что биожидкости при патологии достоверно отличаются по своим импедансометрическим характеристикам (Яхно Т.А., Мартусевич А.К., 2008). Дегидратация биожидкостей для коллоидных растворов рассматривается с позиций, описанных в рамках физических законов (Тарасевич Ю.Ю., 20001).

Разработаны биологические тест-системы, которые способны на основе волновой памяти распознать пространственно-временную структуру биологического объекта (Савина Л.В. с соавт., 2008). При поляризационно-оптической микроскопии различных биожидкостей изучены жидкокристаллические лиотропные структуры (Кононенко Е.В., Миронов Е.В., 2001). Аспекты изучения кристаллографической картины слезы отражены в диссертациях по офтальмологии (Чухман Т.П., 1999; Назарова Л.О., 2001; Деев Л.А., 2002; Девяткин А.А., 2003; Быстревская А.А., 2004; Колединцев М.Н., 2005). Проводился компьютерный анализ кристаллографической картины (Дворянова-Чухман Т.П., 1995; Чухман Т.П., Свердлин С.М., 2003; Чухман Т.П. с соавт., 2008; Бузверя М.Э. с соавт., 2003 и др.).

Проблемными вопросами остаются терминология, классификация текстур, характеристики описанных морфоструктур, стандартизация процессов кристаллизации. Перспективным является компьютерный анализ параметров текстур биожидкостей для понимания общих закономерностей течения патологического процесса.

**ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОГРАММ СЛЕЗНОЙ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ  
ОЦЕНИВАНИЯ ЛОКАЛЬНЫХ СТАТИСТИЧЕСКИХ ПРИЗНАКОВ  
С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА МЕР ТЕКСТУРНОЙ ЭНЕРГИИ**

*Чухман Т.П., Ильясова Н.Ю. \*, Куприянов А.В. \*, Свердлин С.М.*

ФГУ Центр реабилитации Фонда социального страхования РФ «Волгоград»,  
400079, г. Волгоград, Россия, ул. Санаторная, 29; e-mail: lakrimal@rambler.ru

\*Институт Систем Обработки Изображений РАН,  
443001, г. Самара, Россия, ул. Молодогвардейская, д.151; e-mail: ipsi@smr.ru;

Кристаллографические исследования биологических жидкостей позволяют получить новую информацию о строении вещества (Шабалин В.Н., Шатохина С.Н., 2001). С помощью методов компьютерного анализа возможно осуществление объективной оценки при изучении результатов кристаллографических исследований слезы (Дворянова-Чухман Т.П. с соавт., 1996). Перспективы применения этих методов Т.П.Чухман с соавт. показали на примере анализа геометрических диагностических признаков в рамках проводимой V Международной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация для нанотехнологий, техники и медицины» (Иваново, 2008). При изучении результатов кристаллизации слезной жидкости (применялся метод тезиграфии в собственной модификации) эффективность диагностики патологии с помощью применения интегральных методов составила 83%.

Рассмотрена возможность оптимизации диагностики патологии с использованием кристаллографических исследований. По результатам работы Н.Ю. Ильясовой с соавт. (2000) стало известно, что текстурные признаки, сформированные на основе мер текстурной энергии и матриц вероятностного распределения показывают наилучшую дифференциацию классов кристаллов.

Целью настоящего исследования явилось проведение анализа сегментации кристаллограмм слезы на основе оценивания локальных статистических признаков с применением метода текстурной энергии.

При проведении экспериментов нами было рассмотрено 40 текстурных изображений (фотографии кристаллов слезной жидкости). Далее из представленного набора были сформированы новые изображения для выполнения сравнительного анализа текстурных характеристик. Исследование проводилось таким образом, что площади областей различных текстур на изображении были равны.

Для визуализации пространства признаков размерности были сокращены до 3. Сокращение размерности осуществлялось путем выбора трех признаков с минимальным значением дисперсии. Следующим этапом было определение ошибки. Ошибка сегментации с помощью мер текстурной энергии составила 12, 42%. Ошибка сегментации с использованием признаков, которые были вычислены на основе моментов, оказалась равной 19,06%.

Таким образом, для данной пары текстур признаки, базирующиеся на мерах текстурной энергии, показали лучшее распределение в пространстве признаков. Метод позволил тем самым выделить центры кристаллизации на кристаллограммах слезы. На основе разработанного метода была реализована опытная компьютерная система диагностического анализа кристаллограмм слезы.

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВЛЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ НА РОСТ КРИСТАЛЛОВ В ЛИПИДНОМ БИСЛОЕ ЛИПОСОМ

*Шестаков К.А., Авруцкий М.М., Кочетов А.Н., Войчишина Д.В.*

Испытательный лабораторный центр ГУП «Московский городской центр дезинфекции», Москва, Россия, [qwertyc1@rambler.ru](mailto:qwertyc1@rambler.ru)

Липосомы применяются в медицине в качестве транспорта лекарственных веществ. При этом водорастворимые вещества включаются во внутренний (водный) объем липосом, а липофильные соединения находятся в липидном бислое. Однако, некоторые соединения, вследствие своих физических свойств, включаются в липидный бислой в низких концентрациях, а при попытке получить липосомальные препараты с высоким содержанием подобных веществ может происходить их кристаллизация с выделением кристаллической фазы.

