Федеральное агентство по образованию

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

Ивановский государственный химико-технологический университет

ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Под редакцией доктора химических наук, профессора
В.И. Светцова

Иваново 2009

УДК 66.08

Авторы: Член-корреспондент РАН, д.х.н., профессор О.И. Койфман, д.х.н., профессор В.И. Светцов, д.х.н., профессор А.М. Ефремов, д.х.н., профессор В.В. Рыбкин, д.х.н., профессор А.В. Агафонов, д.х.н., профессор М.Ф. Бутман, д.т.н., профессор А.П. Ильин, к.т.н., профессор Т.Ф. Юдина, д.т.н., профессор В.Г. Мельников, к.т.н., доцент Т.Ю. Степанова, д.х.н., профессор М.В. Улитин, д.х.н., профессор Г.П. Шапошников, д.х.н., профессор С.В. Макаров, д.х.н., профессор О.А. Голубчиков, д.х.н., профессор В.А. Бурмистров, д.т.н., профессор Ф.Ю. Телегин, к.х.н. Б.Л. Горберг.

«Исследования и разработки в области нанотехнологий» /Под ред. В.И. Светцова; Иван.гос. хим. – технол. ун-т, - Иваново, 2009. - 168 с.

Представлены результаты научно-исследовательских и прикладных работ, проводимых на кафедрах и в научно-производственных подразделениях университета в области нанотехнологий. Рассмотрены вопросы образовательной деятельности кафедр университета по нанотехнологической подготовке выпускников.

Приведенные материалы могут быть полезны научным работникам, преподавателям, аспирантам, студентам, и практическим инженерам, занимающимся вопросами внедрения нанотехнологий.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

ISBN 978-5-9616-0300-2

© ГОУ ВПО Ивановский Государственный химико-технологический университет, 2009

Предисловие

Наноиндустрия как универсальная и наукоёмкая область - это путь к третьей, невиданной по своему размаху научно-технической революции, которая изменит облик мира в XXI веке.

Наноиндустрия базируется на технологическом, машиностроительном, производственном и научном обеспечении процессов, связанных с манипуляциями атомами и молекулами. Квантовый характер нанотехнологических процессов делает их в высшей степени наукоёмкими и стимулирует развитие новых направлений в науке и технологии.

Многие химические процессы и технологии по своей сути являются нанотехнологическими.

В Ивановском государственном химико-технологическом университете активно ведутся исследования в области нанотехнологий, основные направления которых перечислены ниже.

1. Получение наноразмерных объектов и направленное модифицирование их поверхности с использованием различных физико–химических методов специального аппаратурного оснащения:

– получение микро- и нанодисперсных порошков и использование их для синтеза керамических, вяжущих и стекломатериалов, а также композитов на их основе (кафедра химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов);
– золь-гель технология нанодисперсных простых и сложных оксидов в качестве дисперсных фаз электрореологических жидкостей (кафедра химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов);
– плазмохимическое травление и модифицирование поверхности металлических, полупроводниковых и полимерных материалов в атмосфере некоторых газов и их смесей различных составов (кафедра технологии приборов и материалов электронной техники);
– регулирование структуры и свойств оксидных материалов с помощью наноразмерных поверхностных слоев для синтеза керамических, вяжущих и стекломатериалов, а также композитов на их основе (кафедра химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов);
– получение пористых катализаторов гидрогенизации с элементами пор наноразмеров методами химического диспергирования (кафедра физической и коллоидной химии);
– синтез наноматериалов в неводных средах, в коллоидах (кафедра технологии электрохимических производств);
– создание новых типов дисперсий, порошков с новыми морфологическими и структурными свойствами поверхности, наномодифицированных химических и электрохимических покрытий (кафедра технологии электрохимических производств);
– исследование кинетики и механизма процессов получения

наноразмерных порошков металлов методом химического восстановления с использованием серосодержащих восстановителей (кафедра технологии пищевых продуктов и биотехнологии);

- разработка технологии и аппаратурное оформление получения композитов с регулируемым размером частиц (кафедра машин и аппаратов химических производств).

2. Исследование различных свойств наноразмерных объектов:

- исследование закономерностей адсорбции из растворов на поверхности твердых пористых тел и катализаторов, имеющих наноразмерную пористую структуру (кафедра физической и коллоидной химии);
- исследование кинетики и механизмов реакций жидкофазной гидрогенизации на гетерогенных катализаторах с порами наноразмеров (кафедра физической и коллоидной химии);
- математическое моделирование процессов на пористых и нанопориствх адсорбентах, в том числе обладающих каталитическими свойствами (кафедра физической и коллоидной химии);
- исследование влияния способов модифицирования окисленного графита, терморасширенного графита и др. порошковых материалов на их каталитическую активность и триботехнические свойства (кафедра технологии электрохимических производств);
- теоретические основы сублимационно-десублимационных процессов получения чистых, особо чистых и композиционных материалов с регулируемым размером кристаллизующихся частиц (кафедра машин и аппаратов химических производств).

3. Использование нанообъектов и их свойств при решении научных и прикладных задач:

- изучение и использование нанокомпозитов для катодов ХИТ на основе электропроводящих органических комплексов с металлами (Аналитической химии);
- построение новых и совершенствование существующих технологий подготовки текстильных материалов, их крашения и печатания с использованием нанообъектов (кафедра химической технологии волокнистых материалов);
- целенаправленная модификация свойств текстильных материалов путем использование наноматериалов в зонах трения в маслах с присадками с целью залечивания изношенных поверхностей (кафедра механики).

Важным направлением работы вуза является образовательная деятельность в области нанотехнологий, основной идеей которой является ознакомление с общими и профессиональными проблемами нанотехнологий выпускников всех технологических и технических специальностей университета.

В учебных курсах, как общепрофессиональных так и в специальных, освещаются следующие аспекты нанообъектов и явлений, обусловленных их спецификой:

- процессы микро– и нанотехнологий и вакуумно-плазменные процессы

в электронике (кафедра технологии приборов и материалов электронной техники);

- основы методов получения различных типов ультрамикрогетерогенных систем, в т.ч. высокомолекулярных соединений, с заданными свойчтвами, которые основанны как на диспергировании, так и на конденсации частиц наноразмеров, а также закономерности образования и роста зародышей в процессе образования таких систем (кафедры физической и коллоидной химии, химии и технологии высокомолекулярных соединений);
- методы контроля и регулирования свойств наноразмерных объектов и явлений в полимерных материалах (кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений);
- описание свойств наноявлений, обусловленных размером обладающих ими частиц (кафедра физической и коллоидной химии);
- прикладные аспекты применения нанодисперсных систем (в силикатных материалах, тонких магнитных пленках, полупроводниковых приборах и электроприводах, в нанобиотехнологиях, в текстильных материалах, в полимерных композиционных материалах);

В ИГХТУ создан объединенный учебно-научно-производственный центр «Нанотехнологии», в задачи которого входит координация исследований и прикладных нанотехнологических разработок; организация подготовки инженерных и научных кадров в области нанотехнологий; подготовка и выпуск научных, учебных и методических изданий по проблемам нанотехнологии; организация и осуществление повышения квалификации и переподготовки инженерных кадров предприятий и организаций по проблемам нанотехнологий.

В предлагаемую читателю коллективную монографию включены статьи, раскрывающие содержание исследований и прикладных разработок, выполняемых на кафедрах и в подразделениях университета. В монографии не удалось охватить все нанотехнологические и смежные с ними работы, проводимые в университете и издания такого рода могут быть продолжены.

Приведенные в коллективной монографии материалы могут быть полезны научным работникам, преподавателям, аспирантам, студентам, а так же и практическим инженерам, занимающимся вопросами внедрения нанотехнологий.

Все замечания и предложения по содержанию коллективной монографии можно направлять по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7. Ивановский государственный химико-технологический университет.

Составитель и редактор коллективной монографии В.И. Светцов. Тел. (4932) 50-91-71, e-mail svetsov@isuct.ru

О проблемах подготовки специалистов в области нанотехнологий

О.И. КОЙФМАН, В.И. СВЕТЦОВ

Ключевые технологии и материалы всегда играли большую роль в истории цивилизации, выполняя не только узко производственные функции, но и социальные. По мнению многих экспертов, XXI век будет веком нанонауки и нанотехнологий, которые и определят его лицо. Воздействие нанотехнологий на жизнь обещает иметь всеобщий характер, изменить экономику и затронуть все стороны быта, работы, социальных отношений. С помощью нанотехнологий мы сможем экономить время, получать больше благ за меньшую цену, постоянно повышать уровень и качество жизни.

Наноиндустрия базируется на технологическом, машиностроительном, производственном и научном обеспечении процессов, связанных с манипуляциями атомами и молекулами. Развитие нанотехнологий - это путь к управляемому синтезу молекулярных структур, позволяющий получать объекты любого назначения не из обычного сырья, а непосредственно из атомов и молекул. Квантовый характер нанотехнологических процессов делает их в высшей степени наукоёмкими и стимулирует развитие новых направлений в науке и технологии.

В развитых странах понимание ключевой роли, которую будут играть нанотехнологии в среднесрочной перспективе, вызвало создание широкомасштабных программ по их развитию и государственной поддержке. В Российской Федерации создана Государственная корпорация нанотехнологий, идея о необходимости которой была озвучена в послании Президента В.В.Путина к Федеральному собранию в 2007 году. Президент обратил особое внимание на необходимость создания эффективной системы исследований и разработок в области нанотехнологий. Был разработан и принят Федеральный закон N 139-ФЗ "О Российской корпорации нанотехнологий", устанавливающий правовое положение, принципы организации, цели создания и деятельности Российской корпорации нанотехнологий.

Нанотехнологический «бум», наблюдаемый во всех развитых странах мира, характеризуется резко возрастающим числом публикаций в этой области. Издаются журналы, написано много книг, созданы многочисленные сайты в Интернете по проблемам нанотехнологий. В то же время следует отметить, что промышленная реализация нанотехнологических процессов в значительной мере сдерживается нехваткой научных и инженерно-технических кадров, способных разрабатывать внедрять конкретные технологии. Это сказывается и на стадии принятия управленческих решений, и при отработке технологических режимов, и в реализации производственных процессов.

Дело в том, что нанотехнологии – это междисциплинарная, межотраслевая область науки и техники, базирующаяся на

фундаментальных законах физики, химии, биологии (рис. 1.)[1].

В связи с междисциплинарным характером наноотраслей и необходимостью постоянно отслеживать быстро меняющиеся потребности общества в трудовых ресурсах возникает потребность во введении соответствующих изменений в систему образования. Очевидно, что высшее техническое образование не может оставаться в стороне от этих тенденций и подготовка научных и инженерно-технических кадров является одним из важнейших направлений развития нанотехнологий.

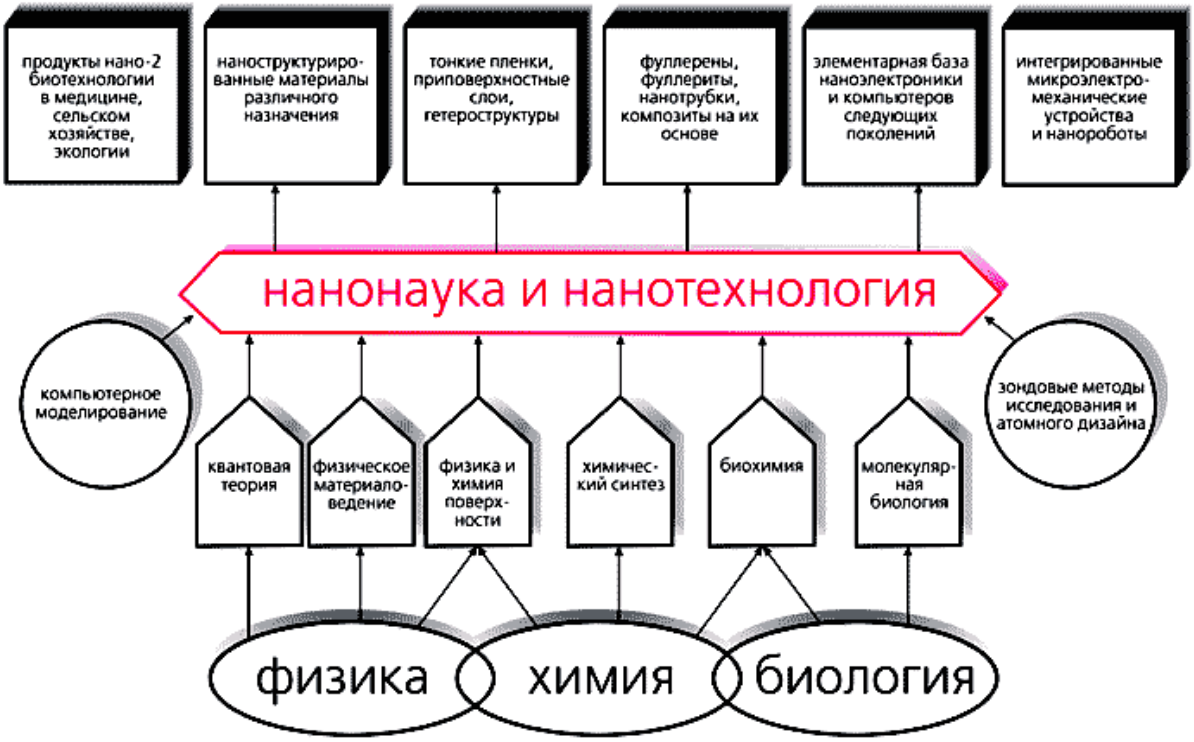


Рис.1. Принципиальный базис, структура и основные типы объектов нанотехнологии [1].

Очевидно, что задача подготовки специалистов не может быть решена путем открытия новых специальностей в каждой предметной области, ибо нанотехнологии охватывают практически все отрасли науки и производства, включая машиностроение, электронику, авиацию, космонавтику, транспорт, энергетику, медицину, сельское хозяйство, охрану окружающей среды и т.д.

Предлагаемая концепция заключается в создании системы нанотехнологической подготовки в рамках действующих специальностей и направлений таким образом, чтобы каждый выпускник вуза технического или технологического профиля владел основами построения и реализации нанотехнологических процессов и был готов к конкретной работе по изучению проблемы и ее реализации в сфере своей профессиональной деятельности.

Одним из направлений реализации концепции является введение общих интегрированных курсов по нанопроцессам и нанотехнологиям для направлений и специальностей технического и технологического профиля в объеме 150 – 250 часов. Начать нанотехнологическую подготовку

целесообразно с дисциплины «Введение в нанотехнологии», изучение которой позволит получить общие представления о нанотехнологиях, их возможностях и перспективах, ознакомиться с основными методами получения и исследования наноматериалов и наноструктур. В цикле нанотехнологической подготовки нужно, на наш взгляд, ввести дисциплину «Теоретические основы нанотехнологий». Цель этой дисциплины – обобщение подходов к описанию свойств и структуры нанообъектов и процессов их формирования.

В рамках действующих стандартов возможностей выделения дополнительных часов на введение новых дисциплин, связанных с нанотехнологиями, сравнительно немного, но они есть. Так, в учебных планах ИГХТУ в рамках дисциплин по выбору студентов в цикле общих математических и естественно-научных дисциплин предусмотрена дисциплина «Физико-химические основы нанотехнологий» трудоемкостью 100 часов. Подготовлена рабочая программа дисциплины, издан конспект лекций [2].

В новых стандартах, подготовка которых в настоящее время завершается, возможностей для организации нанотехнологической подготовки гораздо больше и необходимые дисциплины могут быть введены в вариативную часть естественно-научного и профессионального циклов дисциплин.

Важным моментом нанотехнологической подготовки студентов является рассмотрение проблем, связанных с нананотехникой и нанотехнологиями во всех учебных дисциплинах естественно-научного, общепрофессионального и специального циклов. Так, например, в курсе физики можно уделить внимание квантовым аспектам наноматериалов и наноустройств, в органической химии дать сведения о структуре и свойствах фуллеренов, фуллеритов и нанотрубок, в аналитической химии рассмотреть возможности сканирующего электронного и атомно-силового микроскопов не только как средств исследования, ни и как технологического инструмента. Аналогичные примеры можно привести и для общепрофессиональных дисциплин. В частности, в курсе механики вполне уместно рассмотрение механических свойств компактных и порошковых наноматериалов, в общую химическую технологию вполне вписываются энерго и ресурсосберегающие нанотехнологии и т.д. Этот аспект подготовки не требует дополнительных часов, но позволит существенно расширить кругозор обучающихся, даст им возможность лучше ориентироваться в нанотехнологических проблемах в процессе профессиональной деятельности.

В рамках профессиональной подготовки выпускников технического и технологического профиля так же целесообразно акцентировать внимание на нанотехнологических проблемах при изложении специальных дисциплин. Кроме того, по ряду специальностей могут быть введены отдельные нанотехнологические дисциплины в объеме 70 – 100 часов, отражающие возможности и специфику

использования нанотехнологий в отрасли.

Выше уже отмечалось, что проблема подготовки специалистов в области нанотехнологии не может быть решена путем создания соответствующих новых специальностей. Но по ряду технических и технологических специальностей могут быть организованы специализации, в рамках которых можно готовить выпускников для конкретной отрасли промышленности или даже для конкретного предприятия. Так, в Ивановском государственном химико-технологическом университете на специальности «Микроэлектроника и твердотельная электроника» ведется подготовка по специализации «Технология микро и наноэлектроники» для предприятий, производящих интегральные микросхемы. В рамках специальности «Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники» реализуется специализация «Ионно-плазменные и лазерные технологии в производстве изделий электронной техники», непосредственно связанная с наноразмерной обработкой в технологии микроэлектроники.

Очень широкие возможности для подготовки высококвалифицированных инженерных и научных кадров в области нанотехнологий дает магистратура. Действующие государственные образовательные стандарты позволяют формировать магистерские программы для конкретной отрасли или даже для конкретного предприятия. За два года обучения в магистратуре можно в контакте с промышленным предприятием или научной организацией подготовить высококлассного специалиста, способного творчески решать вопросы применения нанотехнологий.

В качестве примера приведем магистерские программы, реализуемые в нашем университете: «Процессы обработки материалов высококонцентрированными источниками энергии» и «Нанотехнологии в производстве изделий электронной техники». В процессе обучения студенты изучают следующие дисциплины:

- Научные основы нанотехнологических процессов;
- Физическая химия поверхности;
- Физика наноструктур;
- Методы экспериментального исследования поверхности;
- Корпускулярно-фотонные процессы и технологии;
- Вакуумно-плазменные процессы и технологии;
- Теория технологических процессов на поверхности

и выполняют магистерскую диссертацию по теме, связанной с нанотехнологией. Выпускники магистратуры по указанным выше программам активно востребованы предприятиями электронной техники.

Для эффективной организации подготовки научных и инженерно-технических кадров в области нанотехнологии необходима система, в качестве которой мы определили программу непрерывной нанотехнологической подготовки студентов по каждой технологической специальности. Соответствующая работа в университете уже ведется и мы

планируем в 2009-2010 годах завершить разработку программ непрерывной нанотехнологической подготовки по техническим и технологическим специальностям университета.

Важным моментом в реализации программы является создание учебно-методического обеспечения по нанотехнологиям. В настоящее время уже выпущено достаточно большое количество учебников и учебных пособий по нанотехнологиям, например [1,3,4]. В то же время следует отметить, что специфика конкретного вуза, его традиции, направления научных исследований в области нанотехнологий приведут к тому, что каждом вузе потребуются и будут разрабатываться свои учебно-методические материалы.

В рамках программы подготовки студентов технических и технологических специальностей в области нанотехники и нанотехнологий Ивановского государственного химико-технологического университета в 2009 – 2010 годах планируется разработать:

- перечень учебных дисциплин, рекомендуемых для включения в национально-региональную и вузовскую компоненту циклов естественно-научных и общепрофессиональных дисциплин государственных образовательных стандартов направлений и специальностей технологического профиля (в новых государственных образовательных стандартах – вариативную часть соответствующих циклов);
- примерные учебные программы этих дисциплин;
- учебные пособия (учебники) по интегрированным курсам «Введение в нанотехнологии» и «Химия наносистем и физико-химические основы нанотехнологий»;
- программы непрерывной подготовки студентов технологического профиля в области нанотехники и нанотехнологий в рамках действующих в университете специальностей и направлений;
- четыре магистерские программы по нанотехнологиям в рамках направления «Химическая технология и биотехнология»;
- лабораторный практикум по дисциплине «Физико–химические основы нанотехнологий»;
- учебные пособия (учебники) по дисциплинам «Лазерные, электронные и ионные процессы и нанотехнологии», «Вакуумно-плазменные процессы и нанотехнологии».

Список литературы.

1.Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию. М.: Машиностроение-1. 2003. 112 с.

2. Поленов Ю.В., Лукин М.В. Физико-химические основы нанотехнологий. Конспект лекций. Иваново: изд. ИГХТУ. 2008. 164 с.

3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2005. 416 с.

4. Меньшутина Н.В. Введение в нанотехнологию. Калуга: Изд. научной литературы. 2006. 132 с.

Кафедра «Технология приборов и материалов электронной техники»

I. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Кафедра ТП и МЭТ существует в ИГХТУ с 1957 года, в настоящее время коллектив кафедры составляет 23 человека, в том числе 10 преподавателей, из них три доктора и шесть кандидатов наук, 7 инженеров и научных сотрудников, в том числе три кандидата наук, 6 аспирантов дневной формы обучения. Заведующий кафедрой - д.х.н., профессор Светцов В.И.

II. НАУЧНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ КАФЕДРЫ

Научное направление кафедры - "Исследование кинетики и механизмов гетерогенных реакций в неравновесной плазме молекулярных газов и создание плазменных технологий обработки материалов".

Воздействие плазмы на материал затрагивает только его поверхностные слои в пределах нескольких нанометров. В этом плане гетерогенные плазмохимические процессы, несомненно, относятся к нанотехнологическим.

Исследования проводятся в тлеющем и высокочастотном разрядах при давлениях 0.1 - 1000 Па, удельной мощности 0.01 - 10 Вт/куб.см, характерных размерах реактора 0.5 - 20 см и температуре обрабатываемого материала 280 - 1000 К.

Исследуемые газы: гелий, неон, аргон, криптон, ксенон, водород, азот, кислород, оксид и диоксид углерода, хлор, бром, хлористый и бромистый водород, пары воды, аммиак, тетрахлор- и тетрафторметаны, гексафторид серы, различные смеси газов.

Твердые материалы: железо, никель, кобальт, медь, молибден, вольфрам, тантал, ниобий, титан, ванадий, олово, свинец, графит, кремний, арсенид галлия, алюминий, полимерные (полихлорвинил, полиэтилен, поливиниловый спирт, полиимид, полиамидимид, тефлон и др.), текстильные (натуральные и искусственные ткани, углеродные ткани) материалы, диэлектрики (стекло, кварц, керамика).

Методы исследования: эмиссионная и абсорбционная спектроскопия, масс - спектрометрия, гравиметрия, зондовый метод, ИК – спектроскопия, атомно-силовая микроскопия.

III. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Гетерогенные процессы в низкотемпературной плазме молекулярных газов находят широкое применение в промышленности. В микроэлектронике это наноразмерное травление металлов и полупроводников с целью формирования топологических элементов микро

и наносхем, нанесение тонких металлических и диэлектрических пленок, модификация поверхности с целью придания ей специальных свойств. Плазмохимическая обработка полимерных и текстильных материалов позволяет модифицировать поверхность, прививать поверхностные радикалы и добиваться улучшения технических и потребительских свойств этих материалов. Однако до сих пор подходы к разработке промышленных технологий являются эмпирическими, что в значительной мере сдерживает их применение. Поэтому развитие фундаментальных исследований кинетики и механизмов гетерогенных процессов и процессов в газовой фазе является весьма актуальным. Фундаментальные исследования в этой области, проводимые на кафедре ТП и МЭТ уже много лет, признаны в России и за рубежом. В частности, на базе Ивановского государственного университета с 1995 года проводятся международные симпозиумы по теоретической и прикладной плазмохимии.

Фундаментальные исследования проводятся в следующих направлениях:

1. Исследование кинетики и механизмов образования и гибели активных частиц в объеме и на поверхности во взаимосвязи с физическими параметрами плазмы.
2. Разработка методов математического моделирования химических процессов в неравновесной плазме самосогласованным способом.
3. Исследование кинетики и механизмов взаимодействия плазмы с полимерными и текстильными материалами.
4. Исследование кинетики и механизмов процессов взаимодействия неравновесной плазмы молекулярных газов с твердыми неорганическими материалами.
5. Изучение закономерностей формирования тонких пленок металлов, полупроводников, диэлектриков на полимерных и неорганических подложках при магнетронном и триодном распылении.
6. Исследование химических процессов в прикатодных областях тлеющего и высокочастотного разряда.
7. Изучение процессов обезвреживания продуктов плазмохимического травления и разработка безотходных по газовой фазе сухих технологических циклов.
8. Исследование закономерностей излучения химически реагирующей неравновесной плазмы.

Основные результаты, полученные за последние годы:

Взаимодействие плазмы хлора и смесей хлора с инертными и молекулярными газами с металлами и полупроводниками.

А.М. Ефремов, В.И. Светцов

Проведены комплексные исследования влияния внешних параметров разряда в смесях Cl_2/Ar, Cl_2/N_2, Cl_2/O_2 и Cl_2/H_2 на электрофизические свойства плазмы, кинетику образования и гибели активных частиц и

механизмы взаимодействия активных частиц плазмы с металлами и полупроводниками.

Использование в качестве плазмообразующих сред бинарных смесей Cl_2 с инертными и молекулярными газами кроме очевидных технологических эффектов (стабилизация плазмы, увеличения анизотропии процесса), разбавление хлора химически инертной добавкой (Ar, N_2) способствует защите откачных средств и повышению экологической чистоты производства за счет снижения токсичных компонентов в отходящих газах плазмохимических установок. В дополнение к этому, использование в качестве второго компонента смеси H_2 или O_2 позволяет достигать специфических эффектов при травлении ряда материалов, которые не достижимы в плазме чистого Cl_2. Наряду в внешними параметрами разряда (давление и расход газа, вкладываемая мощность), начальный состав смеси представляет эффективный механизм регулирования конечного эффекта обработки.

В настоящее время, достоинства бинарных плазмообразующих смесей не используются в полной мере из-за слабой изученности механизмов травления в этих системах. Для многих объектов технологическая реализация плазмохимического травления основывается на эмпирическом материале, при этом вопросы о типах реагирующих частиц и лимитирующих стадиях взаимодействия остаются открытыми, что часто не обеспечивает оптимальных режимов проведения процессов. Выбор газа-добавки часто носит случайный характер, при этом аргументы, приводимые для объяснения экспериментальных эффектов (например – зависимости скорости травления от начального состава смеси) не обеспечиваются анализом электрофизических и кинетических параметров разряда, концентраций и потоков активных частиц на поверхность.

Для экспериментального исследования параметров плазмы и закономерностей травления материалов в условиях тлеющего разряда постоянного тока использовались цилиндрические проточные плазмохимические реакторы (внутренний диаметр 1.5 – 3 см, длина зоны разряда 30 – 40 см), изготовленные из стекла. В качестве внешних параметров разряда выступали ток разряда (3 - 30 мА), давление (20 – 300 Па) и расход плазмообразующего газа (2 – 8 $см^3$/сек, при н.у.). Концентрации нейтральных частиц определялись методами абсорбционной спектроскопии (молекулы Cl_2, поглощение на длине волны 330 нм) и эмиссионная спектроскопия в варианте актинометрии (атомы хлора, актинометрические пары Cl 452.6 нм - N_2 380.5 нм и Cl 725.6 нм - Ar 750.4 нм). Спектральные измерения проводились с помощью решеточного монохроматора МУМ-1. Зондовая диагностика плазмы обеспечивала данные по осевой напряженности электрического поля (двойной зонд Лангмюра). При проведении процессов травления объектами исследования были Cu и GaAs. Скорость травления определялась гравиметрически, по изменению массы образца до и после обработки в плазме.

Алгоритм моделирования плазмы включал в себя совместное решение следующих уравнений: 1) стационарное кинетическое уравнение Больцмана в двучленном приближении; 2) уравнения химической кинетики образования и гибели нейтральных (атомов и молекул в основном состоянии) и заряженных (положительных и отрицательных ионов) частиц в квазистационарном приближении; 3) уравнение электропроводности разрядного промежутка; 4) кинетическое уравнение образования и гибели электронов в приближении эффективного коэффициента диффузии. Выполнение баланса электронов определяло величину приведенной напряженности поля (E/N), обеспечивающую поддержание стационарного состояния плазмы. Выходными параметрами модели служили функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ), интегральные характеристики электронного газа (средняя энергия, скорость дрейфа, приведенный коэффициент диффузии и подвижность), коэффициенты скоростей элементарных процессов, средние по объему плазмы концентрации частиц и их потоки на поверхность.

Эксперименты показали, что при травлении Cu в плазме смеси Cl_2/Ar и GaAs в смесях Cl_2/Ar, Cl_2/N_2 и Cl_2/H_2 зависимость скорости взаимодействия от внешних параметров разряда при фиксированном составе смеси отвечает закономерностям, найденным для плазмы чистого хлора. Медь взаимодействует как с атомарным, так и с молекулярным хлором, при этом скорости плазменного и газового (без разряда) травления меди в хлоре при одинаковых температурах образца различаются менее чем на 10%. Это свидетельствует о близких вероятностях взаимодействия для атомов и молекул Cl_2. Для условий газового и плазменного травления, значения «эффективных» вероятностей взаимодействия (отношение скорости травления в пересчете на поток продуктов с поверхности к газокинетическому потоку атомов и молекул хлора на поверхность) составляют 1.7×10^{-2} и 2.1×10^{-2}, соответственно (50 Па, 573 К). Температурная зависимость скорости плазменного травления меди в хлоре подчиняется закону Аррениуса, при этом в области температур 520 – 530 К происходит смена механизма травления от диффузии активных частиц в слое продуктов реакции и десорбции продуктов (E_a=0.19±0.05 эВ) к химической реакции на поверхности, лимитируемой, в свою очередь, адсорбционно-десорбционными процессами (E_a=0.85±0.05 эВ). При T > 500 К процесс плазменного травления протекает стационарно в кинетическом режиме (зависимость скорости травления от тока разряда и давления газа согласуется с изменением плотности потока химически активных частиц, загрузочный эффект отсутствует) и имеет первый кинетический порядок по концентрации химически активных частиц в газовой фазе. Взаимодействие GaAs с молекулярным хлором в условиях газового травления отсутствует, основными химически активными частицами при травлении GaAs в плазме Cl_2 являются атомы хлора. В диапазоне температур 373 - 523 К кинетические кривые травления GaAs линейны, процесс травления

протекает стационарно в кинетическом режиме. Влияние внешних параметров разряда (ток разряда, давление газа) на скорость взаимодействия при постоянной температуре образца определяется изменением плотности потока атомов Cl на поверхность. При температуре 370 – 380 K происходит смена механизма взаимодействия от десорбции продуктов взаимодействия к химической реакции на поверхности, лимитируемой, в свою очередь, адсорбционно – десорбционными процессами.

Варьирование начального состава смесей вызывает немонотонные – с максимумом – изменения скоростей травления (рис. 1 и 2), скорость травления в максимуме в 1.5 – 3 раза превышает скорость травления в чистом хлоре. Для меди (рис. 1) этот эффект наблюдается только при плазменном травлении, в условиях газового травления скорость падает пропорционально доле Cl_2 в смеси. Очевидно, что отмеченный эффект имеет большие технологические перспективы т.к. позволяет проводить процесс травления в условиях сильного разбавления хлора газом-добавкой практически без потерь в скорости процесса. В качестве причин роста скорости взаимодействия при варьировании начального состава смеси можно рассматривать следующие факторы:

- Изменение скорости объемной генерации и концентрации атомов хлора. Этот механизм может реализоваться как при увеличении скорости диссоциации молекул Cl_2 электронным ударом при изменении электрофизических параметров разряда, так и при появлении каналов ступенчатой диссоциации за счет взаимодействия с возбужденными частицами газов-добавок.

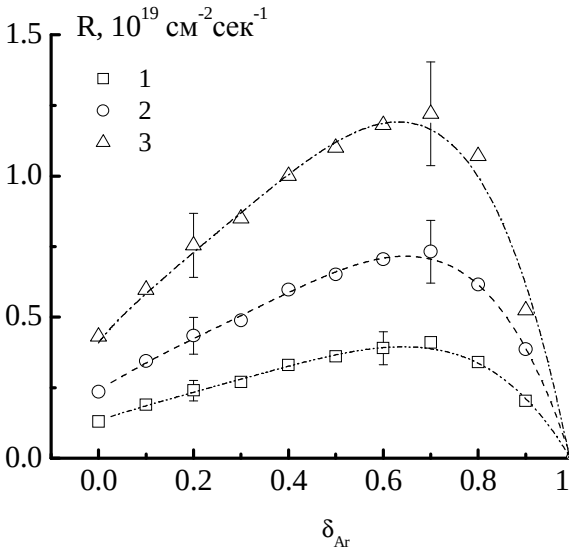


Рис. 1 Зависимость скорости травления Cu от доли аргона в исходной смеси Cl_2/Ar (100 Па, 18 мА): 1 – 553 K; 2 – 573 K; 3 – 593 K

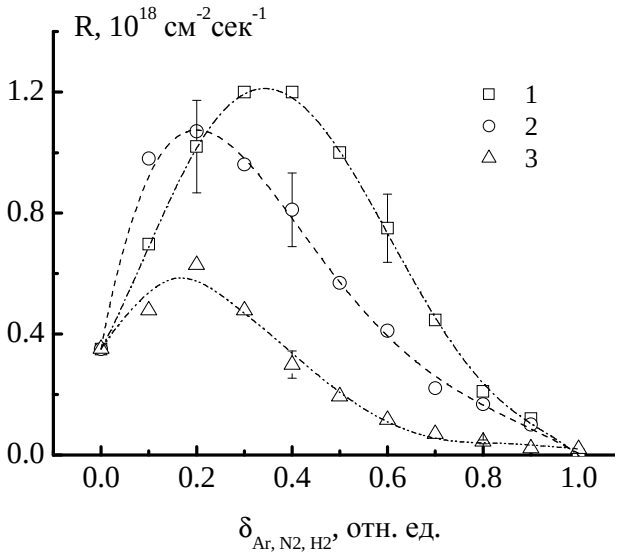


Рис. 2 Зависимости скоростей травления GaAs от начального состава смеси (100 Па, 18 мА, 373 K): 1 – Cl_2/Ar; 2 – Cl_2/N_2 ; 3 – Cl_2/H_2

- Влияние состава смеси на кинетические характеристики гетерогенной рекомбинации атомов хлора.
- Влияние состава смеси на гетерогенные стадии взаимодействия активных частиц плазмы с обрабатываемым материалом.

Было найдено, что варьирование начального состава смесей Cl_2/Ar, Cl_2/N_2, Cl_2/O_2 и Cl_2/H_2 при постоянных внешних параметрах разряда вызывает изменения электрофизических параметров плазмы, сопровождающиеся обогащением ФРЭЭ быстрыми электронами, ростом их средней энергии, скорости дрейфа и коэффициентов скоростей большинства пороговых элементарных процессов. В сочетании с изменением концентрации электронов в разряде, для смесей Cl_2/Ar и Cl_2/N_2 увеличение констант скоростей пороговых элементарных процессов представляет основной механизм влияния состава смеси на кинетику образования и гибели активных частиц. Процессы ступенчатой диссоциации молекул Cl_2 при взаимодействии с метастабильными атомами $Ar^*(^3p_0, ^3p_1, ^3p_2)$, метастабильными $N_2^*(A^3\Sigma_u^+)$ и колебательно возбужденными $N_2^*{}_{V>7}$ молекулами не эффективны из-за низких коэффициентов скоростей возбуждения и концентраций возбужденных частиц. В смесях Cl_2/O_2 и Cl_2/H_2 влияние начального состава смеси не ограничивается изменением электрофизических параметров плазмы, но сопровождается эффективной реализацией объемных атомно-молекулярных процессов. Так, в смеси Cl_2/O_2 реакция $Cl_2 + O(^3P, ^1D) \rightarrow ClO + Cl$ вносит вклад, сравнимый со скоростью диссоциации Cl_2 при электронном ударе и определяет вид зависимости концентрации атомов хлора от состава смеси. В смеси Cl_2/H_2 заметная роль в формировании стационарных концентраций частиц принадлежит реакциям $H + HCl \rightarrow H_2 + Cl$ (R1), $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$ (R2) и $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$ (R3). Скорости R2 и R3 взаимно компенсируются, однако скорость R1 при доле H_2 в исходной смеси более 80% превышает скорость диссоциации Cl_2 при электронном ударе. Для всех смесей предположение о постоянстве вероятности гетерогенной рекомбинации атомов обеспечивает удовлетворительное согласование расчетных и экспериментальных данных по приведенной напряженности электрического поля (E/N) и концентрации атомов хлора. Зависимость последнего параметра от состава смеси не является экстремальной (это подтверждается как при моделировании, так и при диагностике плазмы), что обеспечивает аналогичную монотонную зависимость плотности потока атомов хлора на поверхность подвергаемого травлению материала (рис. 3).

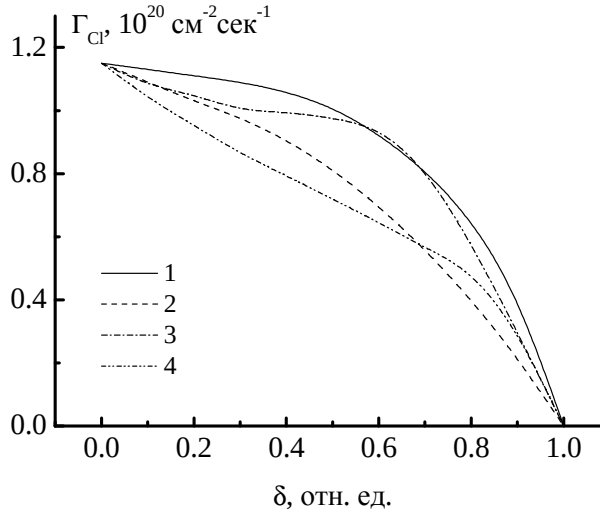
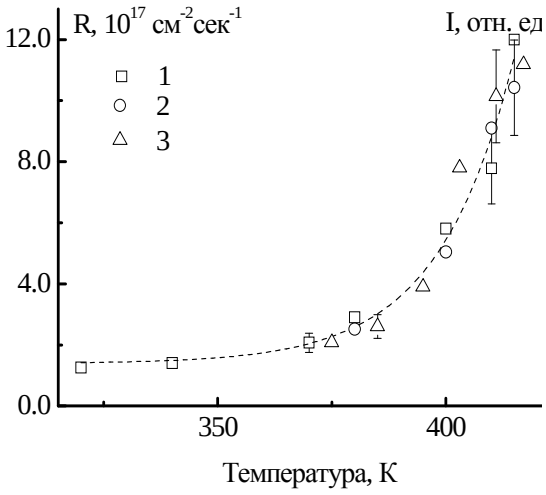


Рис. 3 Расчетная зависимость плотности потока атомов хлора на поверхность от состава исходной смеси: 1 – Cl_2/Ar; 2 – Cl_2/N_2; 3 – Cl_2/O_2; 4 – Cl_2/H_2.

Анализ представленных данных позволяет заключить, что изменение состава смеси не обеспечивает немонотонного изменения кинетических характеристик образования и/или гибели основных химически активных частиц, поэтому причину немонотонного изменения скорости взаимодействия следует искать в изменении характеристик гетерогенного взаимодействия. Для выявления механизмов влияния состава смеси на гетерогенные стадии травления была разработана стационарная модель процесса травления для условий малого возмущения плазмы продуктами химических реакций активных частиц с обрабатываемым материалом. Модель предполагала, что: 1) химическое взаимодействие обеспечивается только атомами Cl; 2) заполнение поверхности нереагирующими частицами отсутствует; 3) физическое распыления основного материала возможно только при взаимодействии иона с чистой от продуктов реакции поверхностью. Совместный анализ экспериментальных данных и результатов моделирования показывает, что появление немонотонной зависимости скорости травления от состава смеси является возможным в условиях ионно-стимулированного травления, когда доминирующим механизмом очистки поверхности от продуктов травления является ионно-стимулированная десорбция. Причиной немонотонного поведения скорости травления служит конкуренция процессов снижения потока химически активных частиц на поверхность и увеличения доли чистой поверхности, в том числе - за счет активации десорбции продуктов под действием энергетических факторов разряда (ионная бомбардировка, УФ излучение и др.).

Эксперименты показали, что при травлении меди в плазме хлора и в смеси хлор-аргон возможен контроль скорости процесса с использованием излучения монохлорида меди, где наиболее интенсивным максимумом является полоса CuCl 435.8 нм. Уверенная регистрация излучения монохлорида меди обеспечивается в области температур 520 - 530 K, при этом при варьировании температуры образца наблюдается удовлетворительная линейная корреляция интенсивности излучения полосы CuCl 435.8 нм и скорости травления. Аналогичная ситуация наблюдается и для GaAs, где наиболее интенсивными эмиссионными максимумами продуктов взаимодействия являются линия Ga 417.3 нм и

полоса GaCl 334.8 нм (рис. 4). Найдено также, что для тонких пленок Cu спектральный метод обеспечивает эффективную регистрацию окончания процесса (end-point detection) при мониторинге интенсивности излучения полосы CuCl 435.8 нм во времени (рис. 5).



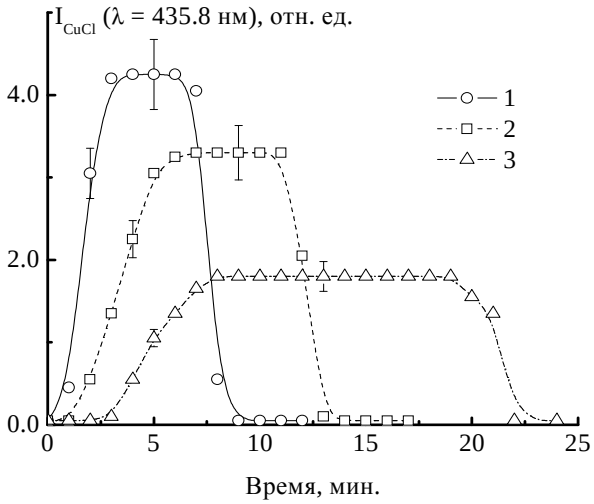


Рис. 4 Температурная зависимость скорости травления GaAs (1) и интенсивности излучения продуктов взаимодействия (2, 3) (60 Па, 20 мА): 2 - Ga 417.3 нм; 3 – GaCl 334.8 нм

Рис. 5 Зависимость интенсивности излучения полосы CuCl 425.8 нм от времени процесса при различных температурах медного образца реакторе (100 Па, 20 мА): 1 – 593 К; 2 – 583 К; 3 – 553 К

Основные публикации

1. Efremov A. M., Kim D. P., Kim C. I. Volume and heterogeneous chemistry of active species in chlorine plasma // Thin Solid Films 435, 2003, p.83
2. Efremov A.M., Kim D.P., Kim C.I. Simple Model for Ion-Assisted Etching Using Cl_2/Ar Inductively Coupled Plasma: Effect of Gas Mixing Ratio // IEEE Transactions on Plasma Science. 2004. V. 32. № 3. P. 1344.
3. Efremov A.M., Svetsov V.I. Dry etching of copper using chlorine: A review // Russian Microelectronics, 2002, Vol.31, N3, p.179-192
4. Efremov A. M., Kim D. P., Kim C. I. Volume and heterogeneous chemistry of active species in chlorine plasma // Thin Solid Films 435, 2003, p.83
5. Efremov A. M., Kim D. P., Kim C. I. On mechanisms of argon addition influence on etching rate in chlorine plasma // Thin Solid Films 435, 2003, p. 232-237
6. А.М. Ефремов, А.И. Изгородин, В.А. Оченков, В.И. Светцов. Спектральное исследование травления меди в плазме смеси хлора с водородом. Известия вузов, Химия и химическая технология,, Т.50, в.10, 2007 г., с 69-73.
7. А.М. Ефремов, А.И. Изгородин, В.А. Оченков, В.И. Светцов.

Влияние состава смеси хлор-водород на интенсивности излучения и концентрации активных частиц в плазме. Известия вузов, Химия и химическая технология,, Т.50, в.11, 2007 г., с 60-65.
8. А.М. Ефремов, В.И. Светцов, Д.В. Ситанов, Параметры плазмы и кинетика образования и гибели активных частиц при разряде в хлоре // Теплофизика высоких температур. Т.46. №1. 2008. С. 1-8
9. А.М. Ефремов, В.И. Светцов, Д.В. Ситанов, Параметры плазмы и кинетика и кинетика образования и гибели активных частиц в смесях хлора с азотом // Теплофизика высоких температур. Т.46. №4. 2008. С. 514-521.

2. Плазма в HCl: свойства и перспективы применения в технологии микро- и наноэлектроники

А.М. Ефремов, В.И. Светцов

Низкотемпературная газоразрядная плазма галогенсодержащих газов нашла широкое применение в технологии микро- и наноэлектроники при проведении процессов размерного травления и очистки функциональных слоев в тех случаях, когда жидкостные методы не удовлетворяют требованиями по чистоте, разрешению и воспроизводимости процесса. Основными недостатками традиционно используемых плазмообразующих газов семейства фреонов $C_xH_yF(Cl)_z$, а также $SiCl_4$, SF_6, BCl_3 и BBr_3 являются: 1) низкая экологическая чистота производства из-за негативного влияния отходящих газов плазмохимических установок на состояние озонового слоя атмосферы; 2) образование токсичных продуктов плазмохимических реакций, особенно в присутствии кислорода; 3) полимеризация и/или высаживание ненасыщенных продуктов плазмохимических реакций на стенках реактора и обрабатываемом материале. Газообразные молекулярные галогены (F_2, Cl_2 и Br_2) свободны от этих недостатков, однако их применение осложнено высокой коррозионной активностью, неудобствами хранения и транспортировки. Кроме этого, высокие степени диссоциации молекулярных галогенов (и, соответственно, высокие концентрации атомов галогенов в плазме) затрудняют получения анизотропного профиля травления, что особенно критично при производстве субмикронных структур. Поэтому проблема поиска альтернативных галогенсодержащих плазмообразующих сред остается актуальной.

В последнее время большое внимание специалистов в области плазмохимической технологии уделяется галогеноводородам HX (X = F, Cl, Br, I). Достоинствами этих газов являются: 1) Отсутствие полимеризационных явлений; 2) Более низкие степени диссоциации по сравнению с плазмой молекулярных галогенов, что дает преимущество в анизотропии и селективности процесса при незначительной потере в скорости травления; 3) Лучшая равномерность и чистота процесса, достигаемые за счет химических реакций атомов водорода. Примером последнего эффекта является полирующее травление GaAs в плазме HCl.

Тем не менее, полноценное использование плазмы галогенводородов в технологии микро- и наноэлектроники сдерживается недостаточной, по сравнению с другими галогенсодержащими газами, изученностью механизмов физико-химических процессов, определяющих стационарные параметры плазмы, концентрации активных частиц и их потоки на обрабатываемую поверхность. В отсутствии такой информации практически все реализованные на настоящий момент технологии основываются на эмпирическом материале, что не обеспечивает оптимальных режимов проведения процессов травления и не определяет пути их оптимизации.

В последние годы проводились исследования электрофизических параметров плазмы HCl, кинетики и механизмов процессов, формирующих стационарный состав плазмы, а также модельный анализ влияния внешних параметров разряда на скорость травления.

Эксперименты проводились в стеклянном цилиндрическом проточном реакторе (внутренний радиус r = 0.9 см, длина зоны разряда l = 40 см) при возбуждении тлеющего разряда постоянного тока. В качестве внешних (задаваемых) параметров разряда выступали ток разряда (i = 10–30 мА), давление газа (p = 30–250 Па) и расход газа (q = 2 см^3/сек при нормальных условиях). Температура нейтральных частиц рассчитывалась при решении уравнения теплового баланса реактора. Зондовая диагностика обеспечивала данные по осевой напряженности электрического поля в зоне положительного столба разряда (E, двойной зонд Лангмюра) и плотности потока положительных ионов на стенку реактора (Γ_+, плоский стеночный зонд).

Моделирование плазмы проводилось в в пятикомпонентном ($HCl/H/Cl/H_2/Cl_2$) приближении по нейтральным невозбужденным частицам. Алгоритм самосогласованного моделирования плазмы включал в себя совместное решение следующих уравнений: 1) стационарное кинетическое уравнение Больцмана в двучленном приближении; 2) уравнения химической кинетики образования и гибели нейтральных (атомов и молекул в основном состоянии) и заряженных (положительных и отрицательных ионов) частиц в квазистационарном приближении; 3) уравнение электропроводности разрядного промежутка; 4) уравнение квазинейтральности объема плазмы и границы «плазма-поверхность»; 5) балансное уравнение образования-гибели электронов в приближении эффективного коэффициента диффузии. Выполнение баланса электронов определяло величину приведенной напряженности поля (E/N), обеспечивающую стационарное состояние плазмы. Выходными параметрами модели служили функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ), интегральные характеристики электронного газа (средняя энергия, скорость дрейфа, приведенный коэффициент диффузии и подвижность), коэффициенты скоростей элементарных процессов, средние по объему плазмы концентрации частиц и их потоки на поверхность.

Для моделирования кинетики травления использовалась

феноменологическая модель, основанная на теории активных центров Лангмюра-Хиншельвуда. Модель использовала следующие предпосылки: 1) химическая реакция обеспечивается только атомами хлора и протекает в кинетическом режиме; 2) химическая реакция приводит к образованию продуктов одного сорта; 3) диффузионно-лимитируемые гетерогенные стадии отсутствуют; 4) десорбция адсорбированных активных частиц не существенна.

Основные результаты:

Электрофизические параметры плазмы. Характер изменения E/N с давлением газа в плазме HCl аналогичен монотонным зависимостям, известным для многих молекулярных газов (рис. 1(а)). В области высоких (> 200 Па) давлений и малых (< 10%) степеней диссоциации HCl, зависимость E/N от внешних параметров разряда является слабой. Такая ситуация характерна для режима разряда близкого к режиму прилипания. При p >150–160 Па экспериментальная величина E/N несколько возрастает с увеличением давления, что не воспроизводится по результатам моделирования плазмы. Однако в абсолютном выражении эффект роста E/N близок к погрешности измерений, при этом расхождение эксперимента с расчетом не превышает 15%.

По сравнению с плазмой Cl_2, ФРЭЭ в HCl обеднена электронами в области до 5 эВ, однако имеет более развитую среднюю часть (рис. 1(б)). Это обусловлено как потерями энергии на возбуждение вращательных и колебательных уровней HCl, так и тем, что пороговые энергии возбуждения электронных состояний HCl близки к потенциалу ионизации. Варьирование тока разряда от 10–30 мА при p = const не приводит к существенной деформации ФРЭЭ и изменению интегральных характеристик электронного газа. Напротив, рост давления и увеличение частоты неупругих столкновений электронов с «тяжелыми» частицами сопровождаются снижением доли высокоэнергетичных электронов, скорости их дрейфа (υ_E = 1.8×10^7–1.3×10^7 см/сек при p = 30–250 Па и i = 20 мА) и средней энергии электронов ($\bar{\varepsilon}$ = 6.3–4.8 эВ при p = 30–250 Па и i = 20 мА).

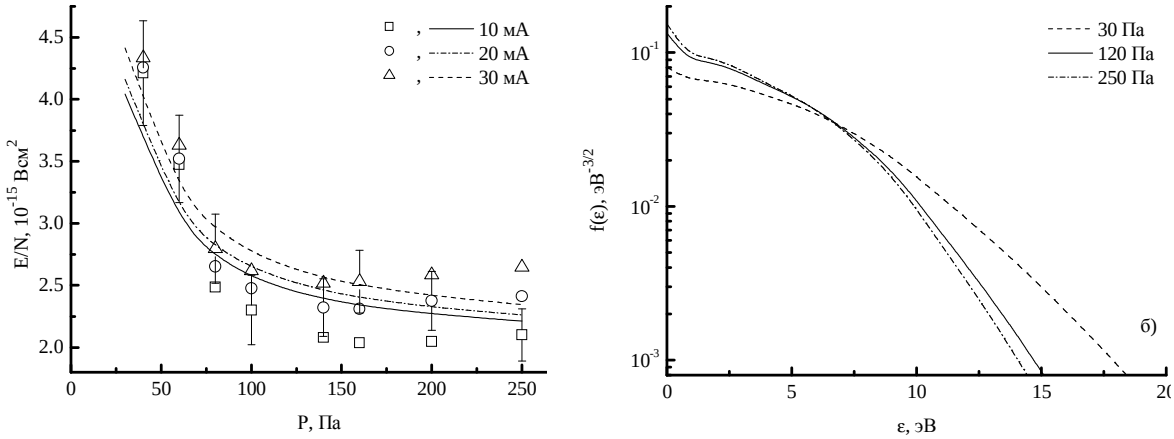


Рис. 1 Приведенная напряженность электрического поля (а) и энергетическое распределение электронов (б) в плазме HCl при i = 20 мА. Точки – эксперимент, линии – расчет.

Пороговые энергии многих элементарных процессов (возбуждение электронных состояний, диссоциация, ионизация) превышают верхнюю границу диапазона $\bar{\varepsilon}$ или соизмеримы с ней. Это обусловливает высокую чувствительность соответствующих констант скоростей к изменению параметров разряда, вызывающих деформацию ФРЭЭ.

Кинетика образования и гибели нейтральных частиц. При изменении давления от 30–250 Па константа скорости диссоциации HCl электронным ударом (R1: $HCl_{V=0}$ + e → H + Cl + e) следует изменению $\bar{\varepsilon}$, снижаясь в диапазоне 1.25×10^{-9}–1.05×10^{-9} см^3/с при i = 20 мА. Константы скоростей диссоциативного прилипания (R2: $HCl_{V=0}$ + e → HCl^- → Cl^- + H и R3: $HCl_{V=0}$ + e → HCl^- → Cl + H^-) изменяются как 4.52×10^{-11}–5.17×10^{-11} см^3/с и 2.28×10^{-11}–2.12×10^{-11} см^3/с, соответственно, что обеспечивает k_2/k_1 = 0.04–0.05 и k_3/k_1 ~ 0.02. Таким образом, генерация атомов инициируется диссоциацией HCl при электронном ударе, при этом вклад диссоциативного прилипания в общую скорость этого процесса не является существенным. Данный вывод сохраняется и при учете диссоциативного прилипания к $HCl_{V>0}$, увеличивающего суммарную скорость R2+R3 на 10–15%.

Установлено, что кинетика и концентрации нейтральных частиц в плазме HCl в значительной степени определяются радикально-цепными процессами R4: H + HCl → H_2 + Cl (5.0×10^{-14} см^3/с), R5: Cl + HCl → Cl_2 + H (3.2×10^{-20} см^3/с), R6: H + Cl_2 → HCl + Cl (2.0×10^{-11} см^3/с) и R7: Cl + H_2 → HCl + H (8.0×10^{-14} см^3/с). При изменении давления от 30–250 Па при i = 20 мА скорости R4 и R6 возрастают в диапазонах 9.32×10^{16}–4.55×10^{17} см$^{-3}$с$^{-1}$ и 6.32×10^{15}–3.61×10^{16} см$^{-3}$с$^{-1}$, соответственно, что не компенсируется убылью атомов Cl по реакциям R5 и R7 (2.20×10^{11}–3.55×10^{12} см$^{-3}$с$^{-1}$ для R5 и 9.18×10^{16}–4.54×10^{17} см$^{-3}$с$^{-1}$ для R7). В результате, эффективная скорость генерации атомов хлора в объеме плазмы $R_1+R_4+R_6-R_5-R_7$ составляет 1.51×10^{16}–7.59×10^{16} см$^{-3}$с$^{-1}$ и практически в два раза превышает скорость диссоциации HCl при электронном ударе. Напротив, суммарная скорость радикально-цепных процессов по образованию атомов водорода $R_5+R_7-R_4-R_6$ является отрицательной, что обеспечивает эффективную скорость объемной генерации атомов H ниже скорости R1. Соответственно, аналогичные различия имеют место и для концентраций атомов, при этом n_{Cl}/n_H = 3.7–12.2 (рис. 2). Немонотонное поведение n_H с ростом давления газа, а также низкая концентрация молекул Cl_2 (n_{Cl_2} = 6.67×10^{11}–6.29×10^{12} см$^{-3}$ и n_{Cl_2}/n_{H_2} = (1.02–3.87) $\times10^{-3}$) обусловлены эффективной реализацией R6, скорость которой превышает как скорость гетерогенной гибели атомов водорода (в 6.75–54.8 раз), так и скорость диссоциации Cl_2 электронным ударом (в 721–1040 раз). Рост давления газа при i = const вызывает

насыщение концентрации атомов хлора в области p > 120–150 Па, при этом параметр $(n_{Cl}+n_H)/n_{HCl}$, характеризующий степень диссоциации исходных молекул, снижается в диапазонах 0.24–0.05, 0.58–0.12 и 0.93–0.22 при токах 10, 20 и 30 мА, соответственно. Причиной данного эффекта является снижение частоты инициирования образования атомов при электронном ударе ($k_1 n_e$ = 0.8–0.4, 1.9–1.1 и 2.9–2.2 $с^{-1}$ при p = 30–250 Па и i = 10, 20 и 30 мА), а также резкое увеличение скорости рекомбинации (например, в 4.6 раза при i = 20 мА) за счет объемных процессов.

При анализе кинетики колебательно возбужденных молекул HCl полагалось, что концентрация $HCl_{V=1}$ определяется балансом скоростей возбуждения электронным ударом и V-T релаксации. Эффективная колебательная температура T_V и концентрации $HCl_{V>1}$ оценивались в предположении о больцмановском распределении молекул HCl по уровням колебательной энергии. Расчеты показали, что, несмотря на высокие скорости возбуждения (например, 6.02×10^{16}–3.92×10^{17} $см^{-3}сек^{-1}$ для $V=0\rightarrow V=1$ при p = 30–250 Па и i = 20 мА) частота релаксации $HCl_{V=1}$ на Cl и HCl также очень высока и составляет $(1.6–2.7)\times10^3$ $с^{-1}$. В результате концентрация $HCl_{V=1}$ лежит в диапазоне 4.83×10^{13}–1.46×10^{14} $см^{-3}$, при этом T_V = 842–610 K близка к температуре газа, а заселенность колебательных уровней V>1 является очень низкой (рис. 3).

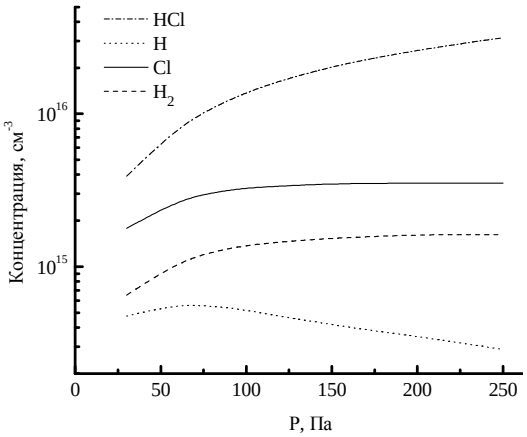


Рис. 2 Концентрации нейтральных невозбужденных частиц в плазме HCl при i = 20 мА.

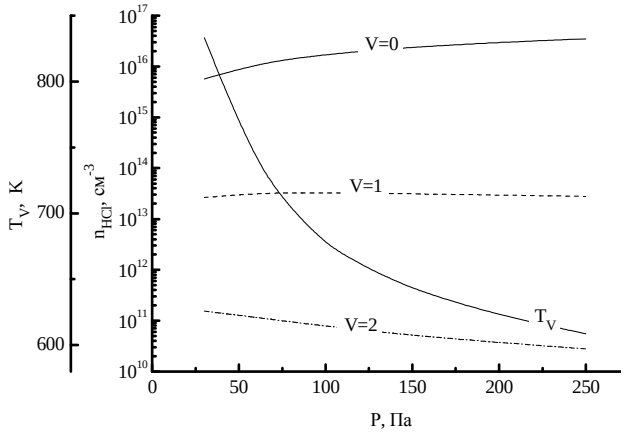


Рис. 3 Концентрации колебательно-возбужденных молекул HCl и эффективная колебательная температура.

Кинетика образования и гибели заряженных частиц. Основной вклад в общую скорость образования положительных ионов и электронов вносит ионизация HCl электронным ударом. Рост концентрации HCl при увеличении давления газа не компенсирует снижения частоты ионизирующих столкновений электронов (например, 2.29–0.15 $с^{-1}$ при p = 30–250 Па и i = 20 мА), поэтому общая скорость ионизации снижается в диапазоне $(8.95–4.76)\times10^{15}$ $см^{-3}с^{-1}$. При p ~ 120–140 Па происходит смена

доминирующего механизма гибели электронов и положительных ионов от диффузии к стенкам реактора к диссоциативному прилипанию и ион-ионной рекомбинации, соответственно. Рост эффективной частоты гибели электронов при увеличении давления от 30–250 Па приводит к снижению их концентрации в 1.7 раза (6.42×10^{8}–3.81×10^{8} см$^{-3}$) при i = 10 мА и в 1.1 раза (2.31×10^{9}–2.12×10^{9} см$^{-3}$) при i = 30 мА (рис. 4(а)). Немонотонное поведение n_e в области высоких токов разряда при p = 50–80 Па связана с более быстрым снижением скорости диффузионной гибели электронов относительно скорости ионизации.

Абсолютная концентрация отрицательных ионов определяется влиянием внешних параметров разряда на скорость их генерации по реакциям R2 и R3 (например, $n_{Cl^-}+n_{H^-}$ = 1.26×10^{11}–2.49×10^{11} см$^{-3}$ при p = 30–250 Па и i = 20 мА), при этом относительная концентрация $\beta=\left(n_{Cl^-}+n_{H^-}\right)/n_e$ увеличивается с ростом давления и снижается при увеличении тока разряда (124–403 при i = 10 мА и 71–146 при i = 30 мА). Во всем исследованном диапазоне условий среди отрицательных ионов доминирует Cl^- (n_{Cl^-}/n_{H^-} = 3.5–5.2 при i = 20 мА). Это обусловлено существенными отличиями в константах скоростей R2 и R3 при том, что скорости гибели Cl^- и H^- определяются однотипными процессами. Несмотря на высокие значения констант скоростей диссоциативного прилипания для $HCl_{V>0}$ (~ 3.1×10^{-10} см^3/с для $HCl_{V=1}$, 9.0×10^{-9} см^3/с для $HCl_{V=2}$ и 3.0×10^{-8} см^3/с для $HCl_{V=3}$), реальный вклад последних в общую скорость диссоциативного прилипания не превышает 10–15% в области низких давлений и снижается с ростом давления. Это связано с низкой заселенностью колебательных уровней V>0.

Суммарная концентрация положительных ионов возрастает с ростом давления газа и тока разряда (8.04×10^{10}–1.54×10^{11} см$^{-3}$ для i = 10 мА и 1.67×10^{11}–3.12×10^{11} см$^{-3}$ для i = 30 мА), что связано с изменением баланса скоростей процессов образования-гибели ионов (уменьшение коэффициента диффузии с ростом p, увеличение скорости ионизации с ростом i). Нелинейный характер изменения n_+ с ростом давления (рис. 4(б)) обусловлен снижением частоты ионизирующих столкновений электронов и ростом скорости ион-ионной рекомбинации.

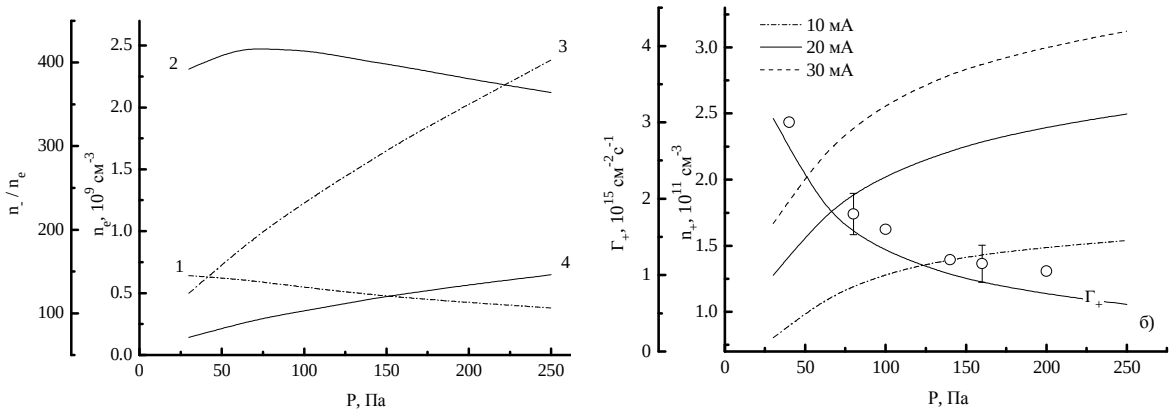


Рис. 4 Концентрации и потоки заряженных частиц в плазме HCl. **А)** Концентрация электронов (1, 2) и относительная концентрация отрицательных ионов β (3, 4) при i = 10 мА (1, 3) и i = 30 мА (2, 4). **Б)** Общая концентрация положительных ионов и плотность их потока на поверхность при i = 20 мА. Точки – эксперимент, линии – расчет.

Доминирующим ионом является HCl^+, а из других типов ионов лишь Cl^+ дает заметный вклад в области давлений до 100 Па. Суммарная плотность потока положительных ионов на стенку разрядной трубки Γ_+ линейно растет с увеличением тока разряда и снижается с ростом давления газа (1.37×10^{15}–1.93×10^{14} см$^{-2}$с$^{-1}$ при i = 10 мА и 4.90×10^{15}–1.24×10^{15} см$^{-2}$с$^{-1}$ при i = 30 мА).

Удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных значений Γ_+, наряду с данными рис. 1(а)), позволяет судить о том, что используемая модель обеспечивает адекватное описание параметров и стационарного состава плазмы HCl в исследованном диапазоне условий.

Кинетика взаимодействия плазмы с поверхностью. Показано, что имеют место две принципиальные ситуации, различающиеся характером зависимости скорости травления от внешних параметров плазмы: 1) Продукты реакции являются достаточно летучими при температуре процесса, что обеспечивает доминирование спонтанной десорбции над ионно-стимулированной. Степень заполнения поверхности продуктами реакции является низкой (θ < 0.1), при этом изменение скорости травления при варьировании внешних параметров плазмы определяется характером изменения плотности потока атомов хлора на обрабатываемую поверхность; 2) Продукты реакции являются трудно летучими при температуре процесса, что обеспечивает доминирующую роль ионно-стимулированной десорбции и высокие степени заполнения поверхности продуктами (θ > 0.9). Характер изменения скорости взаимодействия определяется изменением плотности потока и энергии ионов, бомбардирующих поверхность. В переходном режиме, θ ~ 0.5, возможно проявление немонотонного (с максимумом) поведения скорости травления при увеличении давления газа, неоднократно отмечаемых в литературе. Причина этого заключается в конкуренции процессов увеличения плотности потока атомов хлора и снижения доли свободной поверхности.

Список основных публикаций:

1. А.М. Ефремов, Д.И. Балашов, В.И. Светцов. Математическое моделирование разряда в хлорводороде. Известия вузов. Химия и химическая технология. Т.43, в.3, 2003 г., с. 118-122.
2. А.М. Ефремов, В.И. Светцов. Параметры плазмы и кинетика образования и гибели активных частиц при разряде в HCl // Теплофизика высоких температур, Т.44. №2. 2006. С. 195-204
3. Ефремов А.М., Пивоварёнок С. А., Светцов В.И. Кинетика и механизмы плазмохимического травления меди в хлоре и хлороводороде //

Микроэлектроника. 2007. Т. 36. № 6. С. 409.
4. Efremov A.M., Svettsov V.I., Sitanov D.V., Balashov D.I. A comparative study of plasma parameters and gas phase compositions in Cl_2 and HCl direct current glow discharges // Thin Solid Films. 2008. V.516. P. 3020.

3. Применение плазмохимических нанотехнологий для создания композиционных материалов на основе полимеров

В.В. Рыбкин, В.А. Титов

Полимерные материалы обладают сочетанием целого ряда уникальных свойств: легкость, относительная прочность, высокая диэлектрическая проницаемость, стойкость к воздействию агрессивных сред (химическая инертность). Но эти же качества затрудняют или даже делают невозможным их применение в сочетании с другими материалами. Так, химическая инертность препятствует получению функциональных покрытий других материалов на поверхности полимера, например, проводящих, каталитических, биоактивных и прочих. Поэтому задача модификации поверхности полимера на глубины в несколько нанометров без изменения его объемных свойств относится к области нанотехнологий и является актуальной. Низкотемпературная неравновесная плазма в этом отношении представляет собой перспективный инструмент, поскольку сочетает высокую химическую активность образующихся в ней частиц (радикалов, ионов, квантов УФ-излучения), которые проникают в материал в глубины до нескольких нанометров и в тоже время газовые температуры не слишком отличаются от комнатных. Последнее важно, т.к. полимеры не слишком термостойкие материалы.