Исследована возможность получения липосом, содержащих высокие, порядка 10%, концентрации модельного вещества лямбдацигалотрина ((RS)- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира (Z)-(1R)-цис-3-(2-хлор-3,3,3-трифторпропенил)-2,2-диметилциклопропанкарбоновой кислоты), вызывающего блокаду нервной проводимости вследствие необратимой активации натриевых каналов нервных клеток членистоногих. Выяснилось, что при включении его в состав липосом, при соотношении липид:лямбдацигалотрин равном 3:1, в процессе хранения (4-5 недель) происходит выделение кристаллической фазы лямбдацигалотрина.

Была предпринята попытка стабилизации данного липосомального препарата путем введения близкого по структуре, но менее биологически активного вещества циперметрина ((RS)- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзилового эфира (1RS)-цис,транс-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоновой кислоты) в соотношении циперметрин:лямбдацигалотрин равном 2:8. Полученные препараты сохраняли стабильность при хранении в течение 2 лет, как в концентрированном виде, так и при разбавлении водой в 200 раз. По-видимому, циперметрин подавляет рост кристаллов лямбдацигалотрина, как вследствие адсорбции циперметрина на их поверхности, так и удерживания лямбдацигалотрина в растворенном состоянии в липидном бислое за счет межмолекулярного взаимодействия.

Таким образом, разработанный методологический подход позволяет получать стабильные липосомальные препараты, содержащие в высоких концентрациях гидрофобные соединения, имеющие низкую растворимость в липидном бислое, без проведения их химической модификации.

## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ ТРИС-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА КОБАЛЬТА (Co(acac)<sub>3</sub>) В ВОДЕ И n-БУТАНОЛЬНО-ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

*Федоров В.А., Вологдин Н.В., Фабинский П.В.*

Сибирский государственный технологический университет  
г. Красноярск, Россия, пр. Мира 82, [chem@sibstukts.ru](mailto:chem@sibstukts.ru)

Исследование структуры и свойств смешанных растворителей имеет большое практическое значение, как для развития теории растворов, так и для теоретических аспектов разработки технологических процессов

В данной работе представлены материалы по кинетике процесса растворения Co(acac)<sub>3</sub> в воде, 0,3 моль/литр n-бутанольно-водном растворе и в n-бутаноле,

обезвоженном оксидом кальция и молекулярными ситами (содержание воды не более 0,1% масс). Температурный интервал 15-45°C, через 5°C, всего 7 температур. Для работы использовали  $\text{Co}(\text{acac})_3$  синтезированный и очищенный по известной методике [1]. Бутанол-1, марки "ХЧ", очищали двукратной перегонкой при атмосферном давлении.

Перемешивание осуществляли в шейкере Elpan type 357, измерения концентрации производили на спектрофотометре СФ-26 ЛОМО, как в работе [2], временные интервалы замеряли электронным секундомером с точностью  $\pm 0,5$  секунды. Для измерений использовали  $\text{Co}(\text{acac})_3$  с размерами частиц  $0,03 \pm 0,01$  мм.

Полученные зависимости концентрации  $\text{Co}(\text{acac})_3$  от времени, обработали линейным уравнением вида:

$$Y = ax + b \quad (1)$$

где  $a$  – константа скорости процесса растворения. Так как данные зависимости имели стандартный вид [3], то обработке подвергли только начальный, прямолинейный участок. По полученным данным построили зависимость  $\lg K$  от  $1/T$ , после обработки которой по уравнению (1), рассчитали энергию активации  $E_a$  [3], равную для воды, раствора и чистого спирта: 8,63 кДж/моль; 8,17 кДж/моль; -18,58 кДж/моль, соответственно.

1. Брауэр Г., Вайгель Х., Кюнль У., и др. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир. 1986. Том 5. С. 1622.
2. Федоров В.А., Тетенкова Е.В., Фабинский П.В. и др. // Журн. общ. химии. 2008. Т.78. №5. С. 734.
3. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа. 1984. С. 463.

## АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

<b>А</b>		Антипова М.Л.	57
Абакумова Н.А.	57	Антонов В.С.	42,43,58
Аббасов Х.Ф.	253	Антонов Е.А.	300
Абрамов М.А.	157	Антонов Е.В.	192
Абросимова Ю.П.	253	Архарова Н.А.	327
Авдеев М.В.	119	Ауезханова А.С.	178
Авраменко Н.В.	158	Ачкасов А.Ф.	7
Аврущкий М.М.	367	<b>Б</b>	
Агалямова Э.Н.	56	Бабанлы К.Н.	160
Агафонов А.В.	5,54,63,141, 169,309	Бабанлы М.Б.	160,170
Агафонова Е.В.	330	Багдасаров Х.С.	192
Агеева Т.А.	298	Багровская Н.А.	257,258,312
Адекенов С.М.	341,342	Бадамшина Э.Р.	285
Акатьева Л.В.	139	Баделин В.Г.	346,353
Акопова О.Б.	256	Бадрадинова И.В.	344
Аксенов В.Л.	119	Базанов А.В.	162
Акуов А.М.	120	Базулев А.Н.	106,107
Алейникова К.Б.	40	Байгозин Д.В.	163
Александрийский В.В.	254,255,283	Байдаков В.Г.	22
Александров В.Д.	114,115,131	Байрамов Г.М.	262
Алексеева О.В.	257,258,259, 312	Бакиров А.В.	132
Алексеева О.М.	313	Баклагина Ю.Г.	327
Алексеева Э.М.	159	Бакланов А.М.	137
Алёшин В.А.	209,221,222	Балабанов А.А.	159
Алёшина Н.А.	331	Балмасова О.В.	164,165
Алиев З.С.	160	Банникова Е.М.	263,291
Алфимова Д.Л.	45	Барабанова Н.Н.	281
Алымов М.И.	179,180	Баранник А.А.	44,45,47
Аль Ансари С.В.	63,113	Баранников В.П.	346
Альмова А.А.	332	Баранова Г.В.	66
Альмяшева О.В.	9	Баранчиков А.Е.	154
Амелькин С.В.	21,333	Барсегян О.К.	314
Аммон Л.Ю.	41	Батов. Д.В.	91
Ананьева Г.А.	274,277	Бахтеев С.А.	38
Ананьева Е.А.	110	Бегиева М.Б.	332
Анашкина А.А.	334,339	Бектурганов Ж.С.	46
Андрюшин К.П.	209	Беленков Е.А.	56,307
Аникин Г.В.	101	Белецкая В.А.	102
Аникин Я.А.	260,261	Белозерова Ю.И.	277
Анкудинов А.Б.	179,180	Бельская Л.В.	335
Анкудинова Н.В.	234	Беляева Л.А.	158
Антина Е.В.	59	Бердоносков С.С.	23
Антина Л.А.	59,60	Бердоносцова Д.Г.	23
Антипин И.С.	135	Бессарабов А.М.	213
Антипин М.Ю.	59,60	Бизяев Д.А.	289
		Бильдюкевич А.В.	235
		Благин А.В.	44,47



Благина Л.В.	45,47	Валов П.М.	26
Блажевич С.В.	224	Валуева С.В.	267
Блиничев В.Н.	172	Валькова Л.А.	272,303
Блинов А.П.	285	Вандышев В.Н.	89,90
Блохина А.С.	177	Ванецев А.С.	154
Блохина С.В.	236,247,264	Ванюшева Т.А.	106
Бобрицкая Е.В.	254,255,308	Васильев А.В.	167
Бобров К.С.	22	Васильев П.Я.	10
Бобров М.Н.	153	Вахмин С.Ю.	49
Богаткина Е.А.	112	Венедиктов Е.А.	195,346
Богданов Д.Л.	263,281,291	Вербенко И.А.	196,209
Богданович Е.Н.	225	Веснин Ю.И.	50
Богорош А.Т.	6,23	Виноградов А.В.	54,169
Божевольнов В.Е.	12	Виноградов В.В.	63,169
Болдырев В.В.	7	Виноградов С.Н.	108
Болдырева Е.В.	7	Витязь П.А.	185
Болотова Л.К.	182	Водянкина О.В.	177
Боровикова Л.Н.	267	Возчикова С.А.	170
Боровинская И.П.	8	Войчишина Д.В.	367
Боровков Н.Ю.	264	Волкова Т.В.	336,337,347
Борщ Н.А.	30	Волкова Т.Г.	237
Бочаров С.Н.	33	Вологдин Н.В.	367
Бражникова Е.Н.	293	Волочай С.В.	214
Бронников С.В.	252	Волченкова В.А.	338
Бузин М.И.	265	Воробьева В.П.	322
Бузник В.М.	198,245	Воробьева Е.С.	348
Буи К.Ч.	336	Воронов В.В.	128
Булавкова М.Г.	256	Воронов С.А.	6,23
Булавцев В.В.	14	Воронова М.И.	105,356
Булавченко А.И.	71	Воронцов Д.А.	53,142
Бульенков Н.А.	318	Воронцова М.А.	52
Бунчук Л.В.	178	Воротынцев В.М.	146,147
Буркхардт У.	25	Вырва О.Е.	344
Бурлака В.В.	344	Высоцкий А.С.	315
Бурлакова Е.Б.	313	Вялова А.Н.	297,300
Бурмистров В.А.	254,255,282, 283	<b>Г</b>	
Бусурин С.М.	136	Габдулсадыкова Г.Ф.	269
Бусурина М.Л.	136	Гаврилова Е.Л.	123
Бутман М.Ф.	219	Галеева А.И.	270
Бухараев А.А.	289	Галкина С.Ю.	290
Бушмаринов И.С.	60	Галявиев И.Г.	289
Быков И.С.	273	Галяметдинов Ю.Г.	270,289,292
Быкова В.В.	274,277,278, 285,287	Гамов П.А.	138
<b>В</b>		Ганеева Ю.М.	268
Вавилова С.М.	217	Гаранина О.С.	87
Вавилова С.Ю.	266	Гаршев А.В.	79
Вакарин С.В.	48	Гасанов Г.Ш.	294
Валиулин С.В.	137	Геворкян Э.В.	281,291
		Гегель Н.О.	249
		Герасимов В.К.	279