Понимание механизмов воздействия плазмы на материалы требует вести исследования параллельно в двух направлениях. Первое направление– это исследование свойств плазмы как таковой. Т.е. определение ее свойств – напряженностей электрических полей, концентраций заряженных частиц, их функций распределения по энергиям, концентраций электронно-возбужденных частиц, радикалов и т.д. На основе этих данных создаются ее математические модели, которые позволяют определять уже потоки активных частиц на обрабатываемый материал. Определение этих потоков на опыте невозможно. Такие модели позволяют прогнозировать результаты плазменного воздействия в сочетании с измеряемыми свойствами поверхности полимера. Второе направление – это исследование свойств самой поверхности полимера. Т.е. определение химического состава функциональных групп, образованных на поверхности, свободной поверхностной энергии, морфологии и шероховатости, адгезионных свойств по отношению к различным материалам.

За последние несколько лет были детально исследованы электрофизические свойства плазмы кислорода, воздуха, смесей азот-кислород и аргон-кислород. Методами исследований были: электростатические зонды Лэнгмюра, эмиссионная и адсорбционная

спектроскопия, масс-спектрометрия и спектроскопия ЭПР. На базе этих данных были развиты численные математические модели вышеупомянутых плазменных сред. Модели строились на самосогласованном решении уравнения Больцмана для плазменных электронов, уравнений колебательной кинетики основных электронных состояний молекул , уравнений химической кинетики, включающей возбужденные электронные состояния атомов и молекул и уравнения теплопроводности.

Для этих же газовых сред были исследованы процессы плазменной модификации полиэтилена, полипропилена, полиэтилентерефталата и некоторых полиимидов. Методы исследований: ИК Фурье спектроскопия в варианте МНПВО, рентгеновская электронная спектроскопия (РФЭС), атомно-силовая спектроскопия (АСМ), были определены поверхностные энергии (измерение краевых углов смачивания), масс-спектроскопия. Было обнаружено, что плазменное воздействие в окислительных средах (кислород и его смеси) приводит к окислению поверхности с образованием на ней гидроксильных, различного типа карбонильных групп, пероксидных радикалов, а также двойных связей. В результате такой обработки поверхность приобретает гидрофильные свойства, а также меняются на нанометровом уровне ее шероховатость и однородность. Химическая активность поверхности становится существенно выше. Становится возможной иммобилизация на ней других соединений. В частности, акриловой кислоты, акриламида, аспирина и соединений класса порфиринов. Последние показали каталитическую активность в отношении генерации синглетного кислорода. Клеевые соединения обработанных полимеров, как и комбинации полимер-металл демонстрируют повышенные адгезионные свойства.

Использование неравновесной плазмы низкого давления имеет ряд недостатков. Вакуумное оборудование имеет высокую стоимость и требует квалифицированного персонала. При ее воздействии на поверхности образуется большое количество низкомолекулярных продуктов, которые относительно легко удаляются при последующих жидкостных обработках. Поэтому последнее время были проведены исследования возможностей использования для модификации полимеров плазменно-растворных систем разрядов атмосферного давления. В такой системе катодом служит раствор электролита, а анодом – находящийся над поверхностью электролита электрод. Обрабатываемый материал располагается в растворе. Оказалось, что в такой системе можно достичь тех же результатов, что и в плазме низкого давления. Различия связаны с кинетикой процессов. Если в разряде низкого давления характерные времена обработки – десятки секунд, то в разряде атмосферного давления – минуты.

Основные публикации

1.V. Rybkin, A. Bessarab, E. Kuvaldina, A. Maximov, V. Titov Self-Consistent Analysis of Low-Temperature Oxygen Plasma and Processes of its Interaction with Some Polymer Materials// Pure & Appl.Chem.- 1996.-V.68,№5- P.1041-

1045.
2. В.В. Рыбкин, С.А. Смирнов, И.В. Холодков, В.А. Титов Моделирование процессов образования и гибели нейтральных частиц в плазме воздуха. Кинетика нейтральных компонентов// Теплофизика высоких температур. - 2002.- Т.40, №3.- С.357-364.
3. A-M. Diamy, J-C. Legrand, V.V. Rybkin, S.A. Smirnov Experimental Study and Modelling of Formation and Decay of Active Species in an Oxygen Discharge // Contr. Plasma Phys., Vol.45, No 1, 2005, pp. 5-21.
4. В.В. Рыбкин, С.А. Смирнов, А.Н. Иванов,В.А. Титов В.А. Моделирование процессов образования и гибели нейтральных частиц в плазме разряда постоянного тока в смеси аргон-кислород// Теплофизика высоких температур. - 2007.- Т.45, №3.- С.291-297.
5. V.V. Rybkin, V.A. Titov, T.G. Shikova, T.A. Ageeva, O.A. Golubchikov, H.S. Choi Study on the application possibilities of an atmospheric pressure glow discharge with liquid electrolyte cathode for the modification of polymer materials// Surface and Coatings Technology.-2005 Vol.199, No 2-3, PP. 231-236
6. H.S. Choi , V.V. Rybkin, V.A. Titov, T.G. Shikova, T.A. Ageeva Comparative action of a low pressure oxygen plasma and an atmospheric pressure glow discharge on the surface modification of polypropylene// Surface and Coatings Technology.2006- Vol.200, No 14-15, PP. 4479-4488.
7. H.S. Choi, T.G. Shikova,V.A. Titov, V.V. Rybkin Surface oxidation of polyethylene using an atmospheric pressure glow discharge with liquid electrolyte cathode// Journal of Colloid and Interface Science. 2006. Vol.300, Ussue 2. PP. 640-647.
8. Е.В. Кувалдина, Т.Г. Шикова, С.А. Смирнов, В.В. Рыбкин Поверхностное окисление и деструкция полиэтилена в плазме смеси аргон-кислород// Химия высоких энергий.- 2007.- Т. 41, № 4.- С.330 – 333.
9. V.A. Titov, V.V. Rybkin, S.A. Smirnov, A.N. Kulentsan, H.S. Choi Experimental and Theoretical Studies on the Characteristics of Atmospheric Pressure Glow Discharge with Liquid Cathode// Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2006. V.26. No 6. PP.543-555.
10. H.S. Choi, T.G. Shikova T.G., V.A. Titov, V.V. Rybkin Surface oxidation of polyethylene using an atmospheric pressure glow discharge with liquid electrolyte cathode// Journal of Colloid and Interface Science. 2006. Vol.300, Ussue 2. PP. 640-647.

IV. ПРИКЛАДНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ

1. Отработка технологических режимов и выбор оптимальных условий реализации технологических процессов:

а) плазменной очистки материалов от органических загрязнений, углеродных слоев (очистка деталей различных приборов, очистка вольфрамовой проволоки от аквадага, очистка подложек и полупроводниковых пластин в технологии микроэлектроники);

б) модификации поверхности полимерных материалов в плазме с

целью подготовки под металлизацию, склеивание, повышения смачиваемости;

в) плазменного травления полимерных и органических материалов;

г) плазмохимического травления металлов и полупроводников в галогенах, галогенпроизводных, галогенводороде и их смесях с инертными и молекулярными газами;

д) пассивации конструкционных элементов плазменных установок и приборов по отношению к химически активной плазме, в том числе галогенной;

е) металлизации и нанесении полупроводниковых и диэлектрических слоев с высокой адгезией на органические материалы, полимерные и неорганические подложки плазменными и ионно-плазменными методами.

2. Разработка принципов и методик спектрального контроля состава газовой фазы, хода и окончания процесса в реальном масштабе времени при:

а) плазмохимическом и ионно-химическом травлении с целью контроля хода и окончания процесса;

б) осаждении пленок в процессах ионного распыления;

в) определении полноты обезвреживания продуктов плазмохимического и ионно-химического травления;

г) определении содержания токсичных примесей в отходящих газах плазменных установок.

3. Разработка экологически чистых и безопасных источников хлора и брома, а также экологически чистых технологических циклов на их основе.

4. Разработка принципов, методик и систем обезвреживания отходящих газов при плазмохимическом травлении и других процессах, связанных с галогенсодержащими газами, а также оценка экологической ситуации и расчеты предельно - допустимых выбросов.

V. ПОДГОТОВКА СПЕЦИАЛИСТОВ В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Кафедра ТП и МЭТ готовит:

- *бакалавров техники и технологий по направлениям:*
- ЭЛЕКТРОНИКА И МИКРОЭЛЕКТРОНИКА
- МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

-*специалистов с полным высшим образованием (инженеров) по специальностям:*

– МИКРОЭЛЕКТРОНИКА И ТВЕРДОТЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА (на базе бакалавриата по направлению «Электроника и микроэлектроника») со специализацией ТЕХНОЛОГИЯ МИКРО И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ.

- ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ, МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ (на базе бакалавриата по направлению «Материаловедение и технология новых материалов») со специализацией

ИОННО-ПЛАЗМЕННЫЕ И ЛАЗЕРНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В

ПРОИЗВОДСТВЕ ИЗДЕЛИЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ.

- *магистров техники и технологий по программам:*

- ФИЗИКА, ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ И МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ;
- ПРОЦЕССЫ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ ВЫСОКО-КОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ ИСТОЧНИКАМИ;
- МИКРО И НАНОТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ИЗДЕЛИЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ.

Поскольку нанотехнологические процессы наиболее активно используются в электронике, проблемы наноиндустрии отражаются практически во всех дисциплинах, читаемых на кафедре и в специальном курсе «Процессы микро и нанотехнологий». Кроме того, программа подготовки по перечисленным выше специальностям включает две базовые дисциплины специализации:

1. Вакуумно-плазменные процессы и технологии (вакуумно-плазменные методы получения пленок и покрытий различного назначения, модификация поверхности неорганических и полимерных материалов, плазменное упрочнение поверхностных слоев, плазмохимическое и ионнохимическое травление неорганических и полимерных материалов и изделий на их основе). В учебных планах специальностей инженерной подготовки изучение этой дисциплины предусмотрено на 9 семестре, трудоемкость 290 часов.

2. Корпускулярно-фотонные процессы и технологии (лазерные, электронно-лучевые, ионные и ионно-лучевые процессы и технологии получения, модификации и обработки неорганических и полимерных материалов и изделий на их основе). В учебных планах специальностей инженерной подготовки изучение этой дисциплины предусмотрено на 9 семестре, трудоемкость 290 часов.

В рамках подготовки магистров наряду с указанными выше дисциплинами читаются курсы «Научные основы нанотехнологических процессов», «Физика наноструктур», «Нанотехнологии в электронике», «Физическая химия поверхности», «Методы экспериментального исследования поверхности», «Теория технологических процессов на поверхности».

Хотя упомянутые выше специализации находится в рамках специальностей, связанных с электронной техникой, применения нанотехнологий рассматриваются в процессе подготовки достаточно широко и охватывают практически все области техники и производства.

Выпускники вуза, имеющие указанные специализации, могут работать в машиностроении, электронной, текстильной и легкой, оборонной и других отраслях промышленности, использующих нанотехнологии.

Контакты:
Тел. (4932) 509171, e-mail svetsov@isuct.ru Светцов Владимир Иванович
Тел. (4932)329194, e-mail rybkin@isuct.ru Рыбкин Владимир Владимирович

Кафедра «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов»

Общие сведения о кафедре

Кадровый состав. На кафедре работают 11 преподавателей, в том числе два доктора наук, профессора, 7 кандидатов наук, доцентов. Заведующий кафедрой д.ф-ь.н., профессор Бутман М.Ф.

Научное направление кафедры – нанотехнологические подходы в методах синтеза и модификации свойств тугоплавких неметаллических и силикатных материалов.

Агафонов А.В. , Виноградов В.В., Овчинников Н.Л., Макаров В.В., Косенко Н.Ф., Филатова Н.В., Смирнова М.А., Виноградова Л.А., Бутман М.Ф.

I. ЗОЛЬ - ГЕЛЬ СИНТЕЗ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Одним из наиболее перспективных направлений наноматериаловедения является ***создание новых каталитически активных материалов***. Эффект повышенной каталитической активности в этих системах достигается благодаря реализации наноструктурированных систем, обладающих высокоразвитой поверхностью (более 1500 $м^2/г$), узким распределением пор по размерам, равномерным распределением активных центров на поверхности катализаторов. Нанотехнологии позволяют направленно формировать указанные свойства катализаторов, повышая их активность и селективность применительно к необходимой реакционной системе.

Проводимые на кафедре ХТТН и СМ исследования направлены на разработку методов синтеза наноструктурированных каталитически активных систем, отвечающих необходимым требованиям конкретного каталитического процесса, и выявление взаимосвязи между структурой и каталитическими свойствами материалов.

К наиболее перспективным каталитически активным материалам относятся мезопористые структуры, характеризующиеся наличием упорядоченной системы нанопор, размеры которых могут составлять от 2 до 50 нм. Получение таких материалов основано на использовании темплатного синтеза с применением разнообразных молекулярных, мицеллярных или полимерных шаблонов, на поверхностях которых происходит процесс самосборки наноструктур.

Главной целью проводимых на кафедре ХТТН и СМ исследований является разработка принципов управления фотокаталитической активностью материалов на основе диоксида титана и каталитической активностью материалов на основе оксида алюминия применительно к конкретным каталитическим процессам посредством формирования необходимой мезопористой надмолекулярной структуры при золь-гель

синтезе, осуществляемого подбором координационно-активных темплатов и послойной супрамолекулярной самосборкой, а также введением допирующих добавок.

В работах авторов [Виноградов В.В., Агафонов А.В. Золь-гель синтез мезопористых композиционных каталитически активных материалов на основе оксида алюминия // Кататализ в промышленности, вып.5, 2008г.; Виноградов В.В., Агафонов А.В. Сравнение каталитической активности алюмомедных катализаторов с различной структурой в реакции разложения перекиси водорода //Изв. Вузов. Химия и хим. технология, т.51, вып.11., 2008] развивается подход по наноконструированию каталитически активных материалов с применением метода послойной супрамолекулярной самосборки материалов на поверхностях мицеллярных систем поверхностно-активных веществ или надмолекулярных структур полимеров в растворах (рис.1).

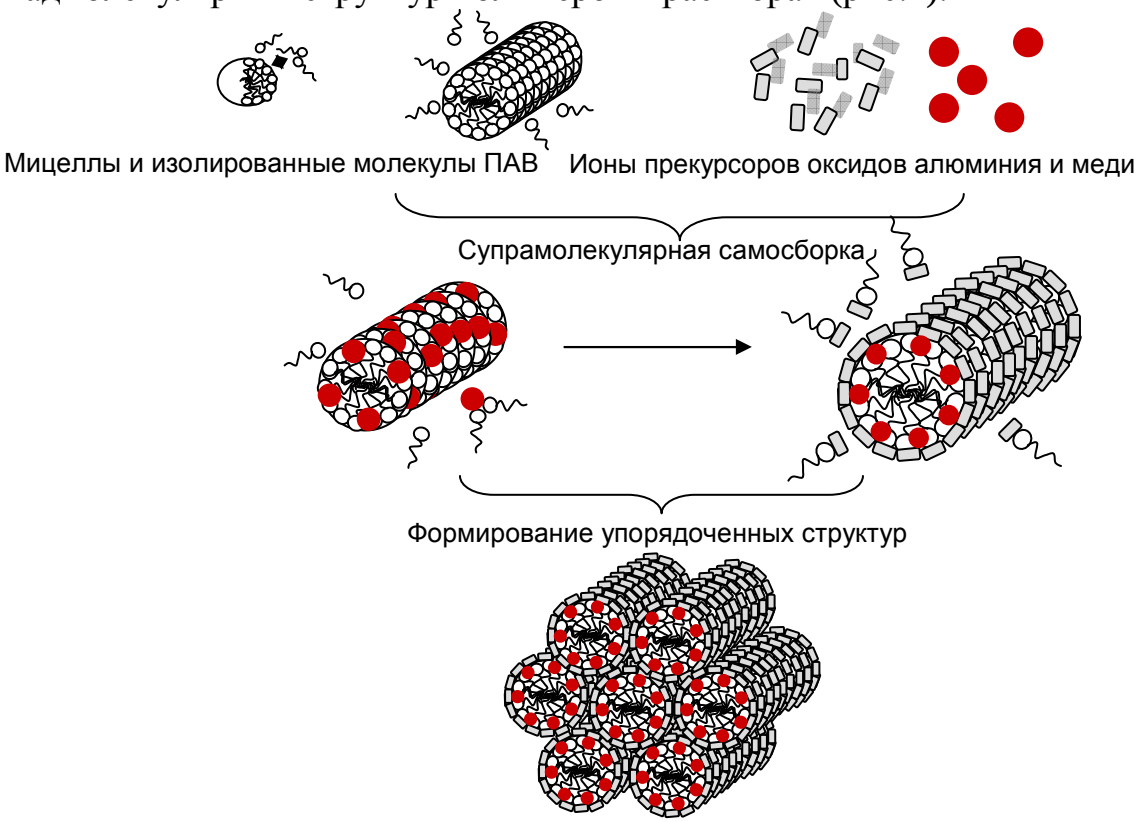


Рис.1. Схема формирования внутренней структуры наноматериалов.

Он основан на постадийном проведении золь-гель синтеза в присутствии координационно-активного темплата с вводом на первой стадии соединений допирующих добавок в раствор и формированием первого каталитического слоя и с последующим введением прекурсора основного каталитически активного материала, который, помимо каталитических функций, играет конструкционную роль. (В качестве координационно активных темплатов используются молекулярные темплаты - полимеры, способные к образованию координационных соединений с ионами атомов металлов, вводимых в систему в качестве допирующих каталитически активных добавок или мицеллярные темплаты,

образованные координационно активными поверхностно-активными веществами.) Структура первичных элементов образующихся нанокомпозитов напоминает многослойные трубки. Такой подход позволяет формировать мезопористые структуры с равномерным распределением каталитически активных центров внутри нанополостей пор катализаторов. Он существенно отличается от традиционно применяемого при получении катализаторов метода пропитки. В результате внутренняя структура таких материалов обладает дальним порядком, обусловленным наличием упорядоченных мицеллярных структур или надмолекудярных образований полимеров (рис. 2,3).

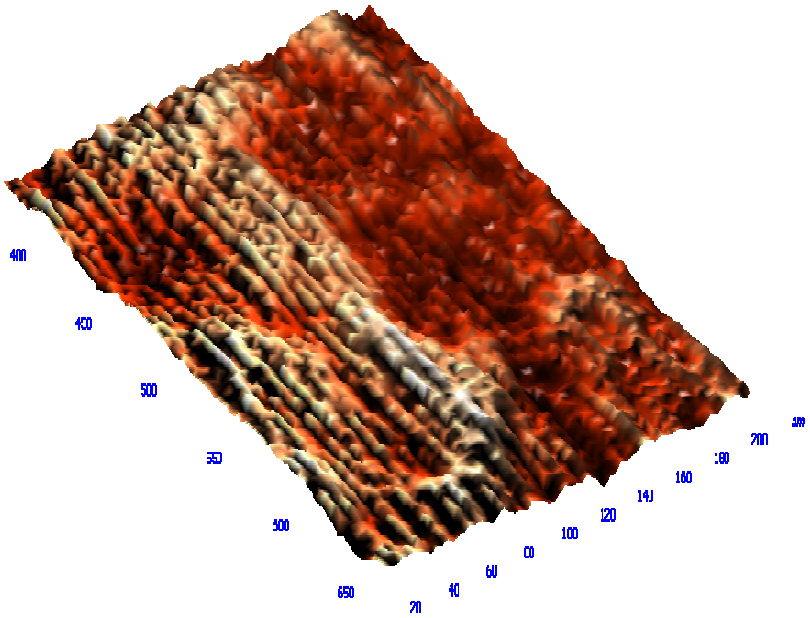


Рис.2. Изображение поверхности пленки мезопористого алюмомедного катализатора.

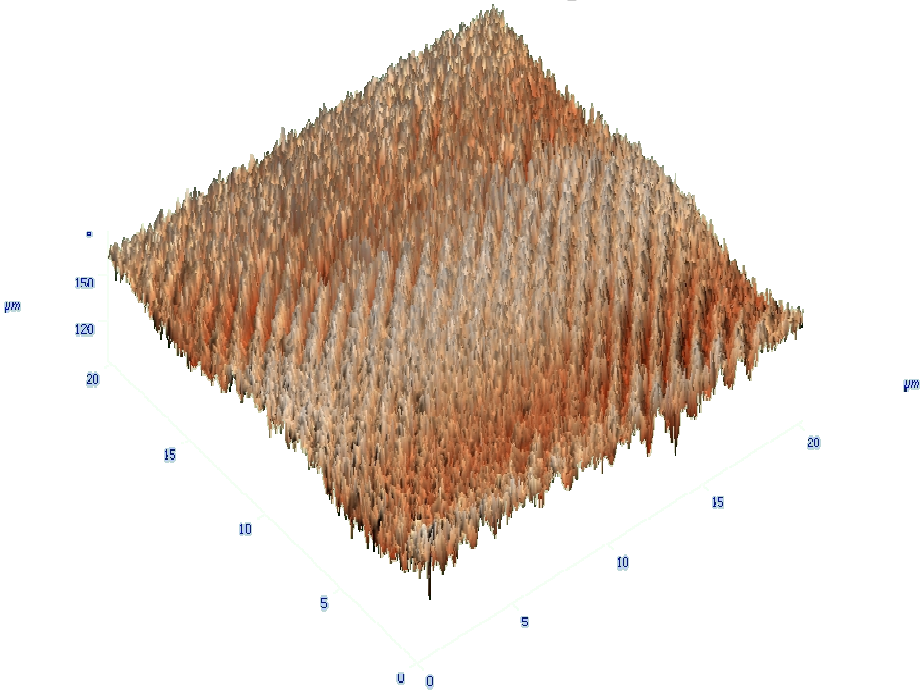


Рис3. Изображение поверхности пленки мезопористого диоксида титана.

Селективное действие катализаторов на основе оксида алюминия было продемонстрировано на примере перспективных реакций органического синтеза. [Виноградов В.В., Агафонов А.В. Золь-гель синтез мезопористых композиционных каталитически активных материалов на основе оксида алюминия //Катализ в промышленности, вып.5, 2008]. Показано, что применение мезопористых алюмооксидных катализаторов для получения диметилового эфира позволяет увеличить степень превращения метанола от 80% до 88%. Алюмомедные катализаторы, приготовленные как методом пропитки, так и по золь-гель технологии, позволяют увеличить степень превращения метанола до 100%, но, если на мезопористых алюмомедных катализаторах в процессе конверсии метанола образуется лишь незначительное количество метана или вообще не образуется, то на традиционном алюмомедном катализаторе образование метана происходит в существенно больших количествах, что в данном случае нежелательно. Полученные мезопористые катализаторы обладают более высокой удельной производительностью и селективностью в отношении диметилового эфира. Они могут быть использованы при получении диметилового эфира, являющегося перспективным материалом в качестве моторного топлива.

Кроме этого в результате сравнения каталитической конверсии ряда последовательных гомологических спиртов (метанол, этанол, изопропанол) оказалось, что по сравнению с традиционными катализаторами активность мезопористых систем по мере увеличения длины углеводородного радикала спирта растет, а не уменьшается, как на катализаторах промышленного типа. По-видимому, данный эффект связан с ростом соответствия размеров молекул продуктов реакции – эфиров и диаметров пор и расположенных в них активных центров катализатора.

Сравнение традиционных и новых мезопористых алюмомедных катализаторов в реакции разложения перекиси водорода показало, что, несмотря на то, что содержание каталитически активной фазы в мезопористых катализаторах было в два раза ниже, чем в традиционных, они показали одинаковую с традиционными катализаторами каталитическую активность. Это может свидетельствовать о более благоприятном (равномерном) расположении каталитических центров и их большей доступности для реагентов в мезопористых системах. [Виноградов В.В., Агафонов А.В. Сравнение каталитической активности алюмомедных катализаторов с различной структурой в реакции разложения перекиси водорода //Изв. вузов, Химия и хим. технология, т.51, вып.11, 2008]. В связи с этим подобный эффект можно ожидать и при использовании Pt- или Pd- содержащих мезопористых катализаторов, представляющих большой интерес в различных процессах нефтепереработки.

Опираясь на общемировые знания и тенденции развития биодизельного производства, были получены гетерогенные каталитически активные системы, обладающие высокой активностью и селективностью в

отношении реакции получения метиловых эфиров жирных кислот трансэтерификацией рапсового масла с метанолом. Этот эффект был получен за счет создания оптимальной пористой структуры у катализатора, комплементарной молекулам триглицеридов, входящих в состав рапсового масла, и равномерным расположением сильных льюисовских кислотных центров.

Вторым перспективным направлением наноматериаловедения, развиваемым на кафедре ХХТН и СМ является ***разработка фотоактивных материалов, в том числе, фотокаталитических систем***.

Разработаны методы золь-гель синтеза мезопористых материалов в виде нанопорошков и пленок диоксида титана с применением в качестве прекурсоров алкоголятов титана. Отработаны методы нанесения пленок из систем золей и гелей на разнообразные металлические поверхности и стекло.

Проведено сравнение фото активности пленок из диоксида титана и органо-неорганического гибрида диоксид титана-фталоцианин кобальта (PcCo), синтезированных золь-гель методом при различных значениях pH среды и параметрах их термической обработки и нанесенных методом окунания на никелевую подложку [Агафонов А.В., Виноградов А.В. Каталитически активные материалы на основе диоксида титана пути повышения фотокаталитической активности // Химия высоких энергий, 2008, т.42, №4, с.1-3]. Фотоэдс пленок измеряли методом фотополяризационных измерений с возбуждением ртутной лампой. Значения фотоэдс составили у пленки TiO_2, полученной при pH 11, 6.8мВ, а при pH 4 - 1.5мВ. По-видимому, такое различие связано с преобладанием анатазной модификации TiO_2 в пленках, синтезированных в щелочной среде. Введение PcCo в систему TiO_2 pH 4 увеличивает фотоэдс до 7мВ. Установлено влияние ультразвуковой обработки растворов прекурсоров TiO_2 в процессе гидролиза и нуклеации на фазовый состав и величину фотоэдс пленок. Обработка УЗ дала увеличение доли кристалличности в обработанных образцах. При этом возникающая в пленках фотоэдс в зависимости от условий формирования наноматериалов, может различаться в десятки раз (табл.1).

Для порошков диоксида титана, синтезированных при различных pH гидролизом изопропилата титана в среде этилового спирта, методами ТА и РФА установлено, что в первично полученных аморфных нанопорошках диоксида титана кристаллическая модификация анатаза появляется уже при 250^0С, что, по-видимому, связано с малыми размерами частиц и особенностями кристаллизации в наносистемах (рис.4). Причём в порошках, полученных при pH 11 и 250^oС, присутствует только анатазная модификация TiO_2, а при pH 4 и 250^oС присутствуют анатазная и рутильная модификации.

Таблица 1

Сравнение фотоактивности пленок на основе диоксида титана

Материал	Тип проводимости	t,°C термофиксации	электрод	Фотоэдс, без нанесения композита	фотоэдс, mV	Средний размер кристаллита, нм
TiO_2, pH 4	P-	250	Ni	0,44	**1,5**	**7,5**
TiO_2, pH 11	P-	250	Ni	0,34	**6,8**	**6**
TiO_2+ USI, pH 4	P-	250	Ni	0,44	**8,0**	**9**
TiO_2+ USI, pH 11	P-	250	Ni	0,34	**22,0**	**8,1**

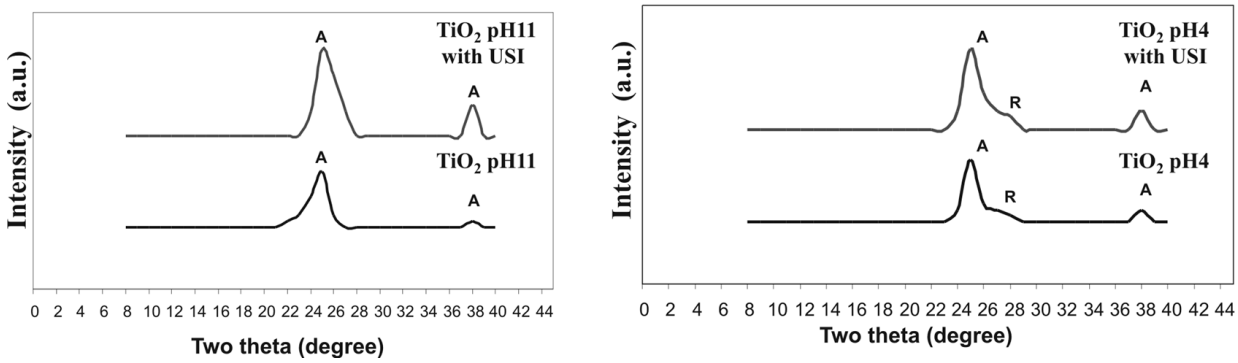


Рис.4. РФА нанопорошков диоксида титана.

УЗ воздействия на золь-гель процесс способствуют увеличению доли кристаллической фазы при низких температурах термофиксации. Обработка данных РФ анализа методом Шерера показала, что при использовании кислотного катализатора гидролиза и УЗ обработки средний размер кристаллита увеличился с 7,5 до 9 нм, а при использовании щелочного катализатора гидролиза увеличился с 6 до 8 нм. Показано, что применение ультразвуковых воздействий может приводить к изменению типа проводимости в пленках диоксида титана. Использование щелочного катализатора гидролиза даёт прирост фотоэдс в десятки раз.

II. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЯЗОК НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ГЕЛЕЙ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ

Золь-гель технология в производстве керамических материалов получила широкое распространение. Её применение позволяет получать нанодисперсные порошки оксидов и гидроксидов металлов высокой степени чистоты с регулируемым распределением частиц по размерам.

Гели тугоплавких оксидов (Al, Zr, Ti и др.) можно использовать как для изготовления плотных огнеупорных изделий, так и в качестве технологической связки при получении теплоизоляционных высокотемпературных материалов на основе муллитокремнеземистых, базальтовых и иных волокон, которая не только облегчает формование, но и способствует повышению прочности и предельной рабочей температуры применения.

Цель данной работы состояла в выявлении основных закономерностей процесса синтеза связующих, подборе их оптимальных количеств, а также исследовании влияния гелеобразных связок на технологические свойства плотных и пористых, в том числе волокнистых керамических материалов.

В результате исследований были отработаны технологические режимы процесса синтеза связующих (концентрации исходных растворов солей, соотношение раствор соли/осадитель, скорость подачи реагентов в реактор, температура в зоне реакции).

Изучение фазового состава порошков гелей тугоплавких оксидов проводили с использованием рентгеновского метода. Было установлено, что, изменяя условия синтеза, возможно получение гидроксида алюминия следующих модификаций: псевдобемит, бемит, байерит.

Из синтезированного гидроксида алюминия псевдобемитной или бемитной формы при прокаливании (температура 600 ^{0}C) получали активную форму γ-Al_2O_3, а при дальнейшем повышении температуры (выше 1370 ^{0}C) оксид алюминия полностью переходит в устойчивую форму α-Al_2O_3, сохраняя при этом высокую дисперсность.

Рентгенографический анализ образцов алюмотитанового геля, прокаленных при температуре 1370ºC, выявил наличие следующих основных фаз: оксид титана (TiO_2 – рутил), корунд (α-Al_2O_3) и титанат алюминия ($Al_2O_3 \cdot TiO_2$).

Полученные гели тугоплавких оксидов обладают вяжущими свойствами и поэтому были использованы в качестве связующих для получения керамических изделий.

Плотные корундовые материалы готовили из полифракционной смеси порошков глинозёма различных марок с добавлением алюмогелевого связующего в количестве от 2 до 10 % мас. Формование образцов осуществляли методом полусухого прессования на гидравлическом прессе. Сформованные образцы высушивали при температуре 100°C в сушильном шкафу и обжигали в электропечи с выдержкой при конечной температуре обжига 1370 ºC в течение 2 ч.

В результате исследований были определены технологические режимы, обеспечивающие получение высокой прочности (прочность при сжатии около 65 МПа) и низкой пористости (открытая пористость 19 %) материала. Высокие прочностные показатели можно объяснить тем, что тонкодисперсные частицы гелеобразной добавки, равномерно распределяясь по поверхности порошка глинозёма, способствуют более

плотному контакту зерен и тем самым интенсифицируют процессы формования и спекания. В случае применения в качестве связующего алюмотитанового геля были достигнуты более высокие показатели образцов (максимальная прочность составила ~ 75 МПа, а открытая пористость ~ 18%), чем при использовании только алюмогеля. Высокая прочность материалов обусловливается интенсификацией процесса спекания за счет появления в образцах фазы титаната алюминия.

Образцы, содержащие в качестве связующего лигносульфонат технический (ЛСТ), показали прочность на 30-40 % ниже, по сравнению с образцами, где использовались связки на основе гелей тугоплавких оксидов. Установлено, что прочность образцов, содержащих в качестве связок органические вещества, обеспечивается на стадии формования. При обжиге данные связующие выгорают, что приводит к образованию дополнительной пористости и, как следствие, к снижению прочности образцов.

Перспективно применение алюмогелевого связующего, обладающего высокой адгезионной и когезионной способностью, для получения волокнистых изделий из муллитокремнеземистого и базальтового волокна повышенной прочности. По сравнению с традиционными неорганическими связующими (жидкое стекло, глинистая связка типа бентонита, высокоглиноземистый цемент), применяемыми в технологии волокнистых материалов, связки на основе гелей тугоплавких оксидов обладают повышенной огнеупорностью, малой усадкой при службе и высокой кажущейся плотностью. Нами изучено влияние неорганического связующего на основе $Al(OH)_3$ на прочностные характеристики теплоизоляционных изделий из минеральных волокон. Установлены оптимальные составы рабочих растворов при варьировании концентраций исходных реагентов. На основе полученных материалов возможно изготовление волокнистых изделий различных размеров и формы, обладающих малой объемной массой (0,2-0,4 г/см^3), низким коэффициентом теплопроводности (менее 0,03 Вт/(м·К)) и достаточно высокой прочностью.

Рассмотренное применение связующих на основе наноструктурных гелей тугоплавких оксидов, синтезированных по золь-гель технологии, позволяет получить керамические материалы с улучшенными рабочими характеристиками.

III. РЕГУЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МОДИФИЦИРОВАНИЕМ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ

Для формирования монолитной структуры поликристаллических материалов обычно применяют спекание или формирование композита с помощью разнообразных вяжущих веществ. Получаемый тем или иным способом конгломерат состоит из зерен основного материала, разделенных промежуточной фазой, т.е. является микронеоднородным. В первом случае гетерогенность спеченного материала обусловлена

различием в структурах внутризеренного вещества и приповерхностных слоев, во втором – наличием прослоек вяжущего компонента.