Герасимов М.В.	265	Дергунова Н.Н.	338
Герасимова Т.В.	54	Деркачева О.Ю.	26
Гильмутдинова Т.А.	271	Джабаров В.И.	289
Гиричев Г.В.	362	Динжос Р.В.	122
Гладун В.Д.	139	Добрун Л.А.	274
Глибин А.С.	272,303	Домнина Н.С.	274
Гнатюк-Данильчук Л.П.	170,171	Домрачева Н.Е.	304,305
Гнездилов О.И.	270	Донченко А.Ю.	172
Гоголев Ю.Г.	172	Дончук А.В.	115
Голованов Р.Ю.	297,299,300	Доронин В.Н.	186
Голованова О.А.	220,315,335, 343	Дорохова Н.В.	364
Головнев Н.Н.	364	Дресвянников А.Ф.	186,210
Голощанов А.Н.	313	Дрозин А.Д.	138
Гопин А.В.	316,351	Дуб В.А.	68
Горбань С.В.	32,115	Дуб В.С.	68
Городецкий Е.Е.	251	Дудина Н.А.	59,60
Горюнов А.С.	326	Дудоров М.В.	138
Горюнова И.П.	127	Дышин А.А.	62
Гранаткина Ю.В.	189	<b>Е</b>	
Гресь А.Т.	80	Евстратова Д.В.	61
Гречин О.В.	55	Егоров А.В.	93
Грешняков В.А.	56	Егоров Г.И.	92
Григорьева Н.В.	149	Егоров Н.Б.	176
Григорьева Т.Ф.	185	Егорова А.Е.	142
Григорян Г.Л.	134	Елисеев А.А.	16,167
Григорян Г.С.	173	Елисеева О.В.	62
Григорян С.К.	173	Епифанова А.А.	177
Гринберг Е.Е.	166,273	Ермаков Р.П.	128
Гринь Ю.	25	Ермолинская Т.М.	235
Гришенкова О.В.	69	Ершов В.П.	53,142
Гришина А.А.	339	Есергеева И.А.	63
Гришина Е.П.	197,298	Ефимова С.В.	274,277
Груздев М.С.	304,305	Ефремова С.В.	178
Гурин В.	25	<b>Ж</b>	
Гурина Д.Л.	57	Жабрев В.А.	29
Гусаров В.В.	9	Жариков Е.Е.	166
Гусева Г.Б.	59,60	Жармагамбетова А.К.	178
Гусева Л.Ж.	257	Жарникова Н.В.	311
Гусейнов Ф.Н.	169	Жарова М.А.	239,269,314
Гырдасова О.И.	174,227	Железнова А.Н.	181
<b>Д</b>		Желиговская Е.А.	318
Давренбеков С.Ж.	184	Желонкина Т.А.	63
Давыдов А.В.	19	Жердев В.П.	290
Дадиванян А.К.	238	Житков И.К.	64
Дамдинова Д.Р.	159	Жуков А.В.	19
Данильченко М.Н.	81	<b>З</b>	
Даринцева А.Б.	148,175	Завадский А.Е.	266,275,299
Дедов А.Г.	199	Зайков Ю.П.	48
Демидов В.Н.	42,43,58	Зайцев В.В.	317
		Зайцева Н.Б.	317

Зайцева С.В.	66,111	Калабин А.Л.	241
Закирьянова И.Д.	65	Калабина Е.В.	151
Зарембо В.И.	11,43,58,143	Калашников И.Е.	182
Зарембо Д.В.	143	Калинников В.Т.	61
Зарудний Я.В.	234	Камакин Н.Ф.	324
Захаров А.Г.	5,105,356	Камальян О.А.	183
Захаров В.И.	67	Камальян Т.О.	183
Захряпа А.В.	295,296	Каманина Н.В.	10
Зданович С.А.	66	Каптелов Е.Ю.	246
Зеленая А.Э.	145	Карасев В.А.	240
Звягинцева А.В.	156,232	Карасев В.В.	137
Зеленский В.А.	179,180	Карачаров А.А.	71
Зинченко Е.Н.	40	Карпова И.Л.	122
Змейкин А.А.	40	Карпухина Е.А.	154
Зубцова Ю.А.	10	Карцев В.Н.	91
Зуева Г.А.	240	Касенов Б. К.	184,341,342
Зуев В.В.	252	Касенова Ш.Б.	184,341,342
Зыков Д.И.	212	Касицын А.В.	172
<b>И</b>		Катин И.Е.	189
Ибрагимов Т.Д.	262	Кацман В.И.	142
Ибрагимов Ч.И.	294	Качалов Д.В.	157
Ибрагимова Г.И.	161	Каюков Р.А.	343
Иванникова Е.В.	325	Каюмова Д.Б.	284
Иванов А.В.	35	Кецко В.А.	199
Иванов И.А.	68	Кидяров Б.И.	74,75,103, 104
Иванов К.В.	141	Кизима О.А.	119
Иванова Н.И.	158	Кильдеева Н.Р.	279
Ивлеева А.М.	223	Ким Е.Л.	142
Игнатъева Л.Н.	198	Ким Ю.А.	313
Иевлев В.М.	9,40	Кирик С.Д.	244,364
Изатулина А.Р.	340,343	Кирсанов А.Ю.	73
Ильин А.А.	181,216	Кирсанов Е.А.	242,259
Ильин А.П.	181	Кирьянова Е.В.	76
Ильин Е.М.	126	Киселев М.Г.	62,329
Ильясова Н.Ю.	366	Кисель К.С.	163
Имамалиев А.Р.	262,276	Кишилов С.М.	283
Имамалиева С.З.	161	Кленин В.И.	253
Исаев В.А.	69	Клечковская В.В.	318,327
Исакова И.В.	70	Клименко О.М.	19
Истомин П.В.	203,204	Климин С.А.	98
Исхакова Л.Д.	273	Клоков Г.В.	77,78
Ишутина В.С.	220	Клюев М.В.	84
<b>К</b>		Ключник Д.Н.	211
Кажикенова А.Ш.	120	Кнотько А.В.	79
Казак А.В.	278	Князев А.А.	289
Казаченко В.П.	357	Ковалева Н.Е.	213
Казеева Н.И.	14	Ковалева С.А.	185,218
Казенас Е.К.	338	Ковальчук Т.В.	80
Казин П.Е.	167	Козлов А.Е.	199
Казымова М.А.	31		

Козлова С.А.	364	Кручинин С.Е.	125
Койфман М.О.	88	Кряжков И.И.	338
Койфман О.И.	6,111,272, 303,308	Кубрин С.П.	209
Кокурина Г.Н.	240	Кувшинова С.А.	254,282,283
Колеватых Е.П.	324	Кудин Л.С.	49
Колесников А.А.	11,143	Кудрякова Н.О.	197
Колкер А.М.	304,305	Кудряшова З.А.	306
Колосов В.Н.	201	Кузанын А.	25
Колосов В.Ю.	94	Кузнецов В.С.	281,285
Колпаков М.Е.	186	Кузнецов С.В.	128
Колтовой Н.А.	319	Кузнецова Е.Э.	148
Кольцова Т.Н.	199	Кузьменко В.В.	102
Комаровских А.Ю.	137	Кузьмина Л.Г.	284,301,306
Комолкин А.В.	237	Кузьмичева Т.Г.	224
Кондратьев Д.В.	280	Кузякина Е.Л.	274
Конов А.Б.	270	Кукушкин С.А.	246
Коновалов А.И.	135	Кулагина Г.С.	285
Коновалов М.	25	Кулешов Е.А.	231
Константинов М.С.	263,281,291	Куликова Г.А.	331
Константинова М.Л.	321	Куликова О.М.	87
Копица Г.П.	154	Кульметьева В.Б.	151
Копорулина Е.В.	187	Кумеева Т.Ю.	245
Копылова С.В.	334	Куприянов А.В.	366
Копьева М.А.	199	Курова А.А.	293
Корабаев А.С.	178	Курьяков В.Н.	251
Коржуев М.А.	188,189	Курявый В.Г.	198
Коробов М.В.	119,158	Кустов А.В.	91
Королев В.В.	164,165	Кутепов Б.И.	118
Король А.В.	81	Кучерепа Н.С.	284
Корсканов В.В.	122	Л	
Корсунский Б.Л.	170	Лаврик Н.Л.	83
Косвинцев О.К.	212	Лановецкий С.В.	144,212
Косенко Н.Ф.	190,191	Лапшин С.В.	355
Косилов А.Т.	49,81	Лебедев В.Т.	300
Костомаров Д.В.	192,193	Левочкина Г.Н.	363
Костромин С.В.	252	Леденков С.Ф.	90
Кочетков К.А.	282	Лезов А.В.	274
Кочетов А.Н.	367	Лейман В.И.	26
Кочкина Н.Е.	194,195	Лемке А.А.	39
Кочнев С.В.	82	Леонова Н.М.	34
Кравченко О.Ю.	196	Леонюк Н.И.	187
Краев А.С.	309	Лермонтова Э.Х.	302
Краева О.В.	271,298	Линников О.Д.	27
Краевой С.А.	319	Липатова И.М.	243,286,288
Красильников В.Н.	174,227	Литов К.М.	282
Красильникова С.В.	113	Лихацкий М.Н.	71
Краснов А.В.	362	Лобков В.С.	289
Красноперова А.П.	344,345	Логинова Н.В.	80
Кривандин А.В.	313	Локтев А.С.	199
		Ломакин С.М.	321