При трибохимической обработке оксидов, характеризующихся значительной долей ковалентной составляющей химической связи и имеющих высокую твердость, каким в частности является корунд, достаточно быстро образуется высокоактивная поверхность частиц. В общем случае с увеличением ионности оксида степень аморфизации его поверхности уменьшается. Имея в виду более высокую степень ковалентности связи Si – O и тот факт, что толщина аморфизованного слоя кремнезема в процессе механоактивации достигает ~ 100 нм, можно полагать, что для корунда поверхностные слои с измененными свойствами имеют толщину порядка десятков нанометров. Несмотря на относительно малый объем активированного оксида при определяющем размере частиц в 1-100 мкм, именно эта часть материала определяет формирование монолитного прочного изделия при термообработке. Активированные слои являются неравновесными из-за чрезвычайно развитой поверхности раздела, значительного количества разорванных связей, остаточных деформаций и повышенной дефектности структуры.

При термообработке активно протекают релаксационные процессы: кристаллизация и рекристаллизация, спекание, зарастание пор и капилляров. Замыкание разорванных связей протекает задолго до начала активного спекания материала с высокой температурой плавления, поэтому роль трибохимической обработки заметно снижается. Комплексное активирование, включающее механохимическую обработку в присутствии специальных компонентов, препятствует этому процессу. Для поддержания поверхности корунда в активном состоянии нами предложены добавки алюминатного состава (нитрат, формиат, гидроксид алюминия, бокситы), которые разлагаются в процессе обжига, способствуя образованию высокоактивного глинозема и противодействуя преждевременному снижению дефектности. Вместо алюминатных добавок можно использовать также компоненты, возгоняющиеся с поверхности активированного корунда, например оксиды молибдена и вольфрама. Таким способом удается существенно понизить температуру спекания Al_2O_3 и улучшить технические характеристики материала.

Реакционная способность веществ в значительной степени зависит от их предыстории, в частности способов термической и механической подготовки. На практике широко используются методы повышения химической активности соединений (активация) и ее снижения (пассивация).

При быстром обжиге неорганических соединений их реакционная способность возрастает; к такому же результату приводит механическая активация. Вместе с тем, сочетание данных приемов зачастую снижает эффективность их действия, так как термообработка материала влечет за собой заметное уменьшение концентрации накопленных при механической обработке дефектов – их ускоренную релаксацию за счет кристаллизации,

рекристаллизации и других факторов.

Нами была поставлена цель разработать принципы механохимического регулирования активности оксидов, позволяющие поддерживать их реакционную способность на определенном уровне.

Достижение цели реализовывалось в двух направлениях:

- комбинированное активирование оксидов, включающее одновременное механическое и химическое воздействие;
- механопассивация оксидов.

1. Комбинированное активирование Al_2O_3 и MgO

Нами было предложено комбинированное активирование оксидов, включающее одновременное механическое и химическое воздействие. В процессе измельчения поверхность кристаллов аморфизуется, и в разрыхленные участки имплантируются ионы химических добавок, препятствующие залечиванию дефектов при повышении температуры. Данный вид активирования был детально исследован на примере процесса спекания тугоплавких оксидов алюминия и магния в присутствии добавок алюминатной и магнезиальной природы соответственно. Разложение таких добавок начинается уже в процессе механической обработки и завершается при обжиге, что поддерживает аморфизованную поверхность корунда и периклаза в активном состоянии. По окончании их разложения остаются только высокоактивные оксиды алюминия и магния, не нарушающие однородность конечных продуктов [Косенко Н.Ф., Филатова Н.В., Перов Р.А. Комбинированное активирование как метод понижения температуры спекания корундовых огнеупоров. I. Обоснование способа интенсификации спекания корунда //Огнеупоры и техническая керамика, 2006, №11, с. 24-28].

Эффективность действия добавок на процесс спекания оценивали по изменению плотности материала и по набору прочности на сжатие при термообработке. Было установлено, что оптимальными добавками, способствующими как увеличению скорости спекания, так и быстрейшему достижению максимальной плотности материала, являются нитрат и борат алюминия и боксит.

Добавки оказывают наибольшее влияние при низких температурах (1200-1300 ^{o}C). В области высоких температур действие добавок практически отсутствует, т.к. их разложение протекает очень быстро, и образовавшиеся дефекты структуры быстро залечиваются. Кроме того, в этих условиях повышенные значения коэффициентов диффузии ионов обеспечивают спекание и без введения добавок.

Данные результаты были использованы для разработки составов плотных и пористых корундовых материалов с температурой спекания ~ 1300 ^{o}C.

Для получения пористых материалов целесообразно производить смешение корундового порошка с алюминатной добавкой, а в отдельных случаях – механоактивацию. Совместная механическая обработка позволяет заметно повысить прочность материала без существенного

уменьшения его пористости.

Свойства оптимальных составов пористых корундовых огнеупоров представлены в табл. 1. Варьирование содержания добавки приводит к получению теплоизоляционных композитов с удовлетворительной прочностью и высокой пористостью или теплоизоляционно-конструкционных материалов, имеющих повышенные прочностные показатели при достаточно высокой пористости.

Таблица 1

Оптимальные составы для получения пористых корундовых огнеупоров*

Состав шихты	Корундовый порошок (фракция 50-120 мкм)–100 %; АБФС – 12 %; мука – 5 % (сверх 100 %)			
	нитрат алюминия 1 – 3 %	нитрат алюминия 4 – 5 %	боксит 0,5 – 1 %	нитрат алюминия 0,5 – 3 %
Способ подготовки шихты	смешение	смешение	смешение	механоактивация
Предел прочности при сжатии, МПа	12 – 19	6 – 7	20	25 – 32
Открытая пористость, %	42	46	45 – 47	45 – 48
Истинная пористость, %	46 –47	51 – 54	45 – 48	46 –48

* Составы огнеупоров защищены патентом РФ № 2250885.

По аналогичной схеме были подобраны спекающие добавки магнезиального состава для оксида магния в виде периклаза и каустического магнезита. Изучена кинетика спекания MgO, активированного комбинированным способом. В присутствии добавок магнезиальной природы скорость спекания и прочность спеченного материала заметно увеличивается (табл. 2).

Таблица 2

Скорость спекания MgO (периклаза) и прочность спеченных материалов

Вид добавки	Константы скорости спекания / Предел прочности при сжатии, МПа, после спекания в течение 150 мин при температуре, ^{0}C				
	1200	1300	1400	1500	1600
Отсутствует	$3{,}37\cdot10^{-5}$ / 24,1	$4{,}08\cdot10^{-4}$ / 39,6	$3{,}47\cdot10^{-3}$ / 47,8	$4{,}14\cdot10^{-2}$ / 58,2	0,189 / 69,8
Борат магния	$9{,}13\cdot10^{-5}$ / 29,1	$1{,}51\cdot10^{-3}$ / 39,5	$7{,}42\cdot10^{-3}$ / 60,3	$6{,}1\cdot10^{-2}$ / 62,6	0,299 / 79,4
Нитрат магния	$2{,}27\cdot10^{-4}$ / 36,4	$1{,}83\cdot10^{-3}$ / 52,2	$2{,}01\cdot10^{-2}$ / 58,0	$7{,}41\cdot10^{-2}$ / 69,3	0,405 / 83,9

В дальнейшем были разработаны принципы конкурентного механохимического модифицирования глиноземистых материалов при

одновременном вводе различных добавок [Косенко Н.Ф., Смирнова М.А. Конкурентное активированное модифицирование оксида алюминия //Перспективные материалы, 2007, №2, с. 90-93]. Это расширяет возможности модифицирования поверхности носителя, раздвигает диапазоны длительности его нахождения в активированном состоянии. Так как внедрение добавок происходит с различной скоростью, их связывание протекает в условиях своеобразной химической конкуренции.

Были выбраны кислотные добавки: ортофосфорная кислота и нерастворимые кислотные добавки (НКД) – оксиды молибдена и вольфрама, молибденовая и вольфрамовая кислоты). Ввод всего 0,1 – 0,3 % MoO_3 и H_2MoO_4 позволяет получить существенный прирост прочности и заметное снижение пористости спеченных материалов. Значительный эффект при низком содержании НКД и дальнейшая слабо выраженная зависимость показателей свидетельствует о хемосорбционном механизме их действия.

Рентгенофазовый анализ шихты, полученной при механохимической обработке в присутствии НКД, показал, что наряду с основной α-модификацией оксида алюминия образуется некоторое количество к-Al_2O_3. Возможно, что именно к-модификация является агентом, активно хемосорбирующим НКД.

Нерастворимые кислотные добавки благодаря их адсорбции поддерживают корунд в активном состоянии до начала спекания и способствуют образованию равномерной пористости материала и формированию прочного спеченного конгломерата. При высокой температуре обжига НКД удаляется, и материал становится практически однородным по химическому составу – α-Al_2O_3 с невысоким остаточным содержанием P_2O_5.

Рассчитанные значения эффективных констант скорости и энергии активации процесса термодесорбции показывают, что в отсутствие механической обработки введенная кислотная добавка удаляется с максимальной скоростью. С увеличением длительности механического воздействия процесс термодесорбции замедляется. Таким образом, длительностью механического воздействия можно регулировать скорость термодесорбции внедренной добавки и контролировать состояние поверхности корунда. Полученные закономерности были использованы для получения плотных и пористых корундовых огнеупоров (табл. 3).

Таким образом, комбинированное активирование, приводящее к изменению наноразмерных поверхностных слоев, позволяет получить материалы с хорошими эксплуатационными характеристиками при снижении температуры обжига с 1650-1750 ^{o}C до 1300-1400 ^{o}C.

Таблица 3

Способы приготовления плотных огнеупоров и их свойства*

Способ приготовления	Вид модифицирующей добавки	Предел прочности при сжатии, МПа	Открытая пористость, %	Термостойкость, циклы	ТКЛР $\alpha \cdot 10^6$, K^{-1}
Простое смешение	ОФК	46 ± 1	24,7 ± 0,5	2	-
Одностадийная активация мокрым способом	ОФК	52 ± 2	23,2 ± 0,5	58	8,3
	ОФК + MoO_3	85 ± 2	20,2 ± 0,4	74	8,3
	ОФК + H_2MoO_4	81 ± 2	19,3 ± 0,3	82	8,1

* Составы огнеупоров защищены патентом РФ № 2288901.

2. Механопассивация оксидов

Для снижения реакционной способности неорганических соединений часто используют высокотемпературный обжиг, приводящий к их рекристаллизации. Однако данная технология является весьма энергоемкой, а для таких высокоактивных оксидов, как CaO и MgO, не всегда дает существенные положительные результаты.

Для характеристики поверхностной реакционной способности порошков оксидов нами были исследованы:

- скорость растворения и растворимость MgO;
- кинетика гидратации CaO в воде, разбавленных растворах ортофосфорной кислоты и растворах солей;
- скорость карбонизации MgO и CaO и последующей термодесорбцией CO_2 с их поверхности;
- скорость схватывания вяжущих композиций типа фосфатных и магнезиальных.

При увеличении длительности истирания порошка MgO значения эффективных констант скорости растворения и предельных величин концентраций ионов проходят через максимум, соответствующий ~ 5-минутной обработке оксида. Более длительное истирание приводит к скольжению плоскостей и обнажению плоских поверхностей, характерных для кристаллов кубической сингонии, к которой относится оксид магния (рис. 1,б). При этом неровный дефектный слой удаляется с зерен. Концентрация разорванных связей снижается, нарушенная координация в решетке частично восстанавливается, электростатическое взаимодействие усиливается, объем деформированных областей уменьшается. Следствием данных процессов является снижение химической активности, что подтверждается уменьшением скорости растворения оксида. Отделенные в ходе механической обработки от округлых зерен мелкие частицы на первом этапе (до 5 мин) проявляют повышенную растворимость, а затем из

них образуются весьма плотные агрегаты (рис. 1, в), имеющие низкую активность [Косенко Н.Ф., Смирнова М.А., Виноградова Л.А. Влияние истирающей обработки оксида магния на скорость его растворения //Неорганические материалы, 2008, т.44, №8, с. 954-957].

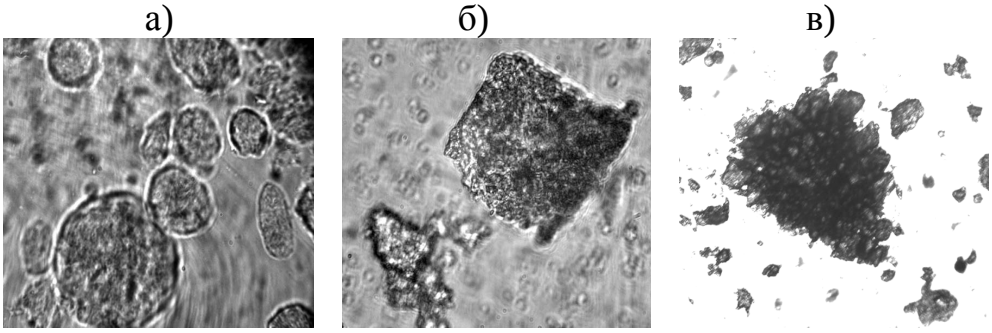


Рис. 1. Микрофотографии кристаллов MgO без обработки (а) и после истирания (б, в)

Седиментационный анализ показал, что гранулометрический состав порошка мало изменяется, т.е. доизмельчение крупных частиц компенсируется сокращением межфазной границы раздела при агрегации.

Вследствие значительного тепловыделения (1160 кДж/кг) наблюдается интенсивный разогрев смеси оксида кальция с водой. Проведение предварительной истирающей обработки исходного порошка приводит не только к замедлению процесса взаимодействия с водой, но и к спаду глубины протекания реакции (меньшие значения температуры, развивающейся при гашении), причем с увеличением длительности механического воздействия эффект пассивирования CaO усиливается.

Зерна извести, подвергнутой истирающей обработке, становятся более плотными (объемная масса возрастает на ~ 15 %), поэтому их гидратация протекает главным образом на поверхности. При этом на частицах образуются тестообразные гидратные пленки, насыщенные гидроксидом кальция, которые замедляют дальнейшее проникновение воды к непогасившимся внутренним слоям извести; процесс гашения постепенно замедляется. Вместе с тем, снижение величины константы скорости при истирающей обработке в 3,5-4,5 раза нельзя объяснить только уменьшением удельной поверхности и уплотнением частиц. По-видимому, существенную роль играет и изменение состояния поверхности зерен и бо́льшая упорядоченность структуры их наружных слоев, т.е. микроструктурное упорядочение поверхностных слоев. В процессе истирающей обработки происходит удаление нарушенных слоев с поверхности поликристаллических блоков и частичное устранение микрошероховатостей; образование более сглаженной поверхности (рис. 2, а) приводит к уменьшению удельной поверхности (на ~ 50-60 % по БЭТ), несмотря на относительную стабильность размеров частиц.

а) б)

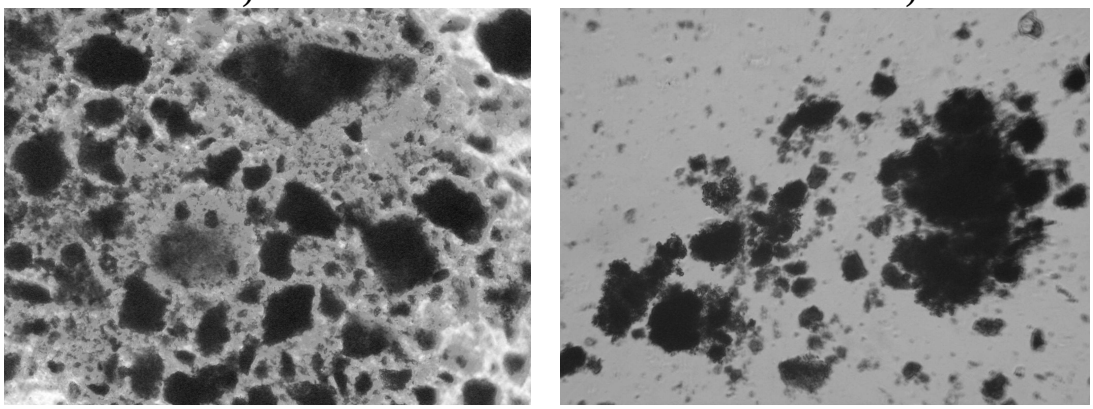


Рис. 2. Микрофотографии порошка CaO, обработанного в шаро-кольцевой (а) и вибрационной (б) мельницах

Аналогичные результаты были получены при исследовании процесса взаимодействия оксида кальция с растворами ортофосфорной кислоты различных концентраций и растворами солей (хлориды, нитраты).

Представляло интерес подтвердить полученные ранее результаты исследованием процессов карбонизации поверхности обработанных оксидов кальция и магния. Известно, что первичные хемосорбционные связи локализованы на активных адсорбционных центрах, поэтому неоднородность строения поверхности и различные дефекты ее структуры должны оказывать существенное влияние на количество присоединившегося вещества.

Максимальные значения степени превращения и эффективной константы скорости реакции карбонизации соответствуют предварительной ударной обработке оксида кальция. При истирающей обработке скорость взаимодействия CaO с CO_2 снижается, причем увеличение длительности данного механического воздействия дополнительно замедляет реакцию.

Изучение последующего термолиза полученного $CaCO_3$ показало, что карбонат, образовавшийся на поверхности оксида, обработанного различными способами, разлагается с разной скоростью.

Карбонат кальция, образовавшийся в значительном количестве на поверхности виброобработанного CaO, разлагается немного медленнее по сравнению с $CaCO_3$, полученного на кристаллитах оксида, подвергнутого истирающей обработке. В первом случае карбонатные слои формируются не только на внешней, но и на внутренней поверхности разрыхленных агрегатов (рис. 2, б), заполняют поры, что затрудняет термодесорбцию углекислого газа из зоны реакции и делает возможной рекарбонизацию.

Для подтверждения факта пассивации оксидов были определены сроки схватывания некоторых вяжущих композиций стандартным способом на приборе Вика.

На данном этапе работы были сопоставлены результаты, полученные для большего числа оксидов металлов, принадлежащих II группе

Периодической системы Д.И. Менделеева, кристаллизующихся в различных системах. Так, щелочноземельные оксиды и оксид кадмия имеют кристаллохимическую структуру галита NaCl. Оксиды бериллия и цинка, в которых весьма существенную роль играет ковалентная составляющая связи, формируют решетку типа вюртцита ZnS.

Проведено сравнительное изучение поведения вяжущих систем, включающих перечисленные оксиды и растворы ортофосфорной кислоты (ОФК) и солей (хлоридов, нитратов, сульфатов) как затворителя. При схватывании возрастает число локальных участков, на которых расстояние между соседними частицами становится соизмеримым с размерами самих частиц. Это приводит к образованию контактов срастания за счет проявления координационных и водородных связей. Совокупность когезионных контактов в цементирующей фазе и обеспечивает отвердевание вяжущей дисперсии. Таким образом, на наш взгляд, скорость формирования таких контактов может служить косвенной характеристикой реакционной способности поверхности оксидов, проявляющих вяжущие свойства.

Известно, что твердеющие структуры в системах с участием оксидов магния, кадмия и цинка и фосфорной кислоты образуются только после предварительного обжига затворяемых порошков при высоких температурах, а реакция даже обожженного оксида кальция и на холоду протекает настолько бурно, что формирование прочной композиции невозможно.

В табл. 4 приведены сроки схватывания композиций, включающих различные оксиды бериллия, магния, кадмия, цинка и раствор ОФК.

Отчетливо обнаруживается существенное замедление химического взаимодействия оксидов магния и кадмия, кристаллизующихся по типу галита, тогда как та же механическая обработка мало влияет на аналогичные процессы в системах с участием оксидов бериллия и цинка (структурный тип вюртцита). Подтверждением данных закономерностей могут служить и результаты, полученные при использовании водносолевых затворителей для тех же оксидов.

Снижение реакционной способности оксидов кальция, магния и кадмия можно связать с явлением поверхностного микроструктурного упорядочения. Кристаллиты оксида цинка, напротив, в процессе механической обработки практически не изменяют характера поверхности (рис. 4), что соответствует постоянной их химической активности (табл. 4).

Уменьшение удельной поверхности обработанных порошков за счет агрегации оказывается не настолько большим (по БЭТ от 20-30 до 50-60 %), чтобы объяснить уменьшение скорости химического взаимодействия в десятки и сотни раз. По-видимому, определяющим фактором является обнажение относительно малодефектных плоских поверхностей, тогда как отщепляющиеся тонкодисперсные частицы, имея большой запас свободной поверхностной энергии, легко агрегируются в весьма плотные образования, взаимодействующие с жидкостью затворения со скоростью,

характерной для крупных частиц соответствующего размера.

Таблица 4

Влияние истирающей обработки оксидов на сроки схватывания фосфатных композиций

Длительность обработки, мин	Начало схватывания, ч-мин-с	Конец схватывания, ч-мин-с
$BeO – H_3PO_4$		
0	0-28-15	0-38-20
5	0-26-50	0-37-50
10	0-21-45	0-40-15
15	0-29-30	0-42-25
$MgO – H_3PO_4$		
0	Быстрое схватывание	0-02-00
5	0-02-00	0-04-30
10	0-51-30	1-47-40
15	Более 3,5 ч	Не установлен
$CdO – H_3PO_4$		
0	0-00-35	0-02-25
5	0-04-45	0-09-00
10	0-42-00	1-15-00
15	1-15-30	2-30-00
$ZnO – H_3PO_4$		
0	0-12-00	0-13-50
5	0-06-50	0-07-40
10	0-09-10	0-10-45
15	0-10-00	0-11-15

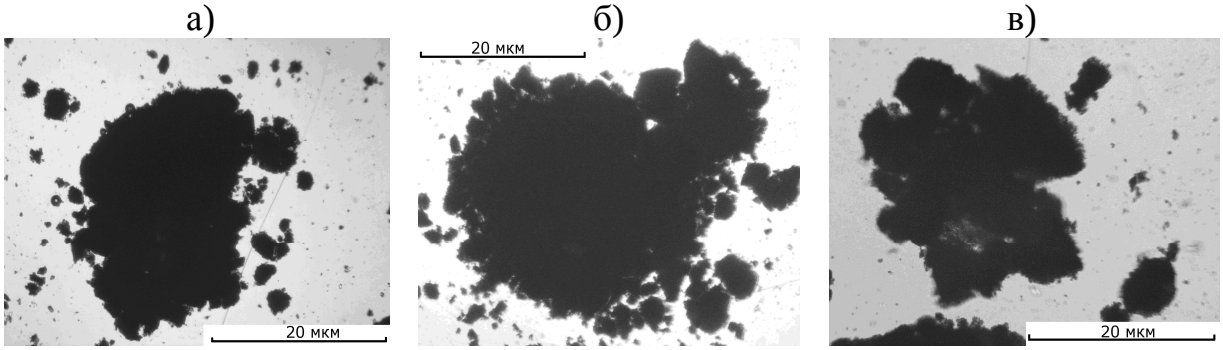


Рис. 4. Микрофотографии ZnO. Длительность истирающей обработки, мин: а – 0; б – 5; в – 10

Подтверждением микроструктурного упорядочения структуры, кроме микрофотографий, могут служить повышение плотности порошков, более острая форма рефлексов на дифрактограммах, ИК-спектры. Плоские малодефектные поверхности проявляют меньшую активность по отношению к парам воды и CO_2. Кроме того, калориметрическое определение величины энергии, запасенной в процессе механической

обработки, показало существенное ее увеличение при использовании высокоэнергонапряженных аппаратов ударного действия (планетарная, вибрационная мельницы), тогда как предварительное истирание порошков приводит к некоторому уменьшению данной характеристики.

Таким образом, механическая обработка истирающего типа соединений, кристаллизующихся по типу галита, действительно позволяет понижать реакционную способность оксидов в достаточно широких пределах.

Это открывает новые возможности в химии вяжущих веществ, давая возможность добиваться необходимой соразмерности между скоростями химического взаимодействия и структурообразования в вяжущих системах, что является необходимым условием для формирования прочных монолитных композиций.

Истирающая обработка является, безусловно, более экономичной по сравнению с длительным высокотемпературным обжигом (1200-1600 ^{o}C и выше), применяемым в настоящее время для снижения активности некоторых оксидов. Необходимо признать, что круг изученных на данный момент веществ, изменяющих свою реакционную способность под влиянием механической обработки истирающего типа, недостаточно широк, но наличие в них числе таких важных с технологической точки зрения оксидов, как CaO и MgO, делает данную работу целесообразной и перспективной.

Прикладные разработки:

В рамках научного направления кафедры осуществляется подбор сырьевых материалов, исследование физикохимии процессов, разработка технологии получения легкоплавких сырых глазурей, легкоплавких стекол для металлографитовых композитов, фосфатных связующих, материалов из отходов промышленности и некондиционного сырья, регулирование свойств вяжущих и керамических материалов с помощью добавок органических и неорганических полифункциональных веществ.

Научные разработки, осуществляемые на кафедре, были награждены дипломами на II Ивановском инновационном салоне "Инновации - 2005" и Дипломом и Золотой медалью на VII Московском Международном салоне инноваций и инветсиций (ВВЦ, 2007).

- Теплоизоляционные волокнистые высокотемпературные материалы
- Материалы и изделия на основе фосфатных связующих
- Наноразмерные органико-неорганические гибридные композиционные материалы как основа керамики нового поколения
- Утилизация продуктов переработки автомобильных покрышек в производстве строительных материалов
- Корундовые огнеупоры и керамика

Контакты:
Тел.: (4932) 32-73-94 (доб. 2-41) e-mail:httnism@isuct.ru
Заведующий кафедрой Бутман Михаил Федорович

Кафедра технологии неорганических веществ

Кадровый потенциал. В научно-исследовательской деятельности принимают участие 9 человек: 3 д.т.н., 6 к.т.н. Заведующий кафедрой д.т.н., профессор Ильин Александр Павлович.

Основное научное направление. Научно-исследовательская работа на кафедре выполняется в соответствии с тематическим планом НИР ИГХТУ по заданию Федерального агентства по образованию, по направлению научной деятельности вуза «Гетерогенные и гетерогенно-каталитические процессы на основе дисперсных металлооксидных систем» по теме «Развитие теоретических основ механохимического метода приготовления катализаторов и сорбентов».

А.П.Ильин, Н.Е.Гордина, Н.Н. Смирнов, А.А.Ильин, Ю.М. Комаров

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Синтез и исследование наноразмерных каталитических и сорбционных систем привлекают большое внимание в последние годы. Прежде всего это связано с их аномальными свойствами и возможностью использования в новых направлениях.

Механохимический синтез – это эффективный способ получения нанокомпозиций. Механохимические композиции позволяют стабилизировать чрезвычайно большую поверхность активных составляющих, которые трудно получить и сохранить другими методами. Это реальный способ создания материалов с новыми свойствами.

В гетерогенных системах на размерные эффекты влияет химическая природа компонентов, морфология частиц, их пространственное распределение и поверхностное взаимодействие. Из-за этого методы для производства наноразмерных гетерогенных систем могут играть важную роль в свойствах получающихся нанопродуктов. Несмотря на множество методов производства нанокомпозиций, учет всех этих факторов усложняет технологию. Механохимический подход к синтезу нанокомпозиций, вероятно, будет самым многообещающим, потому как это позволяет получать нанокомпозиции с различными классами составов: металлы, оксиды, соли, органические соединения в различных комбинациях.

Анализ литературных данных показал, что в течение последних 25-30 лет механохимический подход к синтезу веществ был успешно применен к различным классам химических составов: металлы и твердые растворы, оксиды и сложные оксиды, неорганические и органические соединения и т.д. Можно заключить, что механохимический синтез - многообещающий метод получения не только наноразмерного состояния, но также и неравновесных фаз. С учетом технологических проблем традиционных методов получения катализаторов и сорбентов

(многостадийность, продолжительность, высокая температура синтеза), и экологически опасных факторов производства, которые обычно сопровождаются большим количеством сточных вод и выбросов; механохимический синтез может быть хорошей альтернативой – как сухой, экологически безопасный метод.

Синтез ферритов кальция и меди

В агрегатах производства аммиака на стадии среднетемпературной конверсии оксида углерода водяным паром применяют железохромовые катализаторы, состав и технология которых существенно не изменялись в течение многих лет. Известно, что использование различных методов синтеза в неравновесных условиях таких, как плазмохимический, механохимический, криохимический не только позволяют получать высокодисперсные системы, но и увеличить их активность и механическую прочность. Кроме того, недостатками существующих методов приготовления является присутствие значительного количества серы, использование в качестве одного из компонентов токсичного хромового ангидрида, а также недостаточно высокие физико-химические характеристики получаемых контактов. В настоящее время имеется большое количество литературных данных по ферритам со структурой перовскита и шпинели, которые интенсивно исследуются благодаря уникальности их физических и химических свойств. К соединениям этого типа относится и феррит кальция, который находит применение в качестве катализатора окисления. Можно ожидать, что такие структуры, стабилизированные ионами кальция, будут обладать высокой активностью и термостойкостью в реакции конверсии оксида углерода водяным паром.

Экспериментально установлено, что средний размер частиц α-Fe_2O_3 составляет 8-10 мкм. Исследование образцов методом рентгеноструктурного анализа показало, что в процессе механической активации (МА) при неизменном фазовом составе объекта (α-Fe_2O_3) происходит лишь небольшое уменьшение областей когерентного рассеяния (ОКР) и увеличение величины микродеформаций (рис. 1). Так, исходный оксид железа имеет следующие характеристики: $D_{окр}$=26 нм, величина микродеформаций ε=0,28 %.

В результате механической активации в вибрационной мельнице в течение 60 минут размер частиц ($D_{окр}$) снизился до 23 нм, а величина микродеформаций возросла до 0,37%. Обработка в планетарной мельнице в течение 15 минут вызывает более значительные изменения структуры гематита: $D_{окр}$ составляет 21 нм, величина микродеформаций 0,52% (рис. 1).

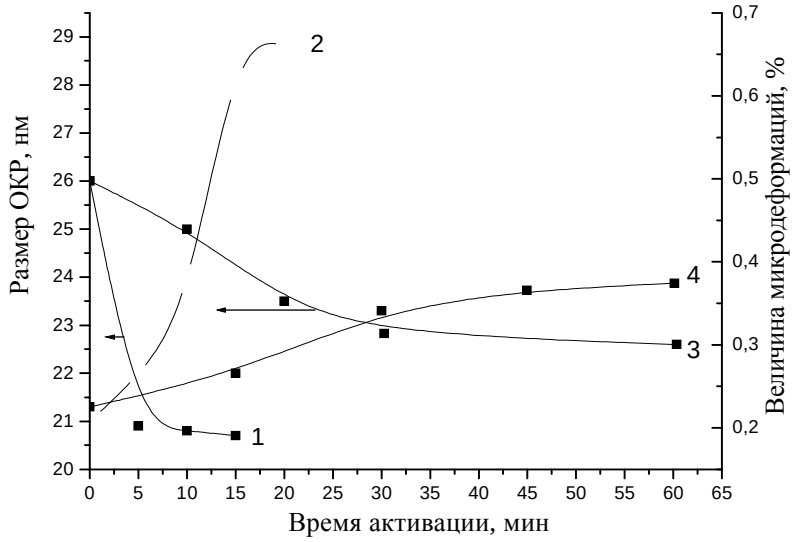


Рис. 1. Изменение параметров тонкой кристаллической структуры оксида железа при механоактивации, полученного по нитратной технологии. 1, 2 – активация в планетарной мельнице; 3,4 – активация в вибрационной мельнице.

Для выявления характера деформационного процесса в α-Fe_2O_3 при механической активации были выполнены рентгеновские исследования методом малоуглового рассеяния. Показано, что для всех образцов с различной продолжительностью МА были зафиксированы области интенсивного поглощения, отличающиеся характерными размерами. Так, для исходного оксида железа размер области находится в пределах 7-13 нм, для α-Fe_2O_3, подвергнутого 5-минутной активации в вибромельнице, 4-8 нм, 15-минутной –5-7 нм (рис. 2).

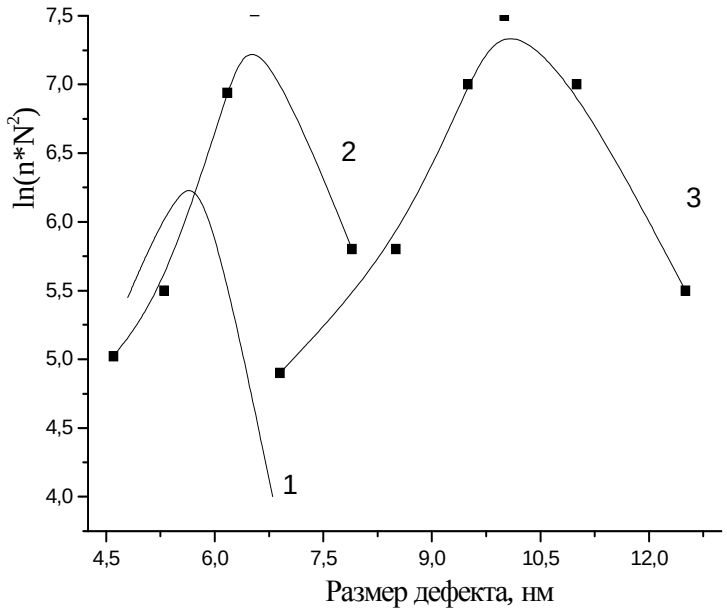


Рис. 2. Зависимость протяжённости дефектов и их количества от времени механоактивации оксида железа, полученного по нитратной технологии Время механической активации:
1 – 15 минут;
2 – 5 минут;
3 – исходный оксид железа

Следовательно, с увеличением времени механической активации уменьшается количество и величина протяжённых дефектов и возрастает количество точечных дефектов, связанных, очевидно, с увеличением числа вакансий в кислородной подрешётке. Кроме того, исследование состава поверхности показало, что содержание железа в поверхностном слое частицы оксида возрастает с ростом времени механической активации. Так, содержание железа после 15 минут активации в планетарной мельнице

возрастает с 69,3 до 75,6%, а в вибрационной мельнице за это же время до 72,4%, что свидетельствует об увеличении соотношения Fe/O в поверхностном слое оксида. Таким образом, механическая обработка создает высокую плотность поверхностных точечных дефектов в виде кислородных вакансий. Показано, что механическая активация оксида железа в вибрационной мельнице вызывает увеличение, как активности, так и селективности гематита. Установлено, что, механическая активация α-Fe_2O_3 позволяет снизить выход побочных продуктов и уменьшить содержание примесей в конденсате с 25,19 до 9,85 мг/л. Обнаружено, что каталитическая активность CuO в начальный период активации (5–15 мин.) увеличивается, а затем начинает уменьшаться. Так в результате 5 минут МА в планетарной мельнице степень превращения монооксида углерода возрастает с 60 до 82%. В данном случае процесс МА осуществлялся в планетарной мельнице с покрытым медью барабаном и медными шарами. При использовании стали в качестве материала рабочих органов мельницы наблюдается более резкое снижение величины активности оксида меди при длительном измельчении (15 мин) до 39%, что вызвано накоплением в системе металлического железа и протеканием окислительно-восстановительных процессов. Полученные результаты свидетельствуют о наличии единого для всех материалов механизма измельчения, включающего две стадии: диспергирование и механическая активация. В начальный период как в вибрационной, так и в планетарной мельницах происходит преимущественно разрушение кристаллов на микроблоки, на втором – наблюдается накопление микродеформаций, вызываемое в основном процессами образования точечных дефектов, что обусловлено увеличением числа вакансий в кислородной подрешетке. Основными каналами релаксации подведенной энергии при МА является образование точечных дефектов, а также карбонизация и гидратация поверхностных слоев оксидов. Установлено, что в процессе МА в продукте происходит накопление материала рабочих органов мельницы. Содержание металлического железа в продукте возрастает по мере увеличения твердости обрабатываемого материала.