Ломова Т.Н.	84	Мельников А.Б.	300
Лосев Н.В.	286	Меляева А.А.	48
Лосева М.А.	350	Мержанов А.Г.	8
Лукашин А.В.	16	Мигранов Н.Г.	280
Лукьянов И.Ю.	287	Мизеровский Л.Н.	250,297,299, 300
Лунин Л.С.	44,45	Миленин А.В.	81
Луцык В.И.	145,322	Минаева О.В.	142
Любавин М.В.	293	Миргород Ю.А.	30
<b>М</b>		Миронов А.В.	279
Магаев О.В.	177	Мирошниченко М.Н.	201
Магомедов М.Н.	28,85	Митилинеос А.Г.	163
Мазилова К.А.	337	Митрофанов М.С.	34
Мазина С.Е.	351	Михайлов А.Н.	44
Майкова Н.Ю.	34	Михайлов О.В.	31
Майоров Д.В.	67	Михайлова М.Е.	274
Макаров А.А.	208	Михлин Ю.Л.	71
Макаров А.М.	208	Мозуль К.А.	224
Макаров Д.М.	92	Моисеев И.И.	199
Максимов М.В.	26	Молостова Е.Ю.	289
Малеев А.В.	64	Молчанов А.С.	89,90
Маленко П.И.	200	Морозова Л.В.	202
Малибашев А.В.	47	Морошкина Е.Б.	109
Малкандуев Ю.А.	332	Моталов В.Б.	219
Малов М.Е.	84	Моторина Е.В.	84
Мальшев В.М.	146,147	Моценский Ю.В.	330,350
Мальшев В.П.	120,121	Мурашова И.Б.	148,175
Мальшкина С.В.,	344	Мухин И.Е.	199
Мальцев В.В.	187	Мушинский С.С.	96
Мамардашвили Г.М.	86,87	Мясников С.К.	129
Мамардашвили Н.Ж.	86,88,105, 356	<b>Н</b>	
Манин Н.Г.	323,348,349	Набиуллина М.Р.	96
Манин А.Н.	323,347	Надуткин А.В.	203,204
Марголин В.И.	29	Назаров С.Б.	312,314
Марков В.Ф.	73,231	Напольский К.С.	16
Мартусевич А.К.	324,325,334, 339,352	Насардинова О.М.	91
Масимов Э.А.	253,276,294	Натареев О.С.	205
Маскаева Л.Н.	73,231	Натареев С.В.	205
Матвеев В.А.	67	Наумкина Н.И.	31
Матвеев В.В.	285	Нгуен-Ван-Тхык	310
Матвеева Н.А.	267	Неверов В.С.	237
Маханова Р.В.	150	Некраш Е.В.	56
Махмудова М.А.	160	Никитин Л.Н.	245
Махонина М.Ю.	100	Николаев А.Л.	13,158,316
Маякова М.Н.	128	Николаев В.Ф.	93
Медведева Н.А.	96	Николаев И.В.	93
Межевой И.Н.	353	Никольский В.М.	354,355
Мезина Е.А.	286,288	Нипан Г.Д.	199
Мелихов И.В.	6,12,23	Нифталиев С.И.	78
		Нихезина И.Ю.	189

Ноа О.В.	238	Перлович Г.Л.	15,323,328,
Новиков И.В.	282,283		336,337,347,
Носикова Л.А.	306		348,349,358,
Носков А.В.	260,261,290		360
Носкова А.А.	290	Петренко В.Е.	57
Носов Г.А.	14,150	Петров С.С.	211
<b>О</b>		Петрова Е.В.	17,52,186,
Образцов С.В.	223		210
Обыденков Ю.Н.	263,291	Петрова Л.М.	251
Овчинникова О.А.	338	Петропавлов Н.Н.	320
Ольхова О.М.	285	Петухов И.В.	96
Ольховик Л.П.	224	Пикунов М.В.	111
Ольхович М.В.	236,247	Пименова А.М.	197
Онищук А.А.	137	Писарев С.А.	285
Опарин Р.Д.	124	Плаксин С.В.	48
Орешкина А.В.	207	Плевина Е.В.	105,356
Орлов В.М.	201	Плотников С.Н.	101
Осико В.В.	128	Плясов А.М.	232
Осипов А.Е.	91	Подзорова Л.И.	338
Осипова В.В.	292	Подлипская Т.Ю.	71
Останина Т.Н.	148	Подмастерьев В.В.	321
Остапенко В.В.	115	Пойлов В.З.	144,212
Остроушко А.А.	94,208	Полищук О.М.	213
Охрименко Т.М.	95	Полозов Г.И.	80
<b>П</b>		Полушин С.Г.	295,296
Павелко А.А.	209	Польский О.Г.	318
Павленко А.В.	209,221,222	Попов Д.А.	14,150
Павлов В.Е.	159	Попова С.С.	133
Павлов М.Л.	118	Попова Э.А.	229
Падохин В.А.	162,194,195,	Порозова С.Е.	151,214
	240	Портнов В.Н.	53,142
Пак В.Н.	293	Постников В.А.	32,115
Пакшвер Э.А.	241	Потапов Д.А.	34
Палатников М.Н.	61	Почивалов К.В.	250,297,299,
Панкратов А.А.	48		300
Панова Т.И.	202	Пригунов С.В.	211
Папков В.С.	265	Пронин И.П.	246
Парфенов В.А.	244	Пророкова Н.П.	245,266
Парфенова А.М.	158	Прохорова Т.Ю.	201
Парфенюк В.И.	155,226	Прошин А.Н.	336
Парфенюк Е.В.	331	Пугаев А.А.	97
Пастухов Э.А.	229	Пунин Ю.О.	33,340,343
Патрушев А.В.	148	Путляев В.И.	79
Пахомова О.А.	77	Пуховская С.Г.	257
Пашаев Б.Г.	294	Пыталев Д.С.	98
Пелецкий В.Э.	149	Пьянкова Л.А.	33
Пенкин А.Г.	179	<b>Р</b>	
Пенкина Т.Н.	338	Разумкова И.А.	99
Перегудов Ю.С.	77	Разумовская О.Н.	209
		Разумовский С.Д.	321

Ракитина О.В.	274	Семерикова О.Л.	69
Рамазанова А.Г.	165	Сенють В.Т.	218
Раменская Л.М.	298	Сенявин В.М.	158
Рау В.Г.	64,97,112	Сергеев Д.Н.	219
Рау Т.Ф.	97,112	Сергеева О.Ю.	274
Рашевская Т.А.	100,215	Сергиевский В.В.	34,110
Рашкович Л.Н.	17	Серебрякова А.Л.	89
Резниченко Л.А.	196,209,221, 222	Серов С.В.	10
Ремпель А.А.	39	Сибиркин А.А.	53
Репчак С.В.	107	Сидоров Е.В.	35,111
Рогожин В.Б.	295,296	Сидоров Н.В.	61
Родионова А.Н.	259	Симонова М.В.	354,355
Родченков В.И.	53	Симонова О.Р.	111
Рожков А.Ф.	103,104	Ситникова О.Г.	312
Рожков С.П.	326	Ситникова Ю.А.	163
Рожкова О.В.	299,300	Скворцов К.В.	112
Розанцев Г.М.	217	Скотнова А.В.	181
Романов Д.П.	327	Сметкин А.А.	204
Рошин В.Е.	138	Смирнов П.Р.	55
Рудаков А.М.	34,110	Смирнова Л.Г.	63,113
Рудин В.Н.	152	Смирнова М.А.	191
Румянцев Р.Н.	216	Смирнова Т.И.	354
Румянцева Е.Л.	102	Смольяков А.Ф.	59
Русских А.П.	352	Смыков И.Т.	36,359
Русских О.В.	208	Соболев А.Ю.	32,114
Рыбкин В.В.	239	Соболь О.В.	32,115
Рыжаков А.М.	357,358	Соколов Д.Н.	107
Рыжиков М.Н.	300	Соловьева Г.В.	175
Рюмцев Е.И.	295,296	Солоненко А.П.	220
<b>С</b>		Соцкий В.В.	269,278,287
Сагинтаева Ж.И.	184	Степанов А.В.	144
Сазонов А.Б.	19	Степанов Е.Г.	157
Сазонова О.И.	217	Степанян А.В.	183
Салюлев А.Б.	65	Стойков И.И.	135
Самсонов В.М.	106,107	Страхова Н.Н.	357
Саркисов Ю.С.	223	Стрельникова И.Е.	273
Сафонова Л.П.	310	Султанова Р.Б.	93
Свердлин С.М.	365,366	Суров А.О.	328,360
Сдобняков Н.Ю.	106,107	Суров О.В.	105,337,356
Северин А.В.	152,327	Суханов А.А.	270
Севостьянов Н.В.	108	Суховерхов С.В.	198
Седова Е.В.	349	Сырбу А.А.	301,302
Седова О.Б.	109	Сырбу С.А.	301,302
Селиванова Н.М.	292	Сысоев И.А.	44
Семейкин А.С.	278	Сычева Г.А.	116
Семенов А.Н.	355	<b>Т</b>	
Семенов В.Д.	223	Тадевоян Л.Г.	134
Семенова Г.Д.	223	Таран Ю.А.	117
		Тарасова Г.Н.	346,363
		Татаринов В.Ф.	361