В результате исследования возможности проведения механохимического синтеза (МХС) оксидов железа и меди из порошков металлов установлена физико-химическая сущность процессов при механохимическом окислении порошков металлического железа и меди кислородом и выявлен механизм взаимодействия металла с окислителем. Выявлены параметры кинетики диспергирования металлических порошков железа и меди. Предложена математическая модель процессов окисления металлов на примере окисления железа.

По данным седиментационного анализа порошок металлического железа состоит преимущественно из мелких частиц до 11 мкм, причем доля частиц менее 1 мкм составляет около 1,5%. В результате МА, в течение 15 минут, доля частиц менее 1 мкм возрастает до 3,5 %. При увеличении времени МО превалируют процессы агрегирования, в системе

появляются агрегаты размером более 15 мкм. Показано, что в результате механической активации в вибромельнице порошка металлического железа в присутствии избытка кислорода при пропускании газовой смеси с содержанием 30 – 100% кислорода в течение 90 минут образуется аморфный оксид железа Fe_3O_4. Снижение концентрации кислорода в смеси до 50% вызывает снижение скорости процесса окисления. Так время полного окисления составляет около 140 минут. В процессе МХС , вследствие трения и удара мелющих тел о стенки реактора, наблюдается увеличение температуры процесса до 45 – 50°С (рис. 3).

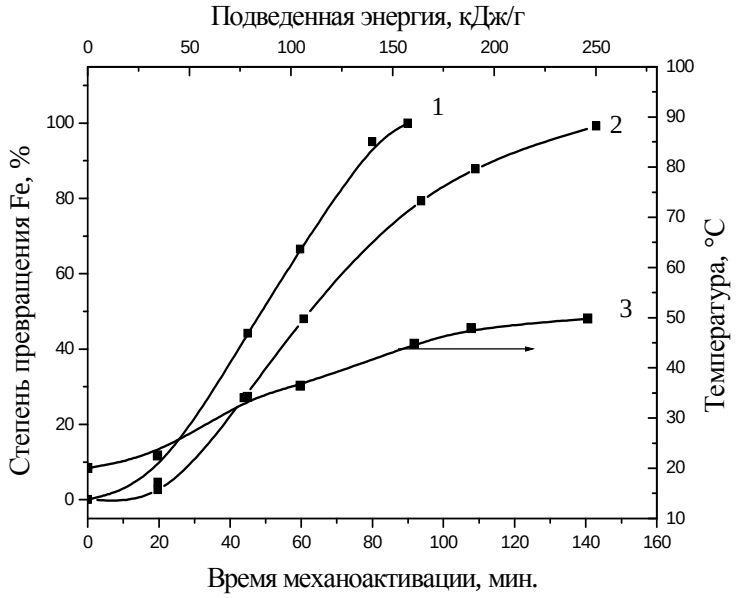


Рис. 3. Зависимость степени превращения порошка металлического железа от времени МА. Состав газа:
1 – 100% O_2;
2 – 50% O_2, 50% N_2;
3– изменение температуры в реакторе.

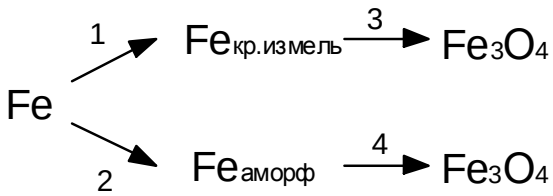
По данным седиментационного анализа порошок металлической меди состоит преимущественно из крупных частиц размером более 10 мкм (96%). В результате механической активации в течение 15 минут доля частиц, менее 10 мкм, возросла до 72%. При увеличении времени механообработки превалируют процессы агрегирования. Для получения оксида меди в процессе МА в вибрационной мельнице необходимо использовать пароаммиачнокислородную смесь.

Показано, что процесс окисления порошка металлической меди завершается в течение 45 минут МА. При этом исчезают характерные рефлексы фазы металлической меди. При этом образуется, по данным РФА, оксид меди CuO. Суммарные реакции могут быть записаны следующим образом:

$Cu + 4\ NH_3 + H_2O + ½\ O_2 \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2$

$[Cu(NH_3)_4](OH)_2 \rightarrow CuO + NH_3 + H_2O$

При окислении порошка металлического железа протекают два параллельных процесса аморфизации и измельчения железа. Поэтому процесс окисления протекает по двум маршрутам путем окисления как аморфной, так и кристаллической фаз:



Результаты расчетов показывают, что частицы размером менее 2 мкм окисляются полностью в течение 36 мин. МА, в то время как частицы фракции 10 мкм окисляются только на 44%.

Поскольку скорость зародышеобразования влияет на размеры формирующихся кристаллов, поэтому в работе исследовано влияние МА на процессы зародышеобразования. Показано, что количество зародышей уменьшается с ростом размера частиц. Полученные данные свидетельствуют о снижении скорости роста зародышей и уменьшению числа зародышей при МА поскольку протекает реакция и центры зародышеобразования подвергаются окислению (рис. 4).

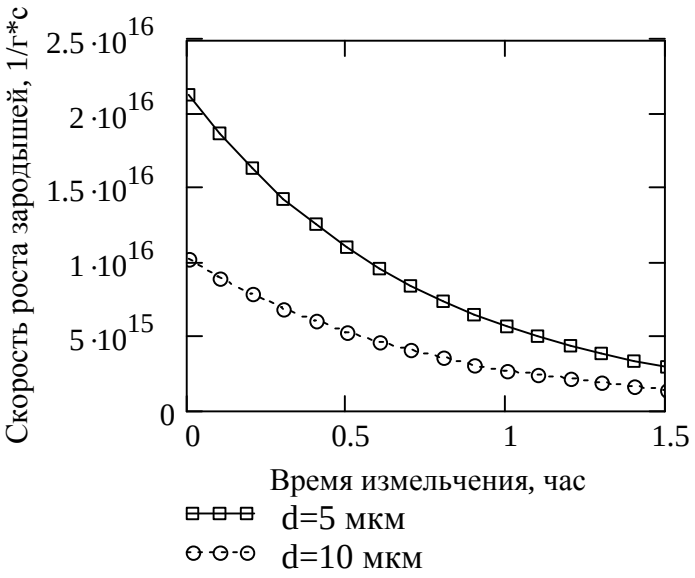


Рис. 4.. Зависимость скорости роста зародышей от времени МА.
d – размер частиц

Таким образом, процесс взаимодействия металлического порошка с кислородом состоит из следующих стадий:

1. Измельчение порошка металлического железа. Скорость изменения удельной поверхности может быть описана следующей формулой:

$$\frac{dS}{dt} = S_m \cdot k \cdot \left(\exp^{-k \cdot t}\right),$$

где S_m – максимально достижимая удельная поверхность м^2/г ; k-константа измельчения; t-время работы аппарата, мин;

2. Образование аморфной фазы, сопровождающееся накоплением дефектов.

$$\frac{dN}{dt} = K_Д N^2,$$

где N – количество дефектов; $K_Д$ - константа скорости накопления дефектов.

3. Зародышеобразование на поверхности частицы. Причем скорость зародышеобразования увеличивается с уменьшением размера частиц. Скорость роста зародышей в зависимости от времени МА может быть рассчитана по следующей формуле:

$$V(z,t) = N_0(z) \cdot k_N \cdot \exp(-k_N \cdot t)$$

где $N_0(z)$ – функция числа частиц от их размера; k_N – константа зародышеобразования $k_N=3{,}68 \cdot 10^{-4}$ c^{-1} ;

4. Химическая реакция. Поскольку запасание энергии происходит по двум каналам, то и взаимодействие происходит по двум маршрутам: окисление аморфной фазы и свежеобразованной поверхности с кислородом.

$$\alpha_{сум}(t,z,T) = \int_{z_{\min}}^{z_{\max}} F(z) \cdot \alpha(t,z,T) dz$$

где $F(z)$ – функция распределения частиц по радиусу; $\alpha(t, z, T)$ – функция степени превращения отдельных фракций от времени, текущего диаметра частиц и температуры.

Рассмотрев механохимический синтез ферритов кальция и меди, и установили их высокую каталитическую активность и селективность в реакции конверсии оксида углерода водяным паром. Выполненные исследования показали возможность механохимического синтеза ферритов меди и кальция с использованием аппаратов средней энергонапряженности (вибрационная мельница). При МА безводных оксидов железа и кальция, взятых в соотношении 2–1.5:1, синтезируется аморфный анионно-модифицированный феррит кальция, при термолизе которого при температуре более 700°С образуется фаза браунмиллерита. Механохимическая активация безводных оксидов железа и меди, при мольном соотношении ингредиентов 1:1, позволяет получить аморфное гидрокарбонатное соединение, которое при термической обработке (400–600°С) образует смешанную шпинель $CuFe_2O_4$ со степенью обращенности около 75%. Совершенствование кристаллической структуры шпинели при термической обработке в области температур 400–900°С за счет процессов спекания, удаления анионов, увеличения размеров кристаллов приводит к снижению степени превращения монооксида углерода. Показано, что феррит кальция проявляет высокую каталитическую активность в области температур 320 – 360°С. При этом степень превращения СО составляет 80-88% (рис. 5). Феррит меди наиболее активен в более низкотемпературной области 280–320°С, где степень превращения СО находится в пределах 81–95% (рис. 6). Наряду с активностью катализаторов, большое значение имеет и их селективность. Дело в том, что паровой конденсат из производства аммиака должен повторно использоваться в производстве. Для этого содержание органических примесей не должно превышать 15 мг/л.

Получены данные по селективности ферритов кальция и меди в реакции конверсии СО. Показано, что побочными продуктами в реакции конверсии оксида углерода являются ацетальдегид, метилацетат, метанол,

этанол, пропанол, бутанол.

Установлена более высокая селективность феррита кальция по сравнению с ферритом меди. Получены данные о термической устойчивости ферритов кальция и меди в реакции конверсии оксида углерода водяным паром, которая составляет 97,4 – 93,4%. Катализаторы, полученные на основе ферритов кальция и меди обладают более высокой каталитической активностью (91 – 92%) по сравнению с железохромовыми катализаторами, полученными различными способами (73 – 84%) (табл. 1) и не уступают лучшим зарубежным образцам.

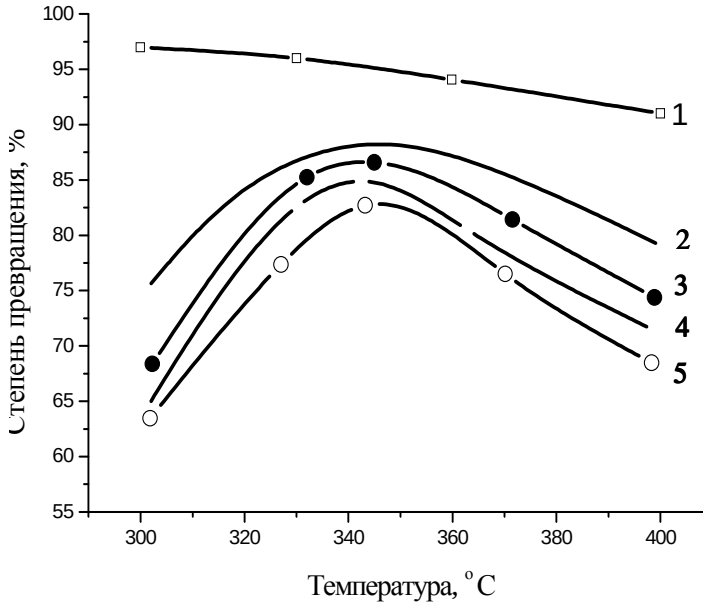


Рис. 5. Влияние температуры прокаливания на каталитическую активность феррита кальция.
Температура прокаливания:
2 – 450^{0}С;
3 – 700^{0}С;
4 – 800^{0}С;
5 – 900^{0}С;
1–равновесная степень превращения;

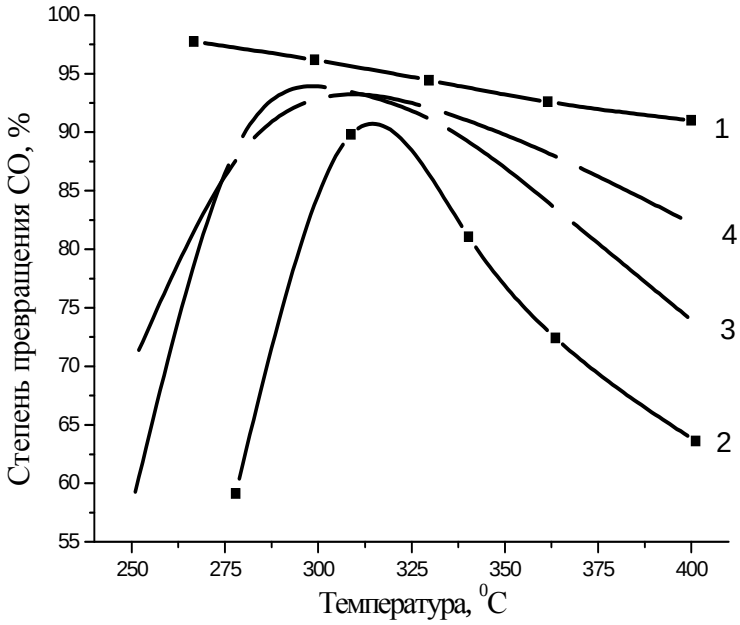


Рис. 6. Влияние механической активации и температуры на каталитическую активность феррита меди.
Условия синтеза:
Температура прокаливания 450°С;
Время активации:
2–15 мин;
3–30 мин;
4–45 мин.
1–равновесная степень превращения;

Следует отметить, что предлагаемые катализаторы отличает высокая селективность. Так, суммарное содержание примесей в конденсате на образцах, состоящих из ферритов кальция и меди составляет 4,68 – 4,71 мг/л, что значительно меньше, чем на железохромовых катализаторах,

полученных как по промышленной технологии, так и с использование МА. Количество побочных продуктов в конденсате при использовании традиционных железохромовых катализаторов составляет 8,66 – 12,6 мг/л (табл. 2).

Таким образом, в данной работе установлены закономерности механической активации оксидов железа и меди в вибрационной мельнице. Показано, что процесс сопровождается химическими реакциями взаимодействия поверхности обрабатываемых материалов с парами воды и углекислым газом. Обнаружено наличие единого механизма протекания процесса, включающего две стадии: диспергирования и механической активации, сопровождающейся вторичным агрегированием.

Таблица 1

Каталитическая активность железосодержащих катализаторов в реакции конверсии оксида углерода

№	Состав, способ получения,	Степень превращения CO, % при температуре, °C				
		280	300	330	360	400
	Равновесная степень превращения	98,1	97,6	95,3	93,04	90,6
1	$Ca_2Fe_2O_5$ – 90%, $CuFe_2O_4$ – 10% (МА из безводных оксидов)	90,4	92,2	92,1	90,1	87,8
2	$Ca_2Fe_2O_5$ – 90%, $CuFe_2O_4$ – 10% (МА с исп. порошков металлов)	89,0	91,6	92,4	90,5	87,4
3	Fe_2O_3 – 93%, Cr_2O_3 – 7% (по пром. технолонии)	-	43	68,9	70,7	66,4
4	Fe_2O_3 – 89%, Cr_2O_3 – 9%, CuO – 2%; (по пром. технологии с исп. МА)	-	53,8	84,7	84,8	74,8

Таблица 2

Выход побочных продуктов на железосодержащих катализаторах при T=360°C

№	Катализатор	Содержание в конденсате, мг/л						∑, мг/л
		Ацетальдегид	Метилацетат	метанол	этанол	Пропанол	бутанол	
1	$Ca_2Fe_2O_5$ - 90%, $CuFe_2O_4$ - 10% (МА из безводных оксидов)	0,2	2,9	1,4	-	-	0,08	4,68
2	$Ca_2Fe_2O_5$ - 90,0% $CuFe_2O_4$ - 10,0% (МА с исп. метал. порошков)	0,18	2,97	1,2	0,22	-	0,14	4,71
3	Fe_2O_3 – 93%, Cr_2O_3 – 7% (по пром. технологии)	0,25	2,03	0,4	8,4	0,88	0,1	12,6
4	Fe_2O_3 – 89%, Cr_2O_3 – 9%, CuO – 2%; (по пром. технологии с исп. МА)	0,32	1,94	1,5	4,6	0,1	0,2	8,66

На первой стадии происходит разрушение кристаллов на микроблоки, на второй – накопление микродеформаций, обусловленное образованием вакансий в анионной подрешетке. Впервые предложено проведение синтеза оксидов железа и меди в контролируемой газовой среде путем механохимической обработки металлических порошков реакционной паро-кислородной и аммиачно-кислородной смесью. Показана возможность механохимического синтеза ферритов кальция и меди в вибрационной мельнице. Выявлено влияние механической активации на термолиз и каталитические свойства продуктов. Обнаружена высокая каталитическая активность ферритов кальция и меди в реакции конверсии оксида углерода водяным паром. Получены данные по селективности ферритов и установлен качественный и количественный состав побочных продуктов.

На основании проведенных исследований выработаны рекомендации по оптимизации предварительной подготовки сырья и приготовлению катализатора, включающие: продолжительность активации, состав газовой фазы, состав катализатора, температуру прокаливания и условия формования в гранулы.

Синтез Al – Zn – Cu катализаторов

На сегодняшний день одной из актуальных задач является изучение нетрадиционных методов синтеза медь-цинк-алюминиевых катализаторов на основе принципов механохимии в активных газовых средах, что не только расширяет существующие представления о протекании процессов, инициируемых механическим воздействием, но и позволит разработать физико-химические основы для реализации технологии механохимического синтеза (МХС) медь-цинк-алюминиевых катализаторов.

Для обнаружения закономерностей процессов, проходящих при МХА индивидуальных соединений – металлических порошков меди и цинка и их оксидов на уровне первичных частиц и агрегатов, использовались данные рентгеноструктурного анализа, а так же данные о распределении частиц по радиусу. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что в процессе механической активации происходит незначительное уменьшение областей когерентного рассеяния и возрастание величины микродеформаций. Так для металлической меди размер частиц снижается до 75 нм, а величина микродеформаций возрастает до 0,7%. Данные о распределении частиц по радиусу свидетельствуют, что при активации в мельницах с различной энергонапряженностью для металлов характерно уменьшение размеров исходных частиц в среднем со 150 до 25 мкм. При увеличении времени активации в вибромельнице более 15 мин (подведенная энергия 0,03 кДж/г) начинается процесс агрегирования. При дальнейшей механоактивации, вследствие пластичности металлов, образуются агрегаты, размер которых по сравнению с размером исходных частиц увеличивается в несколько сотен раз. Для оксидов меди и цинка характерно образование

агрегатов, размер которых увеличивается по сравнению с первоначальными частицами более чем в 10 раз с 25 до 250 мкм на конечной стадии механической активации. На рис. 7 на примере оксида меди приведены различные стадии МХА: измельчение и вторичное агрегирование.

При обработке образцов в планетарной мельнице процесс агрегирования начинается после 5 мин активации (подведенная энергия 2,7 кДж/г). Таким образом, процессы, проходящие при МХА, можно разбить на следующие этапы: образование деформаций, разрушение, аморфизация и вторичное агрегирование.

Выбор конкретного активирующего устройства для механохимической обработки обусловлен в основном технологическими соображениями, а также параметрами энергетической эффективности различных типов мельниц. Наиболее полным представляется комплексный подход к рассмотрению процессов измельчения и механической активации, учитывающий оба метода. Энергетическую эффективность мельниц рассчитывали как отношение запасенной энергии ко всей энергии, потребляемой системой.

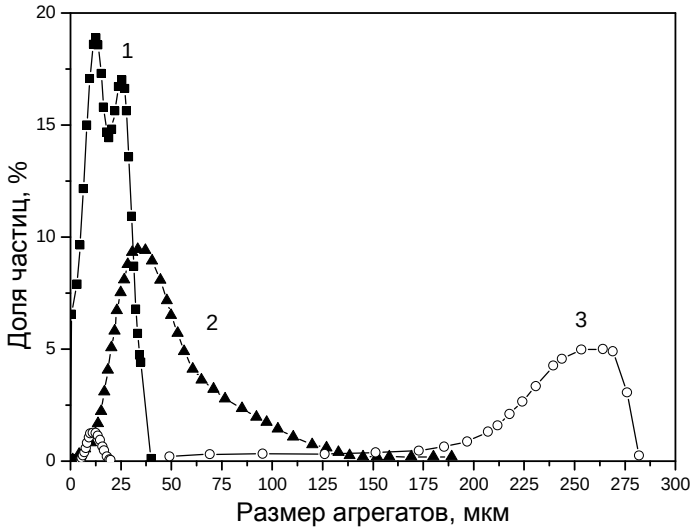


Рис 7. Распределение частиц по радиусу для порошка оксида меди. Время активации: 1- без активации, 2- 5 мин, 3- 15 мин.

Как показывают полученные данные, при механической активации оксидов и металлов в мельницах различного типа значение энергетической эффективности проходит через максимум (рис. 8).

В процессе МХА на начальных стадиях обработки увеличение энергетической эффективности обусловливается увеличением поверхности частиц, ростом дефектности кристаллов, химическими процессами. Достигнув определенного критического значения, параметры материала при дальнейшей обработке не изменяются, в то время как подвод энергии продолжается.

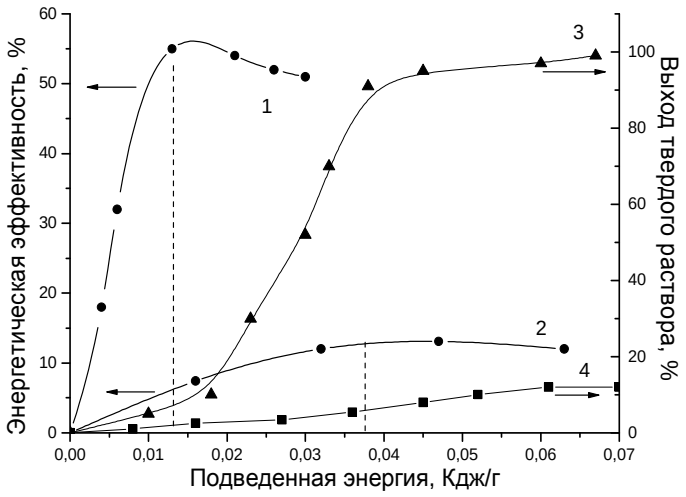


Рис 8. Зависимость энергетической эффективности (1,2) и выхода продукта (3,4) от количества подведенной энергии и условий МХА, 1,3 – МХА в вибромельнице в контролируемой газовой среде, 2,4 – МХА в вибромельнице в не контролируемой газовой среде.

При этом значение энергетической эффективности проходит через максимум, а затем начинает снижаться. Следовательно, оптимальным временем активации следует считать время, при котором значение энергетической эффективности достигает максимума и дальнейшая обработка в мельнице не приводит к изменению параметров структуры активируемого материала (рис. 8 зависимости 1,2).Помимо энергетической эффективности важную роль играет технологическая эффективность. Технологическая эффективность характеризуется стабильностью, активностью, селективностью и др. технологическими показателями, которые зависят от структуры и качества твердого раствора. Для механохимического синтеза катализаторов технологическую эффективность можно оценить как отношение выхода продукта к подведенной в ходе механической активации энергии. Данные представленные на рис. 2 (зависимости 3,4) свидетельствуют, что выход продукта максимален при подведенной энергии, равной 0,04 – 0,07 кДж/г. При этом отсутствие химического взаимодействия снижает технологическую эффективность.

На следующем этапе с целью увеличения степени взаимодействия компонентов и повышения технологической эффективности, использовались газовые смеси с различным составом. При этом использование активной газовой среды позволяет повысить технологическую эффективность процесса МХС катализатора при одинаковой подводимой энергии. Это достигается за счет основного канала релаксации подводимой энергии– химического взаимодействия компонентов.

Металлические медь, цинк и их оксиды способны реагировать с газовой фазой при наличии в ней кислорода и аммиака из-за большой склонности к комплексообразованию.

Изучение влияния состава газовой смеси на выход продуктов показало, что наибольшая степень превращения твердых компонентов наблюдается при соотношении CO_2: NH_3 в газовой смеси равном 1:1,5, при этом образуется смесь аммиакатов и гидроксокарбонатов металлов (рис 9).

В ходе процесса МХА протекает конденсация водяного пара. Образовавшаяся на поверхности твердой фазы тонкая пленка воды способна поглощать из газовой фазы аммиак и углекислоту.

Реакция взаимодействия протекает на поверхности металлов в конденсационной пленке и состоит из стадий окисления, карбонизации, кристаллизации образующихся соединений и образования углекислого аммиаката меди.

Суммарная реакция образования углекислого аммиаката меди может быть записана следующим образом:

$Cu + CO_2 + 2NH_3 + 0.5O_2 \rightarrow Cu(NH_3)_2CO_{3\ тв.}$

При обработке паром происходит гидролиз аммиаката меди и образование малахита:

$2Cu(NH_3)_2CO_{3\ тв.} + H_2O \rightarrow CuCO_3 \cdot Cu(OH)_{2\ тв.} + CO_2 + 4NH_3$

Совокупность химических реакций при взаимодействии металлического цинка с газовой фазой протекает аналогично процессу взаимодействия металлической меди, и приводит к образованию гидроцинкита $[Zn_5(CO_3)_2(OH)_6]$.

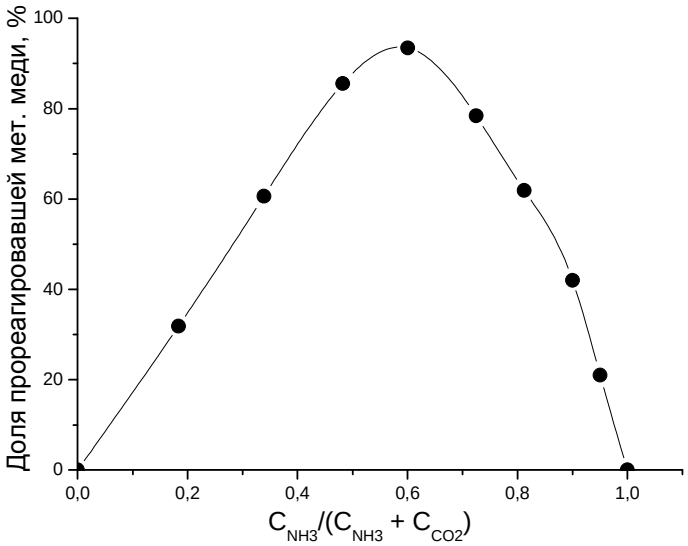


Рис 9. Влияние соотношения компонентов газовой смеси $C_{NH3}/(C_{NH3}+C_{CO2})$ на выход продукта на примере мет. меди Время проведения процесса 40 мин, Температура 100 ° С.

Для описания данных процессов использованы следующие математические уравнения:

Скорость окисления: $W_1 = k_1 \cdot S_{Me} \cdot [O_2]$

где k_1 – константа скорости, S_{Me} – поверхность металла, $[O_2]$ – концентрация кислорода

Скорость растворения: $W_2 = k_2 \cdot S_{MeO} \cdot [NH_3] \cdot [CO_2]^n$

где k_2- константа скорости, S_{MeO} – окисленная поверхность,

$[NH_3]$,$[CO_2]$- концентрации.

Скорость кристаллизации образовавшейся соли из пленки воды на поверхности: $W_3 = k_3 \cdot \left(C - C^*\right)^m$

где k_3 - константа скорости, С – концентрация кристаллизующегося компонента в растворе; C^* - его растворимость.

Установлено, что процесс взаимодействия порошка металлических меди и цинка с газовой фазой завершается в течение 40-45 минут механохимической обработки. Как показывают данные РФА в течение обработки исчезают характерные рефлексы фаз металлов, и образуются аммиачные и гидроксокарбонатные соли меди и цинка.

Анализ литературных данных указывает на два возможных варианта получения медь - цинк - алюминиевого катализатора методом МХС: непосредственно из оксидов металлов механохимическим сплавлением компонентов или через промежуточные соединения меди и цинка при смешении на стадии МХС с оксидом алюминия с образованием твердого раствора при последующей термообработке синтезированных двойных гидроксокарбонатных солей меди и цинка. Второй способ энергетически является более выгодным, так же при этом образуется большее количество однородного и стабильного твердого раствора. Как установлено, химический состав реакционной среды влияет на состав получаемых солей, который в свою очередь влияет на структуру твердого раствора. Каталитическая активность зависит от структуры и количества оксидного твердого раствора. Более активны катализаторы, полученные нами из солей со структурой аурихальцита $[(CuZn)_5(CO_3)_2(OH)_6]$.

Под действием механохимической активации металлов в условиях газовой среды образуются аммиакаты меди и цинка, которые впоследствии на следующей стадии обработки водяным паром образуют двойную гидроксокарбонатную соль меди и цинка со структурой аурихальцита:

$10Cu(NH_3)_2CO_{3\,тв.} + 10Zn(NH_3)CO_{3\,тв.} + 6H_2O \rightarrow 2(CuZn)_5(CO_3)_2(OH)_{6\,тв.} + 30NH_3 + 16CO_2 + 5O_2$

Было установлено, что оптимальное соотношение CO_2:NH_3:O_2:H_2O, с точки зрения получения карбонатов, является 1:0,22:0,12:0,13. При этом соотношении происходит преимущественно образование гидроксокарбонатов меди и цинка. Повышение концентрации аммиака приводит к образованию аммиакатов и аммиачных комплексов и их разрушению до оксидов, что негативно влияет на конечный продукт.

Закономерности синтеза солей меди и цинка исследованы при проведении реакции с газовой фазой в условиях МХА. В процессе приготовления могут образовываться соли меди и цинка с различным соотношением компонентов. Выход продукта зависит от энергонапряженности мельницы, условий синтеза и состава газовой фазы (рис.10).

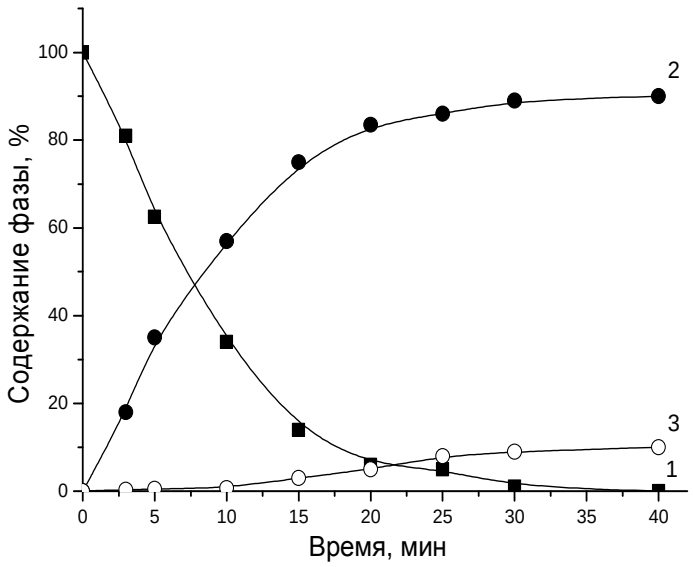


Рис 10. Изменение фазового состава системы от времени МХС в вибромельнице в газовой фазе. 1 – содержание фаз Cu, Zn мет.,
2 – содержание фазы аурихальцита ($(CuZn)_5(CO_3)_2(OH)_6$)
3 – содержание фаз индивидуальных гидроксо- карбонатов и аммиакатов. Условия: T= 100°C, состав CO_2:NH_3:O_2:H_2O 1:0,22:0,12:0,13,

Фазовый состав полученных катализаторов представлен фазами оксидного твердого раствора и фазами индивидуальных оксидов. Для расшифровки структуры твердого раствора с помощью программных средств были построены модели рентгенограмм твердых растворов различного типа на основе решеток оксидов цинка и меди. При анализе с помощью ММЭ рентгенограмм, полученных в ходе экспериментов, образцов и сравнении их с модельными рентгенограммами, выявлено, что в составе образующихся катализаторов основную часть составляет раствор на основе решетки оксида цинка с внедренными в нее кластерами оксида меди. Так же обнаружено присутствие небольшого количества твердого раствора на основе решетки оксида меди.

В таблице 3 приведены данные о влиянии компонентов газовой фазы на концентрацию твердого раствора в катализаторе. Как показывают представленные данные, соотношение компонентов газовой фазы оказывает существенное влияние на конечный продукт. Выбор соотношения позволяет оптимизировать состав получаемых катализаторов и тем самым обеспечить улучшение их эксплуатационных показателей. Данные о концентрации твердого раствора получены при изучении теплового эффекта синтезированных оксидных композиций калориметрическим методом.

Таблица 3

Влияние условий синтеза на содержание твердого раствора

Содержание фазы твердого раствора в катализаторе, %	Соотношение компонентов газовой фазы при МХС - CO_2:NH_3:O_2:H_2O (мольные соотношения)		
	1:0,22:0,12:0,13	1:0,51:0,35:0,18	1:1,1:0,26:0,24
$xCuO \cdot yZnO \cdot zAl_2O_3$	63	27	15

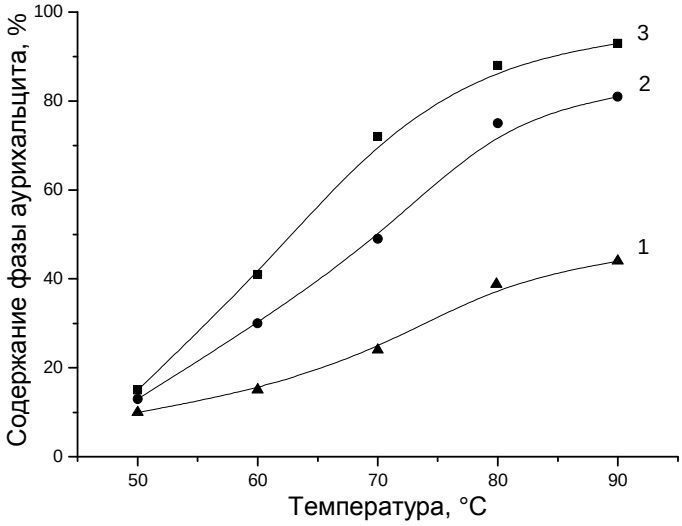


Рис 11. Зависимость выхода аурихальцита ($(CuZn)_5(CO_3)_2(OH)_6$) от температуры процесса и соотношения компонентов газовой фазы при МХС в вибромельнице: CO_2:NH_3:O_2:H_2O
1–1:1,1:0,26:0,24
2–1:0,51:0,35:0,18
3–1:0,22:0,12:0,13

Исследования синтеза аурихальцита при взаимодействии металлов и оксидов с газовыми смесями показали, что одним из основных факторов, влияющих на выход продукта, является температура процесса.

На рисунке 11 представлены данные о степени превращения меди и цинка в указанных условиях при различных температурах проведения процесса. Анализ полученной зависимости показывает, что с увеличением температуры выход возрастает. Данный факт можно объяснить термической нестабильностью промежуточных соединений, содержащих аммиак, которые при повышении температуры разлагаются с образованием гидроксокарбонатов. Таким образом, наблюдается протекание реакции синтеза гидроксокарбонатов, причем, указанные реакции ускоряются с ростом температуры.

На рис. 12 показано влияние состава предшественников на каталитическую активность образцов.

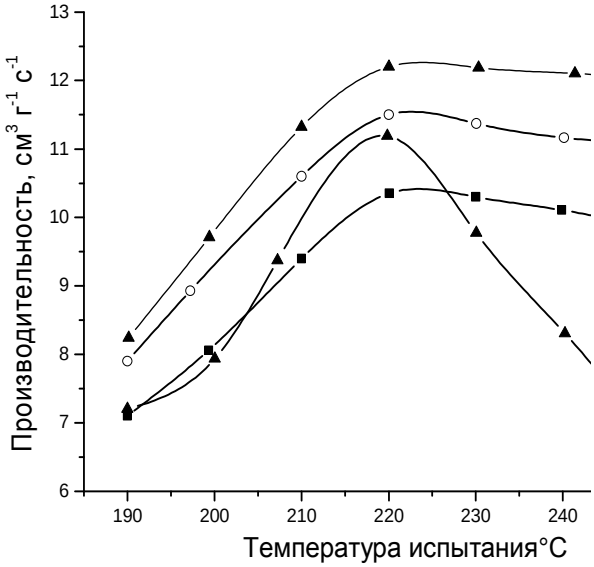


Рис.12. Зависимость производительности образцов катализатора от температуры процесса конверсии. Для катализаторов различного состава
1 – тв. р-р - 63%; CuO - 14%; ZnO - 12%; Al_2O_3 - 11 %
(МХС из мет. порошков в контр. газ. среде) 2 – тв. р-р - 6%; CuO - 40%; ZnO - 41%; Al_2O_3 - 13 % (МХС из оксидов в не контр. газ. среде)
3 - тв. р-р - 42%; CuO - 20%; ZnO - 26%; Al_2O_3 - 12%
(Осаждение из АКР)
4 - тв. р-р - 55%; CuO - 17%; ZnO - 1%; Al_2O_3 – 27% (КСО)

Результаты испытания катализаторов свидетельствуют, что наибольшую активность проявляют катализаторы, полученные из металлической меди и цинка с участием активной газовой среды. Это связано с тем, что при использовании чистых металлов происходит более полное взаимодействие между компонентами, при этом достигается максимальная концентрация твердого раствора в катализаторе и исключается попадание в состав катализатора примесей, содержащихся в оксидах меди и цинка. Катализаторы, синтезированные прямым МХС из оксидов в не контролируемой газовой среде, проявляют пониженную каталитическую активность, которая значительно падает с увеличением температуры, вследствие дезактивации катализатора и разрушения твердого раствора.

Установлено влияние состава газовой смеси на каталитические свойства образцов (рис. 13). Показано, что избыток аммиака в газовой смеси приводит к образованию смесей карбонатов и аммиакатов и частичному разложению промежуточных соединений до оксидов. При этом при дальнейшей обработке образуется смесь индивидуальных оксидов, и концентрация твердого раствора в катализаторе падает. Образцы, полученные с использованием газовой смеси с избытком аммиака, обладают гораздо меньшей производительностью.

Сравнение полученных данных об активности синтезированных нами образцов с активностью катализаторов, полученных другими методами, показывает, что они по данному параметру не уступают промышленным катализаторам и превосходят образцы, приготовленные по традиционной технологии (таблица 4).

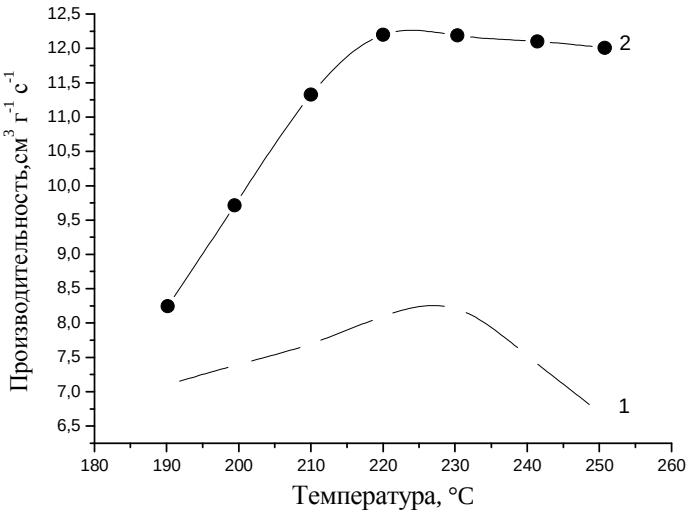


Рис.13. Зависимость производительности образцов катализатора от температуры процесса конверсии при различных мольных соотношениях компонентов газовой фазы
1: CO_2:NH_3:O_2:H_2O – 1:1,1:0,26:0,24
2: CO_2:NH_3:O_2:H_2O – 1:0,22:0,12:0,13

Все катализаторы в процессе эксплуатации теряют свою каталитическую активность. Изучение термостойкости катализаторов показывает, что они обладают высоким коэффициентом термостабильности, достигающим 97% (таблица 5). Следует отметить, что образцы катализаторов обладают высокой механической прочностью при

достаточно большой удельной поверхности. Так средняя прочность гранулы катализатора приготовленного из порошков металлов в активной газовой среде, составляет 35 МПа, при этом удельная поверхность достигает 95 $м^2/г$.

Наряду с активностью катализаторов большое значение имеет и их селективность. Содержание органических примесей в паровом конденсате, не должно превышать 15 мг/л. Хроматографический анализ продуктов реакции конверсии оксида углерода (таблица 5) показывает, что суммарное содержание примесей на полученных нами образцах составляет 8,95 мл/л.

Для расчета давления паров чистого компонента как функции температуры и общего давления использован метод линейного разложения Ли-Кеслера:

$$Pv(T,P,i) := Pc_i \cdot \exp\left(fo(i,T) + w_i \cdot f1(i,T)\right),$$

где i -компонент газовой фазы (0 – NH_3, 1 – H_2O, 2 – CO_2, 3 – O_2), T – температура, $T_c i$- критическая температура компонента; P = 1 атм., $P_c i$ - критическое давление компонента, $f_j(i,T) = a - \frac{b \cdot T_c i}{T} - c \cdot \ln\left(\frac{T}{T_c i}\right) + d \cdot \left(\frac{T}{T_c i}\right)^6$ – вспомогательные функции для расчета фугитивности, w – фактор ацентричности.

Таблица 4. Каталитическая активность образцов, приготовленных различными методами

№	Метод приготовления катализатора и химический состав	Фазовый состав*	Производительность, $см^3 г^{-1} с^{-1}$, при температуре, °С			
			190	220	240	220 после пере-грева 300
1	CuO - 43%; ZnO - 43%; Al_2O_3 - 14 % (МХС из мет. порошков в контр. газ. среде)	тв. р-р - 63%; CuO - 14%; ZnO - 12%; Al_2O_3 - 11 %	8,3	12,2	12,2	11,8
2	CuO - 43%; ZnO - 43%; Al_2O_3 - 14 % (МХС из оксидов в не контр. газ. среде)	тв. р-р - 6%; CuO - 40%; ZnO - 41%; Al_2O_3 - 13 %	7,2	11,1	8,3	2,4
3	CuO - 43%; ZnO - 43%; Al_2O_3 - 14 % (Осаждение из АКР)	тв. р-р - 42%; CuO - 20%; ZnO - 26%; Al_2O_3 - 12%	7,2	10,7	10,7	9,1
4	CuO - 41%; ZnO - 28%; Al_2O_3 – 31%, (К-СО)	тв. р-р - 55%; CuO - 17%; ZnO - 1%; Al_2O_3 – 27%	8,9	11,5	11,5	11,4

* тв. р-р - $xCuO \cdot yZnO \cdot zAl_2O_3$

Решение данной функции позволяет найти степень конденсации.

$$f(\psi)=\sum_{i=0}^{3}\frac{z_i\cdot\left(Kv(T,P,i)\cdot\gamma_i-1\right)}{1+\psi\cdot\left(Kv(T,P,i)\cdot\gamma_i-1\right)}$$

где ψ – степень конденсации, γ – коэффициент активности компонента раствора, Kv - константа фазового равновесия, z –состав исходной смеси.

С использованием данных уравнений выбраны оптимальные условия основных стадий – температура, состав и степень конденсации компонентов газовой смеси. В условиях МХС оптимальное соотношение конденсирующихся компонентов газовой смеси по отношению к активируемым компонентам составляет 10-15%.

Таблица 5

Выход побочных продуктов на медьсодержащих катализаторах при Т= 220 °С

№	Содержание в конденсате, мг/л					∑, мг/л
	Ацеталь-дегид	Ацетон	Мета-нол	Изопропанол	Бутанол	
1	1,6	1,9	0,04	5,41	-	8,95
2	3,08	7,54	0,01	1,2	-	11,83
3	7,45	2,58	0,14	3,42	1,21	14,80
4	5,52	0,48	0,64	4,85	0,28	11,77

На основании проделанной работы были выбраны режимы проведения технологических операций и была разработана функциональная технологическая блок-схема приготовления катализатора (рис. 14), которая состоит из следующих стадий: МХС, при котором происходит взаимодействие порошков металлических меди и цинка с газовой фазой с образованием смеси аммиакатов металлов. При дальнейшей обработке происходит гидролиз аммиакатов с образованием аурихальцита и смешение его с оксидом алюминия, который частично гидратирует и образует гидроксид алюминия. При последующей обработке катионы алюминия внедряются в оксидный твердый раствор меди и цинка, тем самым стабилизируя его структуру.

Не прореагировавшие газообразные компоненты абсорбируются и возвращаются в реакционный объем. Последующими стадиями являются сушка полученного продукта, его таблетирование и прокаливание, сопровождающееся образованием оксидного твердого раствора. Для получения гидроксокарбонатов на стадии приготовления соединений предшественников необходимо присутствие в газовой фазе углекислого газа, кислорода и водяного пара. Аммиак используется как вспомогательный компонент для повышения скорости взаимодействия металлов с газовой фазой. В ходе работы был рассчитан режим работы технологической схемы, стадии абсорбции, регенерации, МХС и выбраны

условия, обеспечивающие минимальные потери газов и высокую экологичность схемы. Были рассчитаны парциальные давления компонентов, фугитивность, степень конденсации, скорость растворения металлов.

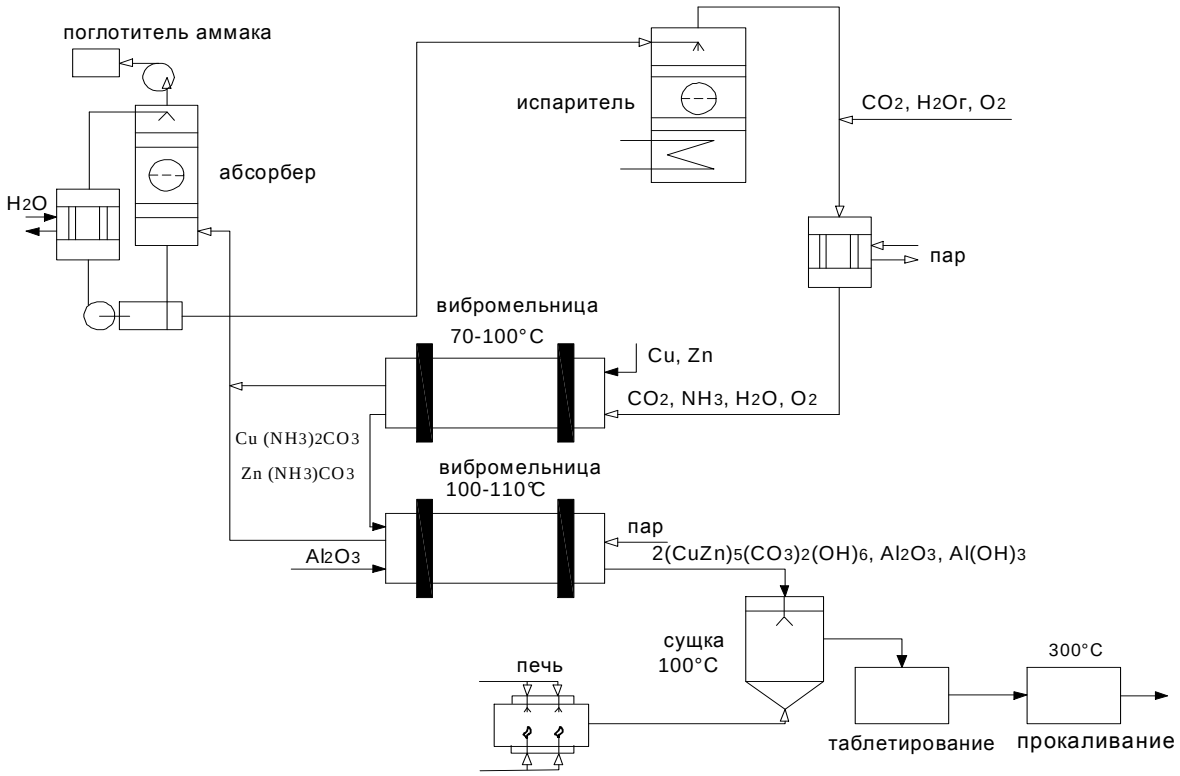


Рис. 14. Функциональная технологическая блок-схема приготовления медьсодержащего катализатора для конверсии монооксида углерода.

Таким образом, в данной работе изучены физико-химические и энергетические аспекты процессов механохимической активации (МХА) металлических меди, цинка в активных газовых средах. Выявлено влияние МХА на характер и степень взаимодействия компонентов. Предложено проводить синтез двойных гидроксокарбонатных солей меди и цинка, являющихся соединениями-предшественниками оксидного твердого раствора, в контролируемой газовой среде путем механохимической обработки металлических меди и цинка в углекислотно – аммиачно – паро – кислородной газовой среде. Показано влияние температуры и соотношения компонентов газовой фазы на состав образующихся продуктов. Предложена методика расчета адсорбционно-химического равновесия в системе газ-жидкость-твердое.

Рассмотрено влияние состава газовой среды и условий проведения МХС на структуру соединений предшественников и структуру твердых растворов. Показана возможность контроля состава образующихся продуктов путем изменения соотношения компонентов газовой фазы и условий синтеза на стадии получения солей предшественников. На основе рентгеновских данных проведена оценка структуры получаемых твердых растворов, входящих в состав катализатора. Установлено, что в

катализаторе присутствует два типа твердых растворов на основе оксидов меди и цинка. Показана связь фазового состава оксидных твердых растворов и их каталитических свойств.

Выработаны рекомендации по оптимизации предварительной подготовки полупродуктов и приготовлению катализатора, включающие: продолжительность активации, выбор энергонапряженности активирующего устройства, состав газовой фазы, состав катализатора. Проведен анализ состава побочных продуктов, выделяющихся в процессе конверсии оксида углерода на катализаторах, приготовленных в различных условиях. Предложен вариант функциональной технологической блок-схемы приготовления.

Получение высокодисперсных угольных сорбентов для комплексной очистки ЭФК

Возрастающая потребность рынка в чистой фосфорной кислоте приводит к поиску новых перспективных технологических решений по ее получению. В основном кислоты чистых марок получают путем очистки экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) различными методами, среди которых можно выделить и сорбционный способ очистки. Однако, из-за высокой химической активности горячей фосфорной кислоты возникает проблема подбора эффективных адсорбентов, стойких к агрессивным средам. Данным требованиям полностью удовлетворяют угли. В работе показано, что применение угольных адсорбентов при очистке ЭФК совместно с отдувкой фтористых соединений из кислоты газовым теплоносителем позволяет увеличить скорость удаления фтористых соединений в газовую фазу и повысить эффективность осаждения соединений Si, Fe, Al, Ca, Mg в твердую. Кроме того, благодаря развитым ионообменным свойствам окисленных углей, они находят широкое практическое использование и для очистки различных жидких и газовых систем, извлечения ценных микроэлементов, дезактивации загрязненных радионуклидами растворов и природных вод и др.

Активные угли, предназначенные для очистки, должны обладать многими свойствами, не обязательными для целей, используемых для адсорбции газов или паров растворителей. Угли должны быть относительно крупнопористыми, они должны обладать небольшой удерживающей способностью при регенерации и возможно большей способностью противостоять истиранию, а также легко смачиваться.

Непременным условием эффективности использования активного угля в том или ином конкретном процессе является соответствие его качества условиям данного процесса. В связи с этим, интересным представляется вопрос о корреляции данных, полученных по регламентируемым техническим условиям и ГОСТам, с данными по сорбции фтора и кремния из растворов ЭФК. А также, учитывая тот факт, что качественные характеристики угольных сорбентов находятся в прямой зависимости от изменения площади их поверхности и структуры, интересно было бы изучить влияние различного рода кислотных центров и

дефектов в структуре адсорбента на его свойства.

В данной работе с целью получения образцов с различной дефектной структурой и свойствами использовались следующие методы: уголь марки БАУ смешивали в соотношении 20:1 с модификатором (сульфатом аммония, карбамидом или карбонатом аммония), смесь измельчалась в вибромельнице в течение 5 – 45 минут, затем прокаливалась в печи в инертной среде (азот) при температуре 450 – 650ºС в течение 1 ч. Измельчение и механическую активацию сырьевых компонентов осуществляли в ролико-кольцевой вибромельнице VM-4 , частота колебаний 930 мин$^{-1}$, энергонапряженность 5,4 кВт/кг.

Полученные образцы подвергались испытаниям различными методами, в их числе: ИК-спектроскопия, элементный анализ, рентгенофазовый анализ, потенциометрическое титрование образцов и др.

Из данных элементного анализа следует, что в ходе процесса модификации угля происходит изменение его качественного и количественного составов. Данный факт обусловлен особенностью структуры угля, а именно тем, что пакеты его слоев содержат по краям углеродные атомы, имеющие ненасыщенные химические связи и именно такое энергетическое состояние позволяет углям поглощать различные гетероатомы (табл. 6).

Таблица 6

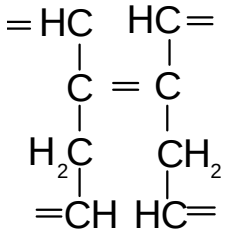
Элементный состав образцов

Образцы	Содержание, %				
	C	H	N	S	O
1.Уголь исходный	87,310	0,291	<0,0001	0,212	3,560
2. Уголь+сульфат аммония	83,795	0,165	<0,0001	0,711	3,943
3. Уголь+карбамид	81,317	0,250	<0,0001	0,122	6,373
4.Уголь+карбонат аммония	83,082	0,274	<0,0001	1,169	5,155

Активный уголь марки БАУ содержит в своем составе 87,31% углерода, 3,49% кислорода и 0,29% водорода. В ходе механохимического активирования происходит изменение его структуры. Так для образцов, подверженных МХА, наблюдается уменьшение содержания углерода, вызванное увеличением процентного содержания азота, серы и кислорода в образцах. Также в процессе активации образцов увеличивается содержание кислорода по сравнению с исходным углем. Так для 2, 3 и 4 возрастает, соответственно, на 13,0%, 82,7% и 47,8%.

ИК-спектр исходного угля имеет ряд характеристических полос поглощения. Так широкая и интенсивная полоса в области 3400 см$^{-1}$ соответствует валентным колебаниям гидроксильной группы (ν O-H), связанной межмолекулярными водородными связями (полоса поглощения колебаний гидроксилов в структуре воды). Полоса слабой интенсивности в

области 2900-3100 см$^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями метиленовой С-Н и метильной CH_3 групп. Полосы в областях 2045 см$^{-1}$, 1220-1235 см$^{-1}$ свидетельствуют о присутствии валентных колебаний ν С=О. При 1360-1600 см$^{-1}$ имеют место ярко выраженные полосы поглощения, которые относятся к колебаниям скелета структурного фрагмента



, имеющего сшивку по углерод-углерод связи.

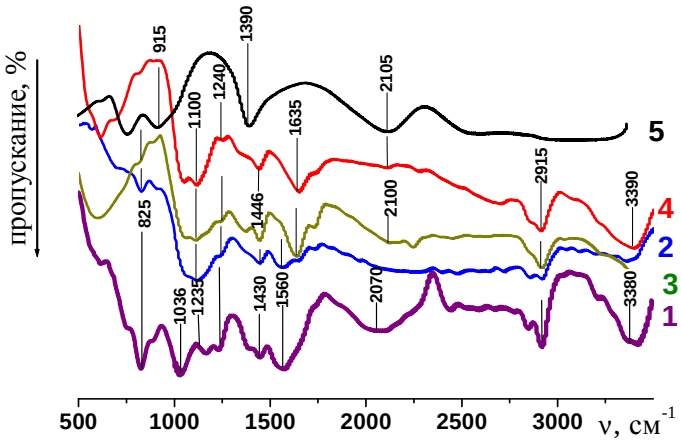


Рис. 15. ИК-спектры образца, полученного при МХА угля с карбамидом. Время МХА, мин: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 15; 4 – 30; 5 – 45.

Колебания в пределах 1030-1036 см$^{-1}$ говорят о присутствии серы в составе угля и соответствуют колебаниям С=S группы, что подтверждается данными элементного анализа, приведенного в табл. 6. Полоса слабой интенсивности в интервале 610-625 см$^{-1}$ обусловливается присутствием связей С-Н, характерных для структуры углеродного скелета.

В ходе модификации углеродного сорбента происходит преобразование его структуры, о чем свидетельствует появление или смещение, а также изменение интенсивности некоторых полос поглощения на ИК-спектрах образцов, подверженных механохимической активации (рис.15-17). В процессе МХА угля с карбамидом в соотношении 20:1 происходит смещение полосы колебания 1036 см$^{-1}$ до 1100 см$^{-1}$ (рис.15). В тоже время появляется интенсивная полоса поглощения 1625 см$^{-1}$, обусловленная увеличением содержания метильной группы С=О. Самые значительные изменения были зафиксированы для образца, подверженного МХА в течение 45 минут. На ИК-спектре этого образца появляется полоса поглощения в области 2105 см$^{-1}$, характерная для колебаний группы типа С-N, и исчезновение полосы в пределах 1540-1640 см$^{-1}$, характерных для азотосодержащих соединений, вызванное, предположительно, разрушением их при нагреве во время МХА. Следует отметить также увеличение интенсивности полос поглощения в области

915-1030 см$^{-1}$ и 1390-1480 см$^{-1}$, характерных для валентных колебаний CH_2O и C-N групп, соответственно. Происходит смещение полосы поглощения с 625 см$^{-1}$ соответствующей колебаниям группы C-H до 610 см$^{-1}$.

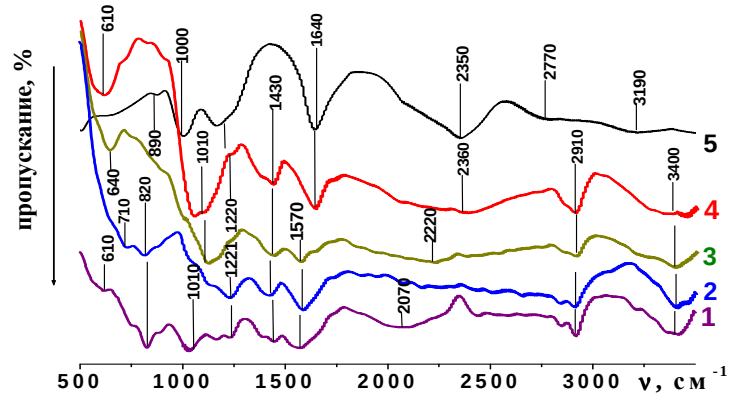


Рис.16. ИК-спектры образца, полученного при МХА с карбонатом аммония
Время МХА, мин: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 15; 4 – 30; 5 – 45.

В ходе модифицирования угля добавкой карбоната аммония растет интенсивность пиков в области 1000-1220 см$^{-1}$ (рис.16), обусловленных увеличением содержания кислородсодержащих соединений типа C-O-R в структуре угля. Происходит смещение полос поглощения при 1570 см$^{-1}$ в область 1640 см$^{-1}$, а также увеличение их интенсивности в зависимости от продолжительности МХА. Увеличивается и одновременно смещается область колебаний группы C-H от 890 см$^{-1}$ до 610-890 см$^{-1}$. Появление полосы поглощения в области 1430-1440 см$^{-1}$ обусловливается внедрением в углеродный скелет группы NO_3^{2-}, аналогичный спектр наблюдается и для образца, модифицированного карбамидом. Однако, следует отметить тот факт, что после активирования в течение 45 минут, эта полоса пропадает, что в свою очередь вызвано разложением нитратных групп. Также происходит увеличение интенсивности пиков в области 1010,2350 см$^{-1}$, характерных для кислородсодержащих группировок.

Модифицирование угля сульфатом аммония приводит к появлению на ИК-спектрах полос слабой интенсивности в области 2045-2280 см$^{-1}$(рис.17), соответствующих колебаниям группировки S-H. Происходит увеличение интенсивности полос поглощения в пределах 1030-1130 см$^{-1}$, что объясняется введением в структуру угля серосодержащих образований типа C-S, SO_4^{2-}.

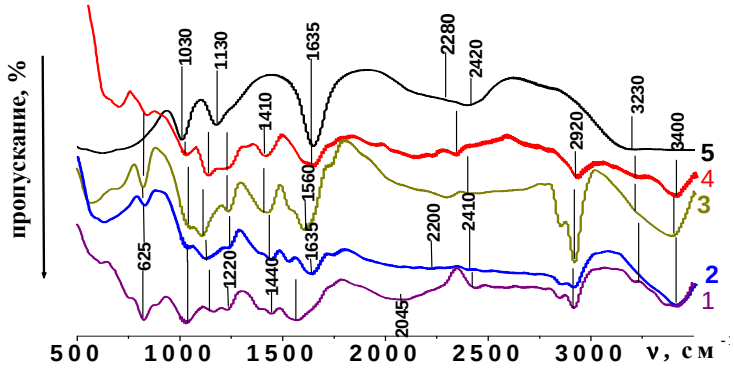


Рис.17. ИК -спектры образца, полученного при МХА с сульфатом аммония
Время МХА, мин: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 15; 4 – 30; 5 – 45.

Таким образом,

можно предположить, что в процессе взаимодействия угля с модификатором происходит восстановление катиона последнего, в то время как полисопряженные связи в угле окисляются, а анион модификатора внедряется в уголь в качестве противоиона, тем самым изменяя состав, структуру и свойства угля.

В процессе седиментационного анализа (табл.7, рис.17) установлено, что введение добавок в уголь не влияет на плотность распределения частиц по радиусам. В случае МХА образцов в течение 5, 15 мин идет измельчение частиц угля до размера более 10 мкм, после 30 мин измельчения начинает преобладать фракция 1-10 мкм. Последующее измельчение приводит к агломерации получившихся частиц, о чем свидетельствует увеличение доли частиц размером >10 мкм более чем в 30 раз.

Таблица 7

Седиментационный анализ

Время активации, мин	Содержание фракции (мкм), %		
	менее 1 мкм	1-10 мкм	более 10 мкм
5	11,87	5,38	82,73
15	17,71	13,89	68,36
30	11,93	85,91	2,12
45	21,09	17,28	61,63

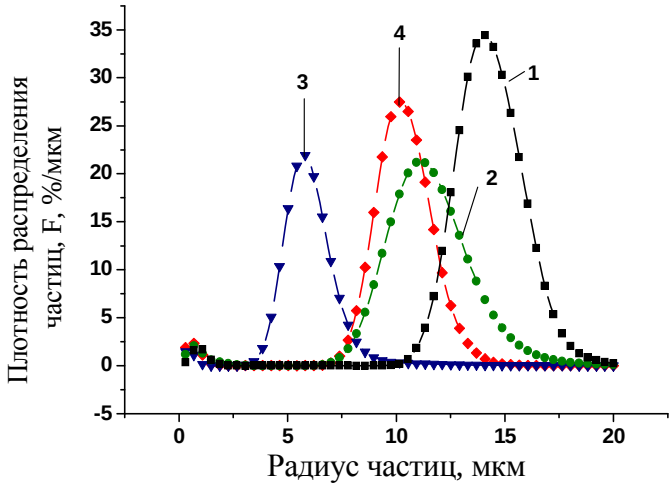


Рис. 17. Кривые плотности распределения частиц по радиусам. Время МХА, мин: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 15; 4 – 30; 5 – 45.

Анализ рентгенограмм (рис.18) показывает, что размер области когерентного рассеяния составляет 11-15 Å. Модифицирование угля приводит к увеличению среднего размера кристаллитов. Однако, с учетом исследований по распределению частиц по радиусам видно, что средний размер агрегатов составляет более 10 мкм. Это в свою очередь указывает на блочную структуру полученных сорбентов, т.е. крупных агрегатов, образованных кристаллитами размером 10-20 Å.

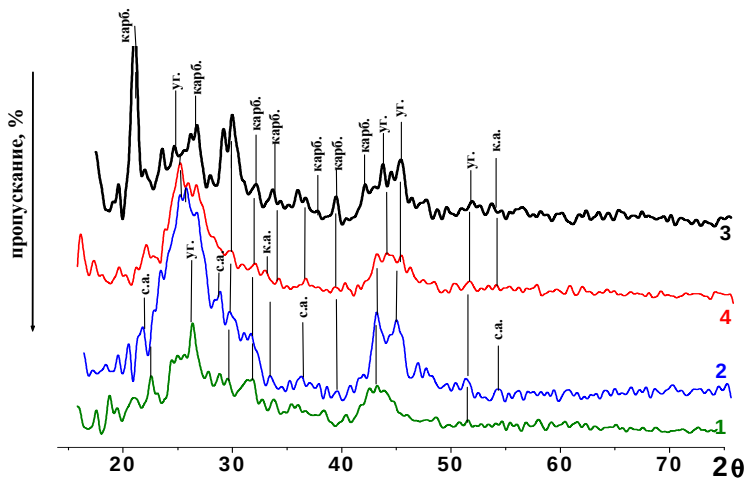


Рис. 18.
Рентгенограммы образцов (нумерация образцов соответствует табл.6)

Изучение и регулирование функционального состава, физико-химических свойств поверхности различных твердых материалов является главной задачей технологии сорбентов. Следует отметить тот факт, что именно поверхностные дефекты играют ключевую роль в сорбционных процессах.

Наиболее низкие (как правило отрицательные) значения показателя константы диссоциации (рК) соответствуют активным центрам основного Льюисовского типа (они содержат неподеленную электронную пару и способны к захвату протона с диссоциацией молекулы воды). По мере увеличения величины рК селективная сорбция начинает происходить на Бренстедовских кислотных (рК=~0-7, поверхностные ОН-группы с тенденцией к отщеплению протона), бренстедовских основных (7~14, поверхностные ОН-группы с тенденцией к отщеплению всего гидроксила) и льюисовских кислотных (≥14, атомы со свободной орбиталью, способные к захвату гидроксила с диссоциативной адсорбцией воды) центрах.

В ходе кислотно-основного титрования исходного и модифицированных углей были построены дифференциальные кривые, рассчитаны константы диссоциации кислотно-основных групп и количества кислотных и основных центров (табл.8).

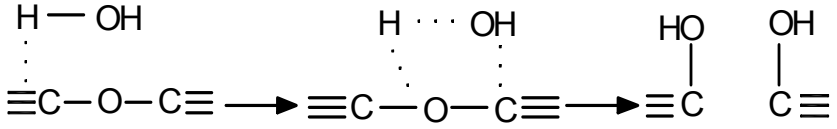
Таблица 8

Константы диссоциации кислотно-основных групп на образцах

	Образцы сорбентов			
	Уголь исходный	Уголь+ сульфат аммония	Уголь+ карбамид	Уголь+ карбонат аммония
Значения рК	5,397	3,354	10,157	9,128
	8,284	5,798	14,045	13,655
	11,141	5,537	17,422	18,105
	17,546	5,815	19,459	20,248
	20,317	5,628	20,483	-

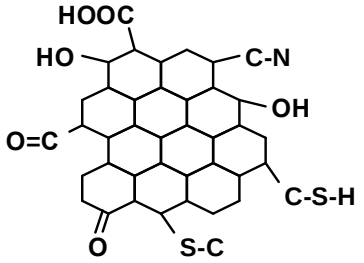
Исходя из рассчитанных величин констант диссоциации для исходного угля ясно, что на поверхности не модифицированного угля имеются бренстедовские как кислотные, так и основные центры, а также льюисовские кислотные центры.

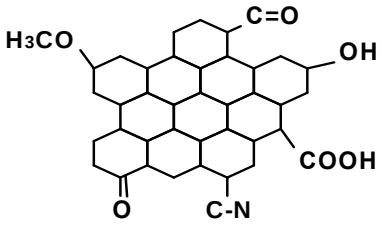
Обработка углеродного материала сульфатом аммония приводит к практически полному исчезновению кислотных льюисовских и основных бренстедовских центров. Это, вероятно, свидетельствует о переходе апротонных основных льюисовских центров в бренстедовские кислотные, что возможно в результате образования дефектов на поверхности угля, вызываемых внедрением в структуру угля кислородосодержащих групп в процессе МХА, что способствует разрыву на радикалы молекул физически сорбированной на поверхности воды с последующим взаимодействием образовавшихся радикалов с углеродной поверхностью по следующей схеме:

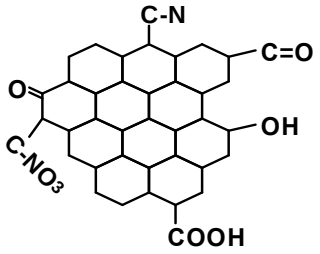


Обработка угля карбамидом и с карбонатом аммония приводит к исчезновению на поверхности сорбентов бренстедовских кислотных групп.