Тентилова И.Ю.	246	Федусенко И.В.	253
Тесакова М.В.	226	Фенько Л.А.	235
Типеев А.О.	22	Филатова Н.В.	190
Титов В.В.	221,222	Фокин Дм.С.	303
Титов Г.В.	122	Фролов А.И.	125
Титов С.В.	221,222	Фролова С.А.	115
Тихомирова А.В.	118	<b>Х</b>	
Ткачѳв В.В.	357,358	Халяпина Я.М.	354
Ткаченко А.А.	327	Ханнанов В.Р.	315
Ткаченко И.А.	198	Хараев А.М.	332
Ткаченко М.Л.	330,350	Холодков И.В.	239,314
Толкачева Л.Н.	354,355	Холькин А.И.	139
Толымбеков М.Ж.	120	Хомяков Е.Г.	289
Тонкушина М.О.	94	Хохлов В.А.	65
Торок Д.	300	Хохлова Ю.В.	106
Травкина О.С.	118	Храмцов А.В.	223
Трегубова И.В.	180	Хранилов Ю.П.	153
Третьяков Ю.Д.	16,154	Хрипунов А.К.	327
Трещалина Е.М.	13	<b>Ч</b>	
Тропин Т.В.	119	Чалых А.Е.	279,285
Тростин В.Н.	55	Чвалун С.Н.	132
Туманов И.А.	7	Чекмарев А.М.	19
Тупик В.А.	41	Червонова У.В.	304,305
Тур Д.Р.	265	Черевко А.Г.	126
Турдукожаева А.М.	120,121	Черетаева А.О.	148
Тухметова Ж.К.	341,342	Черкасова Е.В.	127
Тюнина В.В.	362	Черкасова Т.Г.	118
Тюнина Е.Ю.	363	Черников С.В.	224
Тюняев А.А.	199	Чернова Е.В.	128
Тюрнина З.Г.	37	Чернышова Т.А.	182
Тюрнина Н.Г.	37	Чижевская С.В.	19
<b>У</b>		Чижова Н.В.	86
Уголков В.Л.	202,246	Чипрякова А.П.	129
Украинец А.И.	100,215	Чувашова И.Г.	154
Унгар Г.	250	Чуканов Н.В.	170
Урусова Т.А.	109	Чуловская С.А.	155
Усенко А.А.	122	Чуппина С.В.	29
Усольцева Н.В.	236,239,269, 274,277,278, 285,287,311, 314	Чураков А.В.	284,301,302
<b>Ф</b>		Чуфырев П.Г.	61
Фабинский П.В.	367	Чухман Т.П.	365,366
Фазылов С.Д.	342	<b>Ш</b>	
Факеев А.А.	213	Шабловский О.Н.	130
Фаттахов С.Г.	313	Шадрин И.А.	199
Федоров В.А.	364,367	Шайкова А.Ю.	256
Федоров П.П.	18,128	Шакин Д.Ю.	317
Федотова М.В.	123,124,125	Шалаева Е.В.	174,227
		Шалимов Ю.Н.	156,225,232
		Шарапова А.В.	236,247
		Шарова Е.В.	274



Шаронова Е.И.	306	Agafonov A.V.	24,51
Шаталова О.В.	313	Aggarwal S.K.	24,51
Шахова И.В.	307	Avezov Z.	206
Шевченко Ю.В.	122	Bhanushali R.D.	24
Шейнин В.Б.	228,248,308	Buzko Vladimir	72
Шестаков К.А.	367	Caurant D.	98
Шестов А.Г.	77,78	Gorbachuk V.V.	346
Шибряева Л.С.	313	Gulov B.	206
Шилкина Н.Г.	321	Jouko Yliruusi	5
Шилов С.М.	293	Kashaev Denis	72
Шилова О.А.	202	Meleshina M.V.	346
Шиповская А.Б.	249	Miroshnyk I.	317
Ширакян А.М.	183	Mirza S.	317
Шиханов И.В.	309	Mostovaya O.A.	346
Шмуклер Л.Э.	310	Mukerjee S.K.	25,51
Штукенберг А.Г.	33,340,343	Nizomov Z.	206
Шубин А.Б.	229	Pillai K.T.	24
Шуняев К.Ю.	229	Pius I.C.	24
Шур Б.А.	149	Rajesh V. Pai	51
Шуринова Е.В.	224	Sachin Pathak	51
Шурпо Н.А.	10	Saidov R.	206
<b>Щ</b>		Stoikov I.I.	346
Щебетовская Н.В.	131	Sukhno Igor	72
Щеголев С.Ю.	249	Vinogradov A.V.	24,51
Щербина М.А.	132,250	Vinogradov V.V.	24,51
Щербинина О.Н.	133	Yakimova L.S.	346
<b>Ю</b>			
Юдин И.К.	251		
Юдин С.Г.	239,278		
Юрицын Н.С.	202,230		
Юрков Г.Ю.	30		
Юсупов Р.А.	38		
Юсупова Т.Н.	268		
Юхно Г.Д.	344,345		
Юшкова Е.А.	135		
<b>Я</b>			
Ягодин С.И.	231		
Якемсева М.В.	311		
Яшкова В.И.	164		

## СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ	5-20
СЕКЦИЯ 1	
Устные доклады	21-39
Стендовые доклады	40-135
СЕКЦИЯ 2	
Устные доклады	136-156
Стендовые доклады	157-233
СЕКЦИЯ 3	
Устные доклады	234-252
Стендовые доклады	253-311
СЕКЦИЯ 4	
Устные доклады	312-329
Стендовые доклады	330-368
АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	369-378