Следовательно, можно предположить, что структура полученного углеродного сорбента представляет собой следующее:







а) сульфат аммония; б) карбамид; в) карбонат аммония

В ходе работы были также изучены структурно-сорбционные характеристики полученных образцов. Сорбционная емкость по метиленовому голубому (МГ) $A_{мг}$ (мг/г). Методом низкотемпературной адсорбции аргона (метод БЭТ) определена общая удельная поверхность образцов $S_{уд}$($м^2$/г). Полученные характеристики приведены в таблице 9.

Из данных таблицы 9 следует, что по мере увеличения степени окисленности уменьшается величина общей удельной поверхности образцов ($S_{уд}$), однако величина сорбционной емкости по метиленовому голубому ($A_{мг}$) увеличивается по сравнению с исходным углем (~ на 60%), и для всех полученных образцов является примерно одинаковой и изменяется лишь в пределах ошибки эксперимента(δ=1%). Из-за больших размеров адсорбируемых молекул основную роль в процессе адсорбционной очистки ЭФК играют мезопоры, при этом происходит хемосорбция примесей за счет кислотно-основного взаимодействия с активными центрами на поверхности угля. Можно также проследить прямую зависимость между данными сорбционной емкости по

метиленовому голубому и сорбционной способностью углей по отношению к ионам фтора и кремния, что делает возможными применение стандартных методик испытания углей и для систем ЭФК – уголь.

Таблица 9

Физико-химические свойства адсорбентов
(нумерация образцов соответствует таблице 6)

	Образцы			
	1	2	3	4
Сорбционная емкость по метиленовому голубому, $A_{мг}$ (мг/г)	65	103	104	105
Общая удельная поверхность, $S_{уд}$($м^2$/г)	1200	822	406	664
Содержание F^- в растворе ЭФК после очистки, %	0,086	0,042	0,025	0,029
Степень поглощения F^- из растворов ЭФК*, %	72	86	92	91
Содержание Si в растворе ЭФК после очистки, %	0,266	0,036	0,042	0,006
Степень поглощения Si из растворов ЭФК*, %	65	95	94	99

* В исходной кислоте содержалось 0,309 % F^-;0,761 % Si^{+4}.

Таким образом, в данной работе установлено, что в ходе модифицирования угля в процессе МХА происходит изменение качественного и количественного составов образцов. Эти изменения обусловливаются появлением на поверхности угольного сорбента кислородсодержащих функциональных групп, таких как гидроксильные, фенольные, карбоксильные. Изменение содержания кислорода в активированных образцах свидетельствует о перераспределении поверхностных дефектов, которые являются кислотно-основными центрами и играют ключевую роль в сорбционных процессах.

Полученные структурно-сорбционные характеристики образцов показывают, что по мере увеличения степени окисленности уменьшается величина общей удельной поверхности, а величина сорбционной емкости увеличивается по сравнению с исходным углем. Следовательно, для данных адсорбентов определяющим фактором их сорбционной способности является наличие на поверхности групп кислотно-основного характера.

В результате всего выше изложенного можно предположить, что в процессе МХА происходит разрушение валентных связей в структурных блоках макромолекул и стабилизация образующихся радикальных фрагментов, при этом формируется новая структура углей, в большей степени определяемая относительно слабыми невалентными взаимодействиями, что и обусловливает повышенную реакционную способность образцов.

Таким образом, проведенное в данной работе исследование влияния

различных модификаторов на структуру углей позволяет предугадывать и регулировать их свойства, определяя тем самым пути получения адсорбентов с заданными характеристиками.

Прикладные разработки. На основании выполняемых исследований получены 5 патентов на технические решения по получению средне- и низкотемпературных катализаторов конверсии монооксида углерода в водород, а также сорбентов для очистки сточных вод от солей металлов и экстракционной фосфорной кислоты от примесей.

1. Патент №2254922, РФ. Способ приготовления катализатора для среднетемпературной конверсии оксида углерода водяным паром Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Кунин А.В. – Опубл. 27.06.2005. Бюл. №2.
2. Патент 2306176, РФ. Способ приготовления катализатора для низкотемпературной конверсии оксида углерода водяным паром / Комаров Ю.М., Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Гордина Н.Е. - Заявл. 21.03.06, Опубл. 20.09.07. Бюл. №18
3. Патент №2291744, РФ. Способ приготовления катализатора для среднетемпературной конверсии оксида углерода водяным паром / Ильин А.А., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. - Опубл. 20.01.07. Бюл. №18.
4. Патент 2317945, РФ. Способ получения гранулированного цеолита типа А / Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Ильин А.П., Смирнов К.В., Гордина Н.Е. – Заявл. 07.07.2006, Опубл. 27.02.2008. Бюл.№6.
5. Патент № 2320411, РФ. Способ приготовления катализатора для среднетемпературной конверсии оксида углерода водяным паром / Курочкин В.Ю., Ильин А.П., Смирнов Н.Н.– Опубл. 27.03.2008. Бюл. № 9

Список основных трудов.

1. Комаров Ю.М., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Механохимический синтез двойных солей меди и цинка в химически активных газовых средах // Изв.вузов. Химия и хим. технология. – 2008, Т. 51, №. 3.– С. 83-86.
2. Кунин А.В., Ильин А.П. Использование механохимической обработки в процессе регенерации железохромовых катализаторов // Изв.вузов. Химия и хим. технология.– 2008, Т. 51, №. 2.– С. 114-118.
3. А. А. Ильин, В. Ю. Курочкин, А. П. Ильин, Н. Н. Смирнов, Ю. В. Флегонтова. Механохимическое окисление порошка металлического железа // Изв.вузов. Химия и хим. технология. – 2008, Т. 51, №. 3.– С. 33-36.
4. А.Д.Семенов, Н.Н. Смирнов, С.П. Кочетков, А.П. Ильин Влияние способа модификации угля на степень очистки ЭФК от соединений Si, F, Fe и Al // Изв.вузов. Химия и хим. технология. – 2008, Т. 51, №. 7.– С. 69-72
5. А.Д.Семенов, Н.Н. Смирнов, М.А. Погребной, С.П. Кочетков, А.П. Ильин Влияние угля на степень удаления соединений фтора при очистке ЭФК// Химическая технология.– 2008, №. 7.–С. 292.

6. В.Ю. Курочкин, А.А. Ильин, А.П. Ильин, Н.Н. Смирнов. Механохимический синтез и каталитические свойства ферритов калия, магния и цинка // Вестник Казанского технологического университета, №3, 2007, С. 76-80.
7. Ю.М. Комаров, Н.Н. Смирнов, А.П. Ильин, Гордина Н.Е. Получение двойной карбонатной соли меди и цинка механохимическим методом // Вестник Казанского технологического университета, №3, 2007. С 33-38.
8. Механохимический синтез катализаторов на основе ферритов кальция и меди для процессов среднетемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром / А.П. Ильин, Н.Н. Смирнов, А.А. Ильин // Кинетика и катализ. – 2006.– Т. 47, №6.–С. 1-6.
9. А.А. Ильин, Н.Н. Смирнов. Влияние механической активации на структуру и каталитические свойства оксида меди. // Изв. Вузов. Химия и хим. технол.–2006.– №5.– С. 42-45.
10. Выбор оптимальных условий механохимического синтеза медь - цинковых катализаторов / Н.Н. Смирнов, Ю.М. Комаров, А.П. Ильин// Изв. ВУЗов. Химия и хим. техн.– 2006.– № 4.– С. 48-52.

Образовательная деятельность кафедры в области нанотехнологий.

На кафедре технологии неорганических веществ в ряде лекционных курсов рассматриваются вопросы, связанные с научными основами получения наноматериалов, методами их исследования и технологиями получения. Так. В курсе «Химия твердого тела» обсуждаются вопросы кристаллографии, симметрии кристаллов, строения кристаллических решеток, методов исследования кристаллических структур. В курсе «Теоретические основы технологии неорганических веществ» изучается термодинамика и кинетика топохимических и механохимических процессов синтеза наноматериалов. В курсе «Химическая технология неорганических веществ» студенты знакомятся с научными и технологическими основами получения катализаторов и солевых систем. Кроме того, для магистрантов кафедры читается отдельный курс «Научные основы нанотехнологических процессов».

Контакты: Телефон: (4932) 32-74-10, E - mail: tis@isuct.ru

Заведующий кафедрой Ильин Александр Павлович

Кафедры «Технология электрохимических производств», «Механика»

НАНОТЕХНОЛОГИИ В СОЗДАНИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Т.Ф. Юдина, В.Г. Мельников Т.Ю. Степанова

Современная наука и техника предъявляют к эксплуатационным свойствам конструкционных материалов повышенные и качественно новые требования. За предыдущие 50 лет появилось много способов и технологий получения композиционных, а в последние годы – нанокомпозиционных материалов с расширенным спектром функциональных свойств (электротехнических, оптических, физико-химических и физико-механических, санитарно-гигиенических и т.д.)

Повышается интерес к наноструктурным материалам, так как возрастает необходимость создания материалов с новыми и улучшенными характеристиками без применения методов химического синтеза. Успехи в улучшении характеристик материалов (механической прочности, износостойкости, стойкости к термическим нагрузкам, воспламеняемости и т.д.) связаны как с использованием различных наноструктурных материалов, так и с особенностью механизмов наноструктурных превращений (например, в зоне трения).

От способов формирования и модификации поверхности зависят свойства, многообразие наночастиц и механизмы их действия. Так, нанотехнология и связанные с ней методы синтеза открывают новые перспективы создания и использования катализаторов для нефтехимической, автомобильной и других отраслей промышленности.

Объединение физических и химических процессов позволяет развивать комбинированные технологии, придавать требуемые функциональные характеристики, как композиционным материалам, так и изделиям из них. Наибольшее число разработок в настоящее время должно быть связано с химическим синтезом и химико-технологическими разработками, связанными с увеличением масштабности производства. Ведутся исследования по созданию новых типов дисперсий, порошков, пленок и макроскопических объектов с уникальными морфологическими и структурными свойствами поверхности.

Экономически и технически целесообразно развивать принципиально новый подход к выбору материалов уже на стадии проектирования. При этом можно использовать достижения науки в создании композиционных материалов, полученных разными методами, с заранее заданными свойствами. Но можно закладывать в конструкции узла и традиционный материал, обеспечивая специальные свойства поверхности сплошным или локальным формированием на ней тонких слоев покрытий металлами или включений других металлов. Возможно

направленное регулирование свойств, структур и покрытий. Многие свойства материалов, например, твердость, механическая прочность и т.д., зависят от характера и величины энергии межмолекулярных, межатомных и других связей. Условия процесса осаждения металла могут изменить характер и величину этих связей.

На кафедре ТЭП разработаны новые подходы к созданию конструкционных материалов и технологические процессы их получения. Одним из путей создания таких материалов является химическая металлизация полимеров, металлов и неметаллов [1-7].

Создаваемые нами конструкционные материалы условно можно разделить на следующие группы:

- порошковые с поверхностью от 0,5 до 1000 мкм;
- пористые материалы с развитой поверхностью (керамика, пенополиуретан и др.), чаще всего со сквозными и определенными порами; ткани, волокна, сетки;
- компактные материалы.

Изучение реакций химического восстановления металлов на границе раздела «диэлектрик-раствор», «металл-раствор» при различных способах модифицирования поверхности является важнейшим для развития целого ряда отраслей промышленности направлением электрохимии. Это позволило создать огромное количество принципиально новых и улучшенных композиционных материалов для порошковой металлургии, электронной и радиопромышленности, производства фурнитуры для легкой и мебельной промышленности, текстильной, автомобильной и авиационной отраслей промышленности и т.д.

Исследование физико-химических и других особенностей различных полимерных, металлических или неактивных металлических материалов, подвергаемых химической металлизации, привело к необходимости разработки индивидуальных способов модификации поверхности, накоплению знаний о влиянии свойств материала, развитости его поверхности, модификации этой поверхности на физико-химические процессы при химическом восстановлении металлов (без использования драгоценных металлов). Области практического использования реакций химической металлизации непрерывно расширяются, на кафедре ТЭП были разработаны технологические процессы меднения, никелирования, серебрения, лужения, железнения, а также осаждения сплавов этих металлов на различные материалы. Процессы стабильные, интенсивные, малоотходные, малооперационные и экономически обоснованные, исключающие использование дефицитных солей драгоценных металлов и олова. Созданы новые конструкционные материалы, которые нашли применение в различных отраслях промышленности:

1. Металлизированные порошки (пластмасс, керамики, стекла, алмазов, графитов, сульфидов, оксидов, нитридов, ферритов, карбидов, боридов и пр.) для антифрикционных и фильтрующих материалов, электропроводных клеев, магнитных вакуумных

смазок; для напыления с целью повышения теплозащитных, антикоррозионных, абразивных, магнитных свойств, восстановительного ремонта и порошковой металлургии. Достоинства материалов – равномерность распределения металла по толщине, обеспечивающая изделиям из них изотропность механических, физических и других свойств;

2. Пеноматериалы – высокопористый ячеистый материал с лабиринтной структурой для изготовления фильтров жидкостей и газа, носителей катализаторов, шумопоглотителей, электромагнитных экранов. Достоинства – возможность нанесения на поверхность материала каталитически активных компонентов (металлы платиновой группы, металлооксиды и т.п.); возможность изготовления изделий различного типоразмера;
3. Нанесение токопроводящих слоев меди, никеля, серебра. В гальванопластике – на пластизоль, воск, парафин; в производстве печатных плат на гетинакс и стеклотекстолит; на пластмассы, органические пленки и ткани при декоративной и функциональной металлизации;
4. Химическое нанесение функциональных покрытий на стали и алюминиевые сплавы. Достоинства – возможность металлизации сложнопрофильных изделий; возможность замены труднообрабатываемых, дорогостоящих легированных сталей для пресс-форм и штампов, на стали марок Ст 3, Ст 45, У 8 с упрочняющим слоем химически осажденного металла; увеличение срока службы пресс-форм за счет многократной реставрации поверхностного слоя; возможность избирательной металлизации пресс-форм сложной конфигурации и большого размера; повышение твердости и коррозионной стойкости алюминиевых сплавов; использование несложного оборудования на малых производственных площадях;
5. Химико-гальваническая металлизация проводящих и непроводящих материалов (как компактных, так и дисперсных поверхностей) без применения драгоценных металлов-катализаторов.

Способы металлизации позволяют:

- наносить сплошное (капсулированное), островковое покрытие (Cu, Ni, Ag, Pd, Sn, Fe и сплавов Cu-Sn, Cu-Ni, Ni-Fe, Ni-P, Ni-P-Zn, Ni-P-W, Ni-P-Mn и т.д.);
- варьировать толщину покрытия или содержание металла в порошке;
- осаждать несколько металлов послойно;
- проводить осаждение композиционных (с включением твердой инертной фазы графита, оксидов, дисульфида молибдена, алмазов) покрытий на крупные порошки, гранулы и изделия,
- изменять морфологические и структурные свойства поверхности

материалов;

- влиять на свойства материалов, развитость его поверхности, физико-химические превращения, например, в зонах трения и т.д., при этом возможно создание гетероповерхности с комплексом новых программируемых свойств.

Они внедрены на ряде производств (более 15 авторских свидетельств и патентов), но можно ожидать значительного расширения зон их применения.

Расширение функциональных свойств и использование данных композиционных материалов возможно за счет их дальнейшей модификации.

Работы в области изучения многокомпонентных смазочных и композиционных, многослойных материалов различной природы проводится в ИГХТУ с начала 70-х годов на кафедрах «Технология электрохимических производств» и «Механика». Симбиоз кафедр способствует получению оригинальных результатов в научных исследованиях. Выполняются систематические исследования твердых и жидких композиций, обладающих антифрикционными свойствами, изучаются процессы и механизмы реализации явления избирательного переноса в триботехнических системах. Выполняются исследования кинетики и механизмов межфазных окислительно-восстановительных реакций с участием селективно действующих восстановителей неорганической и органической природы на поверхности пористых, дисперсных и компактных материалов (металлов и неметаллов).

Получены предпосылки для реализации процессов создания многослойных композиционных материалов. Результаты проведенных теоретических и экспериментальных исследований в области создания многокомпонентных смазочных композиционных материалов опубликованы более чем в 250 статьях, 70 авторских свидетельствах и патентов Российской федерации и более чем в 20 диссертациях.

Разрабатываемые композиционные износостойкие и конструкционные материалы используются в узлах трения электротехнического, текстильного, пищевого оборудования, предприятий Агропрома, погружных насосах для откачки воды и нефти и т.д. Разработки внедряются на ряде текстильных предприятий Ивановской области. В ВНИИЭИ г. Электроугли и ПО «Кировоград графит» производили металлизированные неметаллические порошки по технологии ИГХТУ. Конструкционные материалы с металлизированными порошками изготовлялись заводом порошковой металлургии «Электроконтакт». Исследования носят межотраслевой характер и позволяют создать принципиально новый тип композиционных материалов.

Для расширения области применения и повышения эффективности внедрения в народное хозяйство целесообразно продолжить и углубить фундаментальные и прикладные исследования основ создания новых композиционных материалов различного назначения.

Научно – исследовательские, опытно – конструкторские работы и работы, связанные с внедрением направлены на решение следующих основных вопросов:

1) разработка научных основ создания композиционных порошковых материалов конструкционного и антифрикционного назначения с металлизированными наполнителями;

2) исследование свойств и разработка конструкционных износостойких материалов с металлическими матрицами и с металлизированными твердыми смазками и твердыми включениями;

3) исследование свойств и синтез композиционного материала триботехнического назначения на основе меди, железа, с металлизированными наполнителями, а также с дисперсными включениями;

4) разработка и исследование микроэмульсий ПАВ, как трибополимеробразующих смазочных материалов;

5) синтез наноматериалов в неводных средах, в коллоидах, наночастиц металлосодержащих присадок (Cu,Sn,Cu-Sn) в зоне трения, их роли в организации избирательного переноса,

6) создание новых типов дисперсий, порошков с новыми морфологическими и структурными свойствами поверхности, наномодифицированных химических и электрохимических покрытий,

7) исследование процессов на поверхностях контакта и механизмов изнашивания металлов в маслах с нанопорошками геомодификаторов;

8) исследование влияния способов модифицирования окисленного графита, терморасширенного графита, других порошковых материалов.

Работы кафедр «Технология электрохимических производств», и «Механика» показали, что уменьшение размеров вводимых частиц менее микрометра приводит к новым свойствам смазочных материалов.

В последние годы эксперименты на модельных смазочных материалах позволили выделить новые явления, связанные с механизмом смазки в нанозазорах. Было обнаружено, что вязкость пленок смазочных материалов в нанозазорах на порядки выше вязкости тех же материалов в макроскопическом объеме. Наноразмерные потоки смазочных материалов являются не ньютоновскими (пониженная вязкость при высокой скорости сдвига) в более широком диапазоне скорости сдвига, чем в объемной фазе (скорость сдвига $10^2 – 10^5$ $с^{-1}$). Однако при более высоких скоростях сдвига (10^8 $с^{-1}$ и выше) разница в поведении наноразмерных и объемных потоков незначительна.

Актуальной проблемой является применение нанопорошков в смазочных материалах для восстановления деталей узлов трения без разборки. А это как раз та область науки, которой кафедры механики и ТЭП занимаются достаточно долго.

Так, известен положительный эффект нанесения на поверхность стального вала тонкого нанослоя TiN. Снизить коэффициент трения удалось нанесением сверхтонкого слоя MoS_2. Нанося поочередно TiN и

MoS_2, удалось полностью решить проблему этих узлов. Однако, согласно нашим исследованиям, лучшим вариантом было бы нанесение на трущиеся поверхности тонких порошков TiN и MoS_2, покрытых химическим способом нанопленкой металла, например Ni. Такие работы по использованию металлизированных тонкодисперсных порошков различной природы (нитридов, карбидов, оксидов, твердых смазок), покрытых заданным количеством металла в виде нанослоя проведены кафедрами ТЭП и механики. Такие порошки использовали в спеченных антифрикционных материалах, в маслах и смазках, поскольку именно они, а не механическая смесь порошков, оказывают многофункциональное действие и проявляют при трении синергизм свойств.

Процессы электрохимического и химического диспергирования металлов были реализованы задолго до появления понятия «нанотехнологии» и переосмыслены в последнее десятилетие благодаря новой наноскопической информации о сложном строении получаемых материалов. Результатом переосмысления стало повышение управляемости процессов осаждения дисперсных металлов направленного наноструктурирования. Общие принципы такой управляемости определяются зависимостью скоростей нуклеации и роста новой кристаллической фазы на поверхности подложки (неметаллических порошков) от варьируемых параметров режимов осаждения.

Экспериментальное подтверждение подавляющего преимущества металлизированных порошков по сравнению с механической смесью металлических и неметаллических привело к интенсификации комплекса работ в этом направлении. Прежде всего, надо отметить разработку целого ряда недорогих (без драгметаллов), экологически чистых растворов химической металлизации, со значительным упрощением технологии и сокращением числа операций химической металлизации неметаллических порошков. При этом контролировались рост металлической пленки, ее структура, процессы на границе раздела «металл покрытия – неметалл поверхности порошка». Нельзя сказать, что все вопросы здесь решены, однако основные тенденции поняты и позволяют целенаправленно влиять на процессы нанотехнологии химической металлизации.

Применение химически металлизированных порошков твердых смазок (омедненного коллоидного наноразмерного порошка графита) или твердых включений (никелированных порошков оксидов кремния и алюминия) в бронзографитовой матрице позволило установить взаимосвязь структурных параметров нанофазных порошков с физико-механическими и триботехническими характеристиками, определяющими эксплуатационные свойства. Введение химически металлизированных неметаллических порошков в порошковые материалы позволило, не меняя состава и технологии изготовления в 2-4,5 раза снизить интенсивность изнашивания, в 1,5-2,5 раза уменьшить коэффициент трения, в 1,2-2,0 раза повысить нагрузочную способность материалов узлов трения.

При этом наноразмерные композиционные порошки позволяют

уменьшить давление прессования и снизить температуру спекания в технологии получения порошковых материалов.

Не менее существенные результаты были получены при введении химически металлизированных порошков в масла и смазки. Применение таких порошков позволило заменить недефицитными и дешевыми маслами и смазками дорогие многофункциональные (например, Солидол с омедненным порошком графита успешно заменяют смазку Литол-24, ЦИАНТИМ-221). При этом на поверхностях трения образуется нанослой из металла и твердой смазки, работающей лучше минеральных масел и смазок.

Избирательный перенос со сверхнизким трением (f достигал до 0,0003; $J \approx (3\text{-}5) \cdot 10^{-10}$) был достигнут при использовании в качестве присадок к маслам и смазкам металлических мыл растительных масел. В зоне трения, где действуют нормальные и сдвигающие нагрузки, повышенные температуры, стеараты восстанавливаются до химически чистых металлов в виде наночастиц, активных в зоне трения. Наночастицы металла за счет механических давлений и адгезии прочно соединяются с очищенной от оксидных пленок поверхностью контакта и достраивают изношенную поверхность, заполняют микровпадины. Это приводит к снижению давления, коэффициентов трения и температуры, поскольку все они зависят от фактической площади контакта.

В настоящее время остро стоит экологический вопрос по утилизации смазочных композиций из сточных вод, поэтому создание биоразлагаемых синтетических смазочных материалов является актуальной задачей.

Смазочные синтетические композиции обладают хорошими трибологическими характеристиками. Они создают на трибоповерхностях граничный слой, который обладает упругостью формы и выдерживает значительные нагрузки.

Синтетические смазочные композиции могут использоваться в машиностроении, текстильной и химической промышленности и полностью заменить масла.

В узлах трения при технологических процессах происходит окисление масла, которое приводит к деструкции металла деталей оборудования. Синтетические смазочные композиции химически устойчивые системы и поэтому увеличивают срок службы деталей оборудования в 1,5-2 раза.

При производстве текстильных синтетических материалов масленые эмульсии оказывают влияние на технологический процесс производства ткани и на качество готовой продукции. Лавсановые волокна обладают повышенной липофильностью, что затрудняет удаление масла с волокна. Решить эту проблему возможно только заменой масляных эмульсий синтетическими смазочными композициями, которые позволят улучшить фрикционные свойства волокон и снизить поверхностное электростатическое сопротивление лавсановой пряжи.

Синтетические смазочные композиции могут использоваться как заменители минеральных масел, пластичные смазки и модификаторы

трибоповерхностей деталей узлов трения.

Разработан и исследован ряд смазочных материалов, которые позволяют получать экономию электроэнергии, повышать производительность оборудования и качество выпускаемой продукции.

Введение в смазку до 5 масс. % наполнителя, например омедненного порошка графита, в 2-3 раза снижает коэффициент трения и в 6-8 раз интенсивность изнашивания. По противоизносным свойствам опытные смазки превосходят ЦИАТИМ -203.

Разработана группа металлосодержащих присадок к маслам, которые восстанавливаются до химически чистого металла только в зоне трения. Образование защитной пленки приводит к уменьшению коэффициента трения в 18-22 раза по сравнению с трением без присадки, к снижению износа в 15-18 раз, повышению нагрузочной способности в 1,5 раза.

Созданы синтетические смазочные композиции, которые образуют различные адсорбционные слои смазки на трибоповерхностях с большой механической прочностью и способны выдерживать без разрушения давление до 100 МПа. Устойчивость синтетических смазочных композиций к деструкции в процессе эксплуатации превосходит рабочую устойчивость индустриального масла в 2-3 раза.

Синтетические смазочные композиции по сравнению с маслами легко удаляются из сточных вод, так как на 90-95 % биоразлагаемы.

Синтетические смазочные композиции образуют в воде истинные растворы. 1-2 % растворы синтетических смазочных композиций использовались при эмульсировании лавсановой пряжи и заключительной антистатической пропитке ткани. Поверхностное электростатическое сопротивление текстильного материала снизилось на 2-3 порядка, динамический коэффициент трения нити по металлу деталей станка уменьшился на 20 %, разрывная нагрузка пряжи возросла на 15-20 %, и повысилось качество выпускаемой продукции.

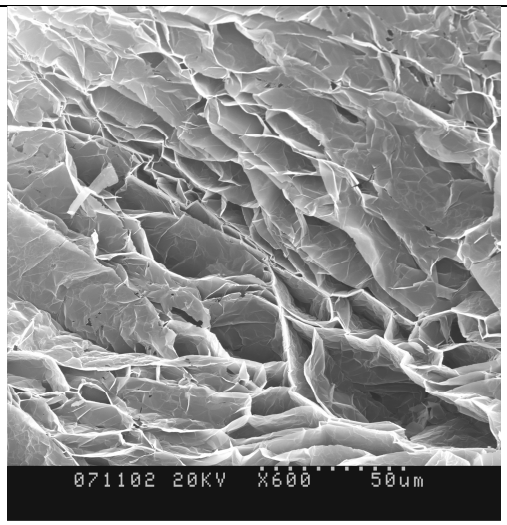
Разработанные ресурсосберегающие материалы должны дать экономию электроэнергии в ткацком цехе около 15 %, повысить производительность технологического оборудования до 10%.

Проводятся исследования по созданию новых микроэмульсий, граничных слоев металлов и графита, различной природы пленок и объектов с уникальными морфологическими и структурными свойствами поверхности.

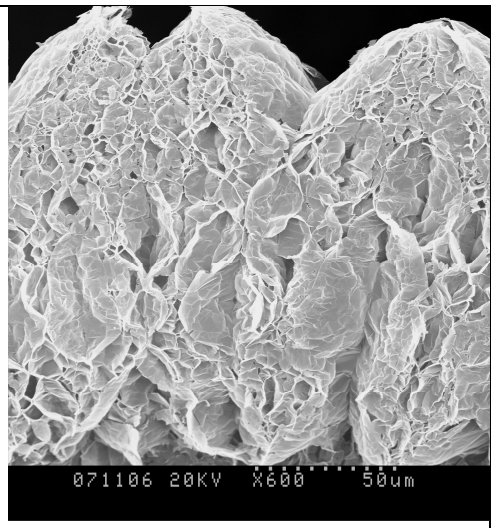
Все разработанные смазки по физико-химическим характеристикам и механизму их действия относятся к наноматериалам. Нанотехнологии и связанные с ней методы синтеза позволяют создать новый класс перспективных ресурсосберегающих смазочных, материалов в машиностроении, текстильной, химической промышленности, и порошковой металлургии.

В последнее время большое внимание уделяется новому классу материалов, обладающих уникальными свойствами – окисленным графитам (ОГ) и терморасширенным графитам (ТРГ). На кафедре ТЭП

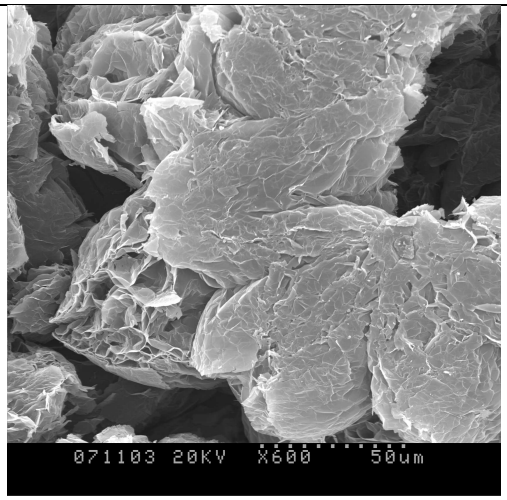
ИГХТУ с 1987 года ведутся работы по получению порошков ОГ и ТРГ. Разработаны химические методы наномодифицирования их ионами различных металлов. Модифицированные графиты – основа создания новых конструкционных материалов, в которых сохранены свойства графита и добавлены новые, присущие металлам.



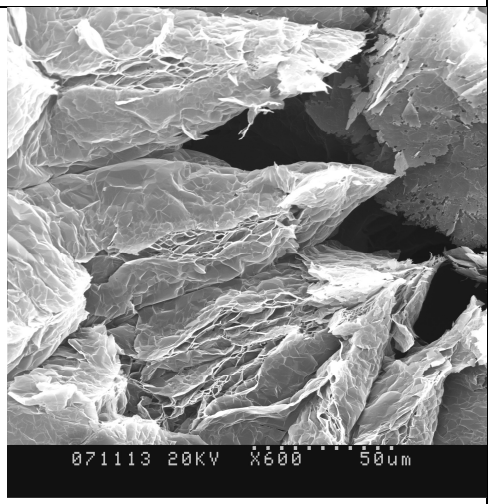
ТРГ б.д.



ТРГ Ni



ТРГ Cu



ТРГ Co

На рисунке показаны микрофоторгафии неметаллизированного и металлизированных термографитов.

После модифицирования ОГ и ТРГ методом РФА установлено наличие на их поверхности чистых металлов или их оксидов.

Частицы металлов располагаются по поверхности графита в виде отдельных частиц с наноразмерами 20-30 нм. При этом увеличивается электропроводность как ОГ, так и ТРГ. Кроме того изменяются коррозионные свойства системы графит-металл. Подобные системы возникают при использовании спрессованных ОГ и ТРГ в качестве неподвижных уплотнителей (прокладки, кольца и др.) машин и оборудования. Коррозионные исследования показали значительное снижение тока коррозии в системе железо-графит модифицированный

ионами определенных металлов, что увеличивает срок службы таких узлов.

ТРГ представляет большой интерес как сорбент и углеродная матрица для получения композитных материалов нанографит-нанометалл. Исследуются процессы сорбции на ТРГ различных металлов (Cu, Ni, Fe, Co, Zn, Mo) из водных растворов их солей, которые позволяют получать композиты ТРГ- металл.

Исследована возможность применения модифицированных металлами ТРГ в качестве наполнителей к пластичной смазке. Оценена возможность использования ОГ в огнезащитных композициях.

ТРГ представляет несомненный интерес как новый материал, обладающий рядом новых свойств. ТРГ' применяют в качестве носителей катализаторов химических процессов, для изготовления фильтрующих и сорбционно-активных материалов и электродов с высокоразвитой поверхностью, малым удельным весом и высокой активностью.

На основе графитов разработаны:

1) герметизирующая смазка для резьбовых соединений, используемых в нефтедобыче, для обсадных труб и т.д. Смазка не токсична и не горюча;

2)безасбестовый фрикционный материал, обладающий высокими прочными характеристиками и низкими показателями влаго- и маслопогло щения. Коэффициент трения повышается в 1,2 – 1.3 раза, интенсивность изнашивания уменьшается в 1.6-1.8 раза в сравнении с традиционными фрикционными материалами.

Выше изложенные разработки нашли широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. В ИГХТУ создано научно-производственный участок «Синтез», на базе которого производятся смазки и составы для промышленного применения (металлокомплексные присадки, обеспечивающие снижение трения, износа и энергопотребления и восстановление изношенных поверхностей: для редукторов ткацкого и отделочного производства, компрессоров, подшипников качения и скольжения, клупных цепей, двигателей, коробок скоростей, задних мостов автомобилей всех типов, прессового оборудования, а также составы для обработки синтетических и натуральных материалов и др.)

Большинство из выполненных работ включались в координационные планы АН СССР и России по направлению «Электрохимия», в комплексные научно-технические программы «Порошквая металлургия», «Авиационная технология», «Магнитные жидкости» и проводились по хоздоговорам с предприятиями.

В настоящее время на кафедре ТЭП в курсах лекций «Функциональная гальванотехника» и «Анодная обработка материалов» и на кафедре механики при изучении деталей машин и технологии конструкционных материалов студенты изучают основы нанотехнологий. Изучение наноматериалов и технологии их получения позволит подготовить грамотных специалистов для современного производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мельников В.Г.// Разработка новых антифрикционных материалов и смазочных композиций. Эффект безизносности и триботехнологии. 2004, №1. С.4-7.
2. Юдина Т.Ф.,Комарова Т.Г., Белов С.В., Мельников В.Г.// Фильтрующие материалы с металлизированным оксидом алюминия. Изв. вузов.Химия и химическая технология, 1998 г., т.41, №3, с.102-107
3. Юдина Т.Ф., Пятачкова Т.В.,Строгая Г.М., Ершова Т.В. // О создании каталитически активной фазы на диэлектриках перед химическим меднением. Электрохимия, 2001, том 37, №7, С.866-870
4. Юдина Т.Ф. // Решение трибологических проблем путем создания новых конструкционных материалов и функциональных покрытий. Электрохимия, 2001, том 37, №7, С. 103-107
5. Юдина Т.Ф., Мельников В.Г., Терентьев В.В., Зарубин В.П. // Исследование свойств пластичных смазок с омедненным порошком графита. Межд. журнал «Эффект безызносности и триботехнологии», 31, 2004. ISBN 0869-45-40.
6. Юдина Т.Ф., Строгая Г.М., Шорина И.В. // Химическое никелирование графитовых порошков. 1. Влияние некоторых добавок на осаждение никельфосфорного покрытия. Изв. вузов. Химия и химическая технология, 2005, т.48, выпуск 1, С.48-52.
7. Юдина Т.Ф., Строгая Г.М., Мухина А.Е. // Некоторые особенности совместного химического восстановления никеля с молибденом и марганцем. Изв. вузов. Химия и химическая технология, 2005, т.48, выпуск 1, С.56-59.
8. Юдина Т.Ю., Скурихин А.А., Ершова Т.В. // Влияния модифицирования окисленного и терморасширенного графитов на коррозионную активность. Изв. вузов. Химия и химическая технология, 2008, т.51, выпуск 7, С.81-83.
9. Мельников В.Г. // Избирательный перенос при трении металлостеклянных материалов в растворах щелочей и управление этими процессами. Эффект безизносности и триботехнологии, 1992, №2. С.20.
10. Степанова Т.Ю., Сахарова С.Г., Романычев Н.К. // Влияние высокомолекулярных спиртов на механические и трибологические свойства полиэфирной пряжи. Заводская лаборатория, 2008, №4. Т.74. С. 92-96.

Контакты:
Тел.: (4932) 32-73-94, e-mail **yudina@isuct.ru**
Профессор Юдина Татьяна Федоровна

Кафедра физической и коллоидной химии

В настоящее время на кафедре физической и коллоидной работает 14 штатных преподавателей, в том числе 4 доктора наук и 10 кандидатов наук. Кроме того, на кафедре работает 1 научный сотрудник проблемной лаборатории, проходят подготовку 9 аспирантов различных форм и различных лет обучения.

Научные направления:

Кафедра физической и коллоидной химии обладает высоким научным потенциалом. Научные исследования на кафедре проводятся по двум научным направлениям: "Кинетика и термодинамика процессов жидкофазной каталитической гидрогенизации" (руководитель: профессор, д.х.н., чл.-корр. РАИН М.В. Улитин) и "Кинетика и термодинамика процессов с участием серокислородных соединений" (руководитель: профессор, д.х.н., чл.-корр. АЕН России В.В. Буданов).

Тематика научной работы кафедры включена в перечень приоритетных направлений развития науки и техники России, Государственные программы и планы РАН. По результатам научных исследований за последние пять лет сотрудники кафедры направили и получили положительные решения на три патента РФ, опубликовали более 150 статей и тезисов докладов на конференциях, семинарах, симпозиумах различного уровня. За последние 5 лет на кафедре защищено 8 кандидатских и 1 докторская диссертации. В 1994 г в издательстве "Химия" вышла в свет монография "Химия серосодержащих восстановителей", авторы В.В. Буданов, С.В. Макаров. В 1997÷2008 гг. кафедрой организовано 12 Всероссийских семинаров "Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции", в которых принимали участие представители ведущих научных центров России. В решениях данных научных мероприятий высоко оценен уровень научных исследований, проводящихся на кафедре.

В последнее время характер научно-исследовательской работы кафедры существенно изменился. Понимая, что практическую значимость научной работы определяет прежде всего востребованность полученных результатов промышленностью, коллектив кафедры все активнее сближает теоретические исследования с решением чисто прикладных задач. За последние пять лет преподавателями и сотрудниками кафедры – В.П. Гостикиным, М.В. Улитиным, О.В. Лефёдовой, А.В. Барбовым, М.П. Немцевой – разработано и передано предприятиям химической промышленности России три комплекта технической документации в виде исходных данных на проектирование и разовых регламентов на технологии производства ряда продуктов тонкого органического синтеза с применением методов жидкофазной гидрогенизации. В последние годы большой интерес к научно-прикладным разработкам кафедры проявляют различные предприятия тонкого органического синтеза России и Министерство промышленности и торговли Российской Федерации.

Следует признать, что достаточно большое время исследуемые коллективом кафедры каталитические системы на основе скелетного никеля являются наносистемами, поскольку гетерогенно-каталитические процессы протекают в пористом пространстве частиц катализатора, имеющем наноразмерные характеристики. Поэтому работы в области гетерогенного катализа и адсорбции следует считать важным разделом нанохимии и нанотехнологии. Кроме того, в рамках работ по практическому использованию серусодержащих восстановителей на кафедре проводятся исследования методов получения агрегативно устойчивых дисперсий металлов, содержащих наночастицы твердых фаз (доц. Терская И.Н.). В настоящее время разработаны методы получения нанодисперсных порошков серебра, никеля и меди.

Основные научные исследования кафедры физической и коллоидной химии направлены на разработку теории процессов адсорбции из растворов на дисперсных пористых адсорбентах и катализаторах, кинетики и механизмов жидкофазных гетерогенно–каталитических процессов. Основной целью выполняемых теоретических исследований является разработка научных основ целенаправленного синтеза жидкофазных каталитических систем с заданными параметрами активности и селективности. Для достижения поставленной цели используются классические методы получения скелетных катализаторов химическим диспергированием, оригинальные теоретические подходы к описанию адсорбционных равновесий и состояния адсорбированных веществ в поверхностных слоях гетерогенных катализаторов и адсорбентов микропористой структуры, современные методы исследования кинетики и механизмов реакций жидкофазной каталитической гидрогенизации, в т.ч. с учетом влияния эффектов внешнего и внутреннего массопереноса на скорость и селективность реакций. В прикладном разделе исследований производится разработка научных основ и технологий получения разнообразных продуктов тонкого органического синтеза с использованием процессов жидкофазной гидрогенизации.

Очевидно, что фундаментальные исследования адсорбции на микропористых адсорбентах и катализаторах, кинетики и механизмов реакции жидкофазной гидрогенизации, а также технологические разработки, выполняемые на кафедре физической и коллоидной химии, могут стать основой отдельного направления в химии и технологии наносистем: «Разработка научно–обоснованных методов регулирования физико–химических свойств наносистем, обладающих высокой адсорбционной способностью и каталитической активностью, и технологий получения продуктов тонкого органического синтеза с использованием гетерогенных нанокатализаторов», которое обладает несомненной научной новизной и практической значимостью.

В настоящее время разработаны оригинальные адсорбционно–калориметрический и потенциометрический методы исследования свойств активных центров поверхности катализаторов гидрогенизации, аналоги

которых не описаны в отечественной и зарубежной литературе. С помощью данных методов полученные термодинамические характеристики активных центров поверхности никеля, а также выявлены закономерности формирования адсорбционных растворов гидрируемых соединений в пористых пространствах катализатора непосредственно в условиях протекания реакции. Полученные величины являются характеристиками наноструктур, определяющих активность и селективность катализаторов в реакциях жидкофазной гидрогенизации органических соединений. Результаты определения основных свойств никелевых катализаторов могут быть продемонстрированы данными таблицы, а основные результаты исследования свойств поверхностных слоев скелетного никеля – рис. 1 и 2.

Таблица. Основные физико-химические характеристики пористого и скелетного никелевых катализаторов

N п/п	Методы исследования	Параметры	Скелетный никель	Пористый никель
1	Пикнометрия	Кажущаяся плотность, $\rho_{кат}$. г/см^3	4.5 ± 0.1	4.5 ± 0.1
2	Кондуктометрический	Средний радиус частиц, мкм	4.8 ± 0.15	4.8 ± 0.15
3	Низкотемпературная адсорбция аргона	Удельная поверхность, S_0. м^2/г	92 ± 5	89 ± 5
		Объем пор $V_п$, см^3/см^{3}кат	0.50 ± 0.06	0.50 ±0.06
		Средний радиус микропор, нм	1.8 ± 0.2	1.9 ± 0.2
4	Рентгенофазовый анализ	Угол рассеяния линии Ni [100] 2Θ, град	45±0.1	45±0.1
		ПШПВ линии Ni [100], град	1.1	0.8
		Межплоскостное расстояние $l_{Ni}\cdot10^3$, нм	352.8±0.2	352.7±0.2
5	РФЭС	Энергии связи валентных электронов, эВ в т.ч.:		
		$Ni_{2p\ 3/2}$	852.6±0.3	852.7±0.3
		Al_{2s}	117.8±0.3	117.8±0.3
		Относительные концентрации элементов в поверхностном слое, в т.ч.		
		алюминия	0.5	0.45
		кислорода	0.5	0.45

С использованием результатов фундаментальных и теоретических исследований создана научная база и подготовлены к промышленной реализации две технологии производства продуктов тонкого

органического синтеза с использованием методов жидкофазной гидрогенизации, в т.ч.:

– Технология получения 1.4–фенилендиамина – красителя «черный Д» для меха и кожи, мономера для производства ударопрочных волокон. Планируемый объем производства до 400 т продукта в год. Срок реализации разработки – 2008 г. Технология позволяет снизить материальную часть себестоимости продукта до 400 US $/т и обеспечить качество продукта не хуже чем качество выпускаемых европейскими фирмами–производителями;

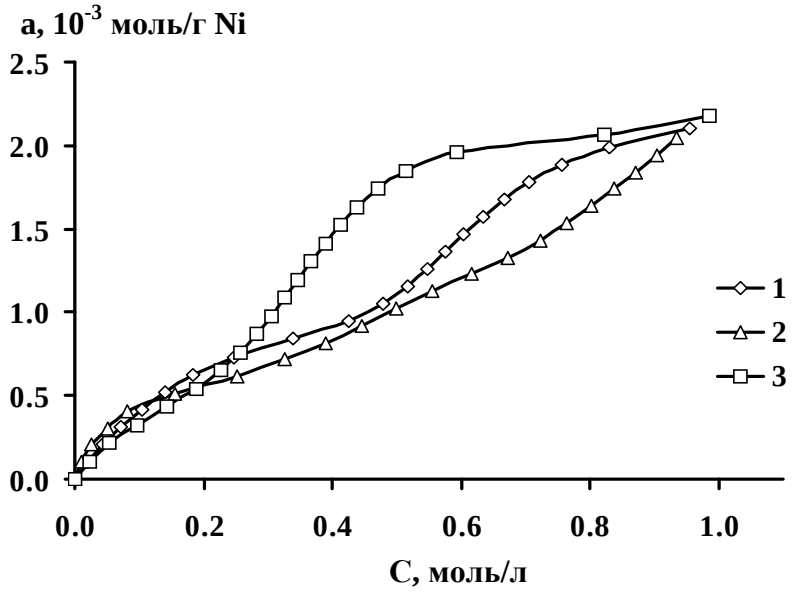


Рис. 1. Изотермы адсорбции ацетона на скелетном никеле с радиусом частиц 4.8 мкм при температуре 303 К из бинарных растворителей 2–пропанол–вода с x_2: 1 – 0.073, 2 – 0.681, 3 – 1.00.

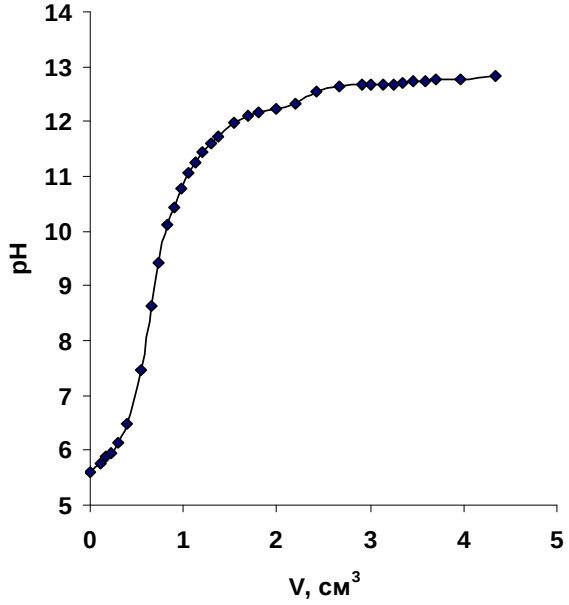


Рис. 2. Кривая потенциометрического титрования суспензии скелетного никелелевого катализатора гидроксидом натрия в воде

– Технология получения Беназола П (отечественный аналог продукта Tinuvin P фирмы GIBA GIAGY) – фотостабилизатора полиэтилена и полистирола. использующихся для упаковки пищевых продуктов. Технология позволяет снизить материальную часть себестоимости продукта не менее чем на 2000 US $/т и обеспечить качество на уровне лучших зарубежных аналогов. Проведены расширенные производственные испытания данной технологии.

Прикладные технологические разработки

Разработки кафедры могут быть использованы в нанохимии и нанотехнологии по следующим направлениям:

– Разработка методов описания состояния адсорбированных веществ в тонких пленках и адсорбционных объемах микро- и нанопортвердых адсорбентов.
– Исследование физико-химических свойств поверхностных наноструктур, определяющих активность и селективность гетерогенных катализаторов в реакциях жидкофазной гидрогенизации.
– Разработка методов научно обоснованного регулирования адсорбционных и каталитических свойств поверхностных наноструктур.
– Методы получения дисперсных металлов и их коллоидных растворов с наноразмерными частицами дисперсной фазы. Практическое применение коллоидных растворов металлов в химии и химической технологии.

Образовательная деятельность кафедр в области нанотехнологий

Элементы теоретического описания физико–химических свойств наносистем и основ нанотехнологий рассматриваются в большинстве основных естественно–научных, общепрофессиональных и специальных курсов, читаемых на кафедре физической и коллоидной химии:

– Рабочие программы дисциплины «Физическая химия» предусматривают рассмотрение темы «Ионообменные электроды» (4 часа). Ионообменные электроды относятся к мембранным системам, в которых протекают процессы обмена ионами между твердой фазой и раствором электролитов. Теория ионообменных электродов очень близка к теории мембранных процессов, в том числе на мембранах биологического типа, относящихся к мембранным наносистемам.
– Рабочими программами дисциплин «Коллоидная химия» и «Поверхностные явления и дисперсные системы» предусмотрено подробное рассмотрение тем «Методы получения дисперсных систем», «Устойчивость и коагуляция дисперсных систем». Объем часов на данные разделы достигает 50 % от общей трудоемкости дисциплины. К одному из основных типов дисперсных систем относятся ультрамикрогетерогенные системы, размеры частиц которых составляют 10÷100 нм. Поэтому описание ультрамикрогетерогенных

систем, их методов получения и параметров устойчивости имеет непосредственное отношение к химии наносистем.

– Разработана рабочая программа, курс лекций и программа практических занятий по учебной дисциплине "Физико–химические основы нанотехнологий". Преподавание дисциплины проводится уже в течение трех лет. В отличие от существующей учебной литературы, основное внимание в преподавании дисциплины уделяется вопросам химии наносистем, связи теоретических проблем нанохимии с другими учебными дисциплинами программ подготовки бакалавров и магистров, практическому значению наносистем в химии и химической технологии.
– Рабочими программами дисциплин «Коллоидная химия» и «Поверхностные явления и дисперсные системы», а также специальных дисциплин «Теории адсорбции на твердых поверхностях», «Механизмы процессов на твердых поверхностях», «Кинетика гетерогенных и гетерогенно–каталитических процессов» предусмотрено подробное рассмотрение тем «Поверхностные пленки», «Закономерности адсорбции на твердых пористых адсорбентах» и «Кинетика каталитических процессов». Объем часов на данные разделы оценить сложно, т.к. адсорбционные процессы составляют основу перечисленные выше дисциплин. Поверхностные пленки мономолекулярной толщины, например, пленки Лэнгмюра–Блоджетт, являются основой технологий получения наносистем, использующихся в современных микроэлектронике и компьютерных технологиях. В большинстве процессов адсорбции на твердых адсорбентах, например, в технологиях адсорбционного разделения веществ различного назначения, используются молекулярные сита и микропористые адсорбенты, поры которых имеют размеры 1÷100 нм. Поры таких систем по конфигурации и физико–химическим свойствам аналогичны нанотрубкам, и рассмотрение теории адсорбции на микропористых адсорбентах, описание состояния веществ в адсорбционных объемах пор являются основными теоретическими проблемами процессов в наносистемах. Большинство гетерогенных катализаторов относятся к твердым микропористым адсорбентам, и теоретические представления о механизмах и кинетике каталитических процессов можно считать основой теории процессов в наносистемах с твердой дисперсионной средой. Таким образом, теоретические подходы к описанию поверхностных явлений, адсорбционных и каталитических процессов в поверхностных слоях наноразмеров, в целом, имеют непосредственное отношение к теории наносистем.

Контакты:

Кафедра физической и коллоидной химии
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7, тел. (4932) 32-92-41,
факс (4932) 41-79-95, e-mail: physchem@isuct.ru
Заведующий кафедрой Улитин Михаил Валерьевич

Кафедра тонкого органического синтеза

Кадровый состав кафедры:
На кафедре работают 6 преподавателей, в том числе 4 доктора наук.
Проблемная лаборатория кафедры включает четырех научных сотрудников – кандидатов наук.
Зав. кафедрой – доктор химических наук профессор Шапошников Г.П.

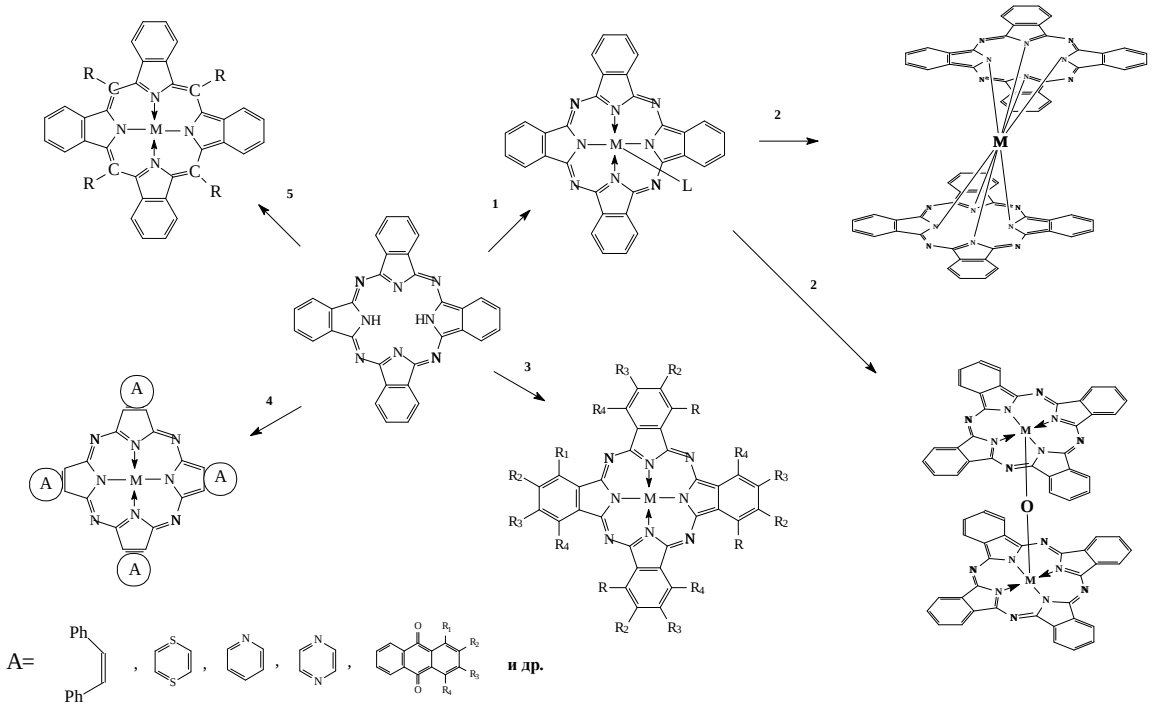
Основное научное направление кафедры:
«Химия и физикохимия фталоцианинов и родственных соединений»

На кафедре технологии тонкого органического синтеза ИГХТУ в течение длительного времени развивается научное направление, связанное с целенаправленным синтезом новых фталоцианиновых (Pc) и родственных им макрогетероциклических соединений и выявлению перспектив использования их в качестве наноматериалов.

Основные направления модификации фталоцианина

1. Вариация центрального иона металла (M^{3+}, M^{4+}, M^{5+}) с целью получения экстракомплексов L_nMPc с различным числом и геометрическим расположением экстралигандов (L).
2. Модификация экстракомплексов $L_{1-2}MPc$ по центральному иону металла с получением фталоцианиновых и подобных им соединений «сэндвичевого» строения (μ-оксодимеры MPc, несимметричные металлодифталоцианины и их структурные аналоги).
3. Введение в бензольные кольца электронодонорных и/или электроноакцепторных заместителей.
4. Замена бензольных колец фталоцианинового лиганда на гетероциклические и другие ароматические остатки.
5. Замена мостиковых атомов азота на метиленовые группы (переход к тетрабензопорфиринам, моно-, ди- и триазатетрабензопорфиринам и их мезозамещенным).

Полученные результаты показывают, что изменение молекулярной структуры в результате химической модификации по периферийной части порфиразинового макроцикла и металлу-комплексообразователю приводит к существенному изменению ряда свойств, в частности растворимости, термической и химической устойчивости, способности к ассоциации, электронно-оптических, электрофизических, люминесцентных, каталитических и других, что позволяет целенаправленно получать на их основе новые эффективные наноматериалы для электроники, катализа, биомедицины и т.д.



Перспективы практического использования фталоцианинов и их структурных аналогов

Катализаторы различных окислительно-восстановительных реакций

Окисление сернистых соединений

Изучены каталитические свойства ряда металлофталоцианинов в реакциях окисления сероводорода, меркаптанов и других серусодержащих соединений при очистке высокосернистых нефтей, газоконденсатов, промышленных газовых выбросов и сточных вод [2].

Представленный на выставке научных достижений Ивановской области «Инновации – 2006» катализатор жидкофазного окисления сернистых соединений на основе фталоцианина кобальта предложен в качестве эффективного катализатора сероочистки в химической, нефтехимической и других областях промышленности. По своей активности в процессах сероочистки углеводородного сырья он не уступает промышленному зарубежному катализатору «Merox» и лучшему отечественному катализатору «ИВКАЗ». По активности он превосходит «Merox» более чем в 3 раза, а «ИВКАЗ» в 1.2 – 1.4 раза. По стабильности превосходит «ИВКАЗ» в 1.3 – 2.1 раза и почти в 4 раза «Merox».

Катализаторы гетерогенного восстановления оксидов азота аммиаком

Радикальным и наиболее эффективным методом очистки газов от оксидов азота является их каталитическое восстановление аммиаком до азота и воды. В этой связи исследована каталитическая активность $MPc(COOH)_n$ (M= Cu, Zn, Co, Ni; n= 4 или 8) в реакции гетерогенного

восстановления оксидов азота аммиаком [3, 4].

Показана высокая каталитическая активность исследованных соединений. Степень очистки газовой смеси от оксидов азота в зависимости от структуры соединений изменяется в пределах 87 – 99 %. Максимальной каталитической активностью обладает $CoPc(3,5\text{-}COOH)_8$.

Преобразователи световой энергии поверхностно-барьерного типа

Результаты исследования фотоэлектрических свойств фталоцианинов позволили определить группу наиболее перспективных соединений, на основе которых были созданы фотопреобразователи (ФП) световой энергии в электрическую поверхностно-барьерного типа SnO_2/ОПП/Al, где ОПП - фоточувствительный Pc или его структурный аналог [5, 6]. Параметры ФП в вакууме изменяются в достаточно широких пределах и существенным образом зависят от химического строения комплексов. Напряжение холостого хода V_{xx} имеет значения 0.25 – 0.43 В, а ток короткого замыкания $I_{кз}$ изменяется в пределах 0.002 – 0.8 А/м^2 при освещенности 10^4 лк.

Переход от металлофталоцианинов к соответствующим комплексам тетрабензопорфина (TBP) сопровождается уменьшением значений $I_{кз}$ более, чем на порядок. ФП на основе азааналогов TBP по своим характеристикам занимают промежуточное положение. Максимальную эффективность имеют ФП на основе ClInPc. По своим параметрам они превосходят ФП на основе фталоцианинов других металлов и прочих органических полупроводников [7-9].

ФП типа SnO_2/ОПП/Al стабильно и эффективно работают в вакууме. На воздухе их фотоэлектрические характеристики в течение короткого периода времени необратимо деградируют. В этой связи была предпринята попытка использования в качестве материалов барьерных контактов различных металлов и исследования фотоэлектрических и деградационных характеристик модельных ФП на основе M(III)Pc. Показано, что применение контактов из олова и сурьмы позволяет стабилизировать работу ФП. Структура SnO_2/ClAlPcCl/Sb обладает наименьшим темпом деградации фотоэлектрических характеристик; 50 % спад максимальной мощности ($P_{мах} =: I_{мах\ кз.} * V_{мах\ xx}$) наблюдается не ранее, чем через 4000 часов.

С целью определения области максимальной фоточувствительности исследованы спектральные характеристики ФП на основе ClMPc. Максимальная фоточувствительность ClMPc имеет место в области 650 - 850 нм и практически не затрагивает коротковолновую область видимой части спектра (400 - 550 нм). В связи с этим разработан ФП типа SnO_2/ClMDATBP/Al и проведено сопоставительное изучение его фоточувствительности с чувствительностью образцов на основе ближайших структурных аналогов. Фоточувствительность ФП с использованием ClMDATBP в несколько десятков раз больше чувствительности элементов на основе ClMPc и ClMTATBP, которые практически не чувствуют излучение в области 450 - 460 нм.

(DATBP и TATBP – соответственно диаза- и триазатетрабензопорфирины).

Фотопреобразователи на основе гетероструктур неорганический/органический полупроводник

С целью расширения спектрального диапазона действия и повышения стабильности работы на воздухе изготовлены ФП на основе гетеропереходов (ГП) неорганический/органический полупроводник типа $SnO_2/CdS_{0.6}Se_{0.4}$/ClAlPcCl/CuI. При освещении ФП такого типа светом имитатора солнечного излучения установлено, что при освещении через слой CuI V_{xx} = 0.73 В и $I_{кз}$ = 11 А/м^2, а при освещении через слой SnO_2 V_{xx} = 0.72 В и $I_{кз}$ = 9.2 А/м^2. Полученные параметры значительно превышают характеристики аналогичных по структуре ФП [10].

Спектральный диапазон действия ФП на основе $CdS_{0.6}Se_{0.4}$ /ClAlPcCl составляет 400 -800 нм и расширен в коротковолновой части спектра по сравнению с преобразователями на основе М/ОПП. Стабильность работы ФП на основе ГП значительно выше, чем ФП на основе барьеров Шоттки. Так, значение V_{xx} преобразователей на основе ГП защищенных кремнийорганическим герметиком, не изменяется в течение 1000 часов.

Фотоэлектрохимические преобразователи световой энергии

Преобразование световой энергии в электрическую возможно не только в твердотельных ФП, но и в фотоэлектрохимических системах, являющихся аналогами переходов металл-полупроводник, в которых вместо металла используется электролит. В этой связи экстракомплексы ClMPc (M = Al, Ga, In), показавшие лучшие результаты в тонкопленочных ФП, были апробированы в качестве фоточувствительных электродов электрохимических преобразователей световой энергии в электрическую [11].

Установлено, что у всех исследованных Pc наблюдается характерное увеличение фотоактивности при переходе из щелочной (pH = 14) в кислую область. При мощности падающего света 1.2 кВт/м^2 максимальные значения фотопотенциала и фототока соответственно равны: для ClGaPc 0.45 В и 3.8×10^{-5} А, для ClInPc 0.56 В и 6.2×10^{-5} А, для ClAlPcCl 0.47 В и 4.2×10^{-5} А.

В целом, параметры преобразователей значительно превосходят характеристики элементов с комплексами других металлов.

Электрохромные материалы

Электрохромизм впервые обнаружен у дифталоцианинов РЗЭ [12, 13]. С целью выявления новых электрохромных материалов исследованы электрохимические свойства несимметричного дифталоцианина PcZrPc(3-Cl)$_4$ [14].

В нейтральной среде (1М KNO_3,) при положительном потенциале 0.5 В наблюдается возрастание тока и одновременное изменение цвета слоя PcZrPc(3-Cl)$_4$ от синего до коричневого. Этот цветовой переход является обратимым и многократно наблюдаемым эффектом. При отрицательной

полярности рабочего электрода (до -0.9 В) цвет пленки не изменяется и остается синим. В отличие от исследуемого комплекса, Pc_2Lu (ярко выраженный электрохромный материал) в интервале от -0.9 до +0.9 В изменяет свою окраску от голубой через зеленую до коричневой. Причем, переход зеленый-коричневый происходит при потенциале +0.6 В, что на 0.1 В выше, чем для перехода синий-коричневый у комплекса $PcZrPc(3\text{-}Cl)_4$.

$PcZrPc(3\text{-}Cl)_4$ в кислой среде (1М HNO_3) в интервале потенциалов -0.2 - +0.9 В меняет свою окраску от синей до коричневой, причем цветовой переход осуществляется при потенциале +0.3 В, что на 0.1 В меньше для цветового перехода зеленый-коричневый в случае Pc_2Lu. При отрицательных потенциалах изменение окраски $PcZrPc(3\text{-}Cl)_4$ не происходит и цвет пленки остается синим.

Адсорбционно-полупроводниковые датчики токсичных газов

За последние десятилетия в научно-технической литературе появились сведения об эффективном использовании органических полупроводников, включая Pc, в качестве материалов чувствительных элементов датчиков (ЧЭД) для определения состава сложных газовых смесей. В этой связи MPc различного строения исследованы в качестве материалов ЧЭД токсичных газов [15-17]. Изучено влияние газов различной химической природы (H_2S, NO_2, Cl_2) на изменение проводимости тонкопленочных образцов. Установлено, что в присутствии указанных газов некоторые MPc изменяют свою электропроводность на 1 - 2 порядка. Результаты исследований позволили выбрать в качестве материалов ЧЭД Cl_2SiPc, $ClAlPc(4\text{-}C1)_4$, которые обнаруживают в комплексе высокую чувствительность, селективность и быстродействие электрического сигнала к воздействию газа. Пределы обнаружения H_2S, NO_2, Cl_2 с использованием ЧЭД на основе перечисленных соединений составляют 0.5; 0.2; 0.1 мг/м^3 соответственно. Времена отклика находятся в пределах 60 - 80 с. Основные метрологические характеристики датчиков указывают на возможное использование их при создании малогабаритных автономных газоанализаторов.

Полупроводниковые материалы для варисторов и термисторов

В настоящее время описаны варисторы на основе неорганических материалов и практически отсутствуют данные о приборах на основе органических соединений. Нами исследованы некоторые замещенные CuPc в качестве органических полупроводников для изготовления варисторов. Установлено, что вольтамперная характеристика (ВАХ) образца в интервале 0 - 80 В изменяется в соответствии с омическим законом. При более высоких напряжениях характер ВАХ свидетельствует о нелинейной зависимости тока от приложенного напряжения. Коэффициент нелинейности (В*). являющийся основным параметром варистора, при напряжениях более 80 В в среднем равен 3.5 – 3.8. Близкие по значениям величины В* характерны для варисторов на основе неорганических полупроводников [18].

Термисторы представляют собой полупроводниковые резисторы с большим температурным коэффициентом сопротивления. В массовом производстве термисторов используют методы керамической технологии, основанные на спекании порошковых материалов в твердое компактное тело определенной формы и размеров. Значительные материальные и энергетические затраты являются основными недостатками такой технологии. Нами с использованием вакуумной технологии изготовлены модельные образцы тонкопленочных терморезисторов на основе некоторых комплексов азатетрабензопорфиринов фталоцианинов.

Высокие значения терморезистивных параметров, сопоставимых с характеристиками терморезисторов на основе неорганических соединений, позволяют сделать вывод, что исследованные комплексы представляют несомненный интерес в качестве материалов высокочувствительных термисторов для измерения и регулирования температур.

Жидкие кристаллы

Изучены жидкокристаллические свойства большой группы вновь синтезированных водо- и органорастворимых фталоцианинов [19-21]. Выявлены закономерности изменения этих свойств в зависимости от природы металла, характера, числа и положения заместителей. Значительно расширен круг дискотических мезогенов фталоцианинового типа, проявляющих лиотропные и термотропные свойства, а также обладающих амфотропией. У фталоцианинов меди, содержащих объемные сложноэфирные заместители обнаружен энантиотропный мезоморфизм. При охлаждении образцов сохраняется текстура мезофазы в застеклованном состоянии (T_g = 25 ^oC), что создает предпосылки использования их в качестве наноматериалов в оптоэлектронике.

Люминесцентные материалы

Ряд синтезированных экстракомплексов лантанидов с фенилзамещенными порфиразинами (LMTAP$(Ph)_{4-8}$) и аннелированными и серусодержащими гетероциклами ((Acac)MTAP$(ЭДТ)_4$) проявляют люминесцентные свойства [22-24].

Для большинства из них при возбуждении светом в области полосы Соре (~ 350 нм) обнаружена молекулярная люминесценция (480 – 500 нм), а также для комплексов иттербия – 4f-люминесценция в ближней ИК области (980 – 1000 нм).

На основании результатов исследований, представленных в таблице, отмечено:

• для исследованных комплексов удалось зафиксировать как молекулярную люминесценцию, так и люминесценцию ионов Yb^{3+} в ближней ИК области спектра;

• спектр молекулярной люминесценции зеркально симметричен ЭСП. В отличие от ЭСП, положение максимумов в спектрах люминесценции в ряду комплексов Yb→Er→Lu претерпевает сдвиг в длинноволновую область на 10 нм;

• наибольшим квантовым выходом при люминесценции Yb^{3+}

обладают комплексы с ацетилацетонатным экстралигандом. Являясь бидентатным экстралигандом, ацетилацетонат-анион эффективно экранирует ион лантанида от тушащих 4-f люминесценицию молекул растворителя.

Спектрально-люминесцентные характеристики порфиразинов

Комплекс	Молекул. люминесценция			люминесценция Yb^{3+}		
	λлюм max, нм	**φ ×10³**	**τ, нс**	**λлюм max , нм**	**φ ×10³**	**τ, мкс**
(Acac)ErTAP (**52**)	485, 508 пл.	0.25	0.2	-	-	-
(Acac)ErTAP$(Ph)_4$ (**54**)	485, 508 пл.	0.22	0.3	-	-	-
(Acac)ErTAP$(Ph)_8$ (**40**)	485, 508 пл.	0.23	0.3	-	-	-
ClYbTAP$(Ph)_8$ (**24**)	-	-	-	980	0.26	0.8
(AcO)YbTAP$(Ph)_8$ (**39**)	-	-	-	980	0.35	0.9
(Acac)YbTAP$(Ph)_8$ (**41**)	-	-	-	980	1.02	1.1
(Acac)ErTAP$(ЭДТ)_4$ (**42**)	485, 508 пл.	0.22	0.5	-	-	-
(Acac)YbTAP$(ЭДТ)_4$ (**43**)	480 508пл	0.18	0.22	980	1.12	1.2
(Acac)LuTAP$(ЭДТ)_4$ (**44**)	490 510 пл.	1.7	24	-	-	-

С учетом этого, а также более высокой устойчивости и растворимости в широком наборе органических растворителей по сравнению с проявляющими аналогичные свойства мезо-замещенными порфиринами синтезированные комплексы являются перспективными для биомедицинских исследований в качестве диагностических и лечебных препаратов, прикладной спектроскопии и в других областях.

Проведенные исследования в области фталоцианинов и их структурных аналогов позволили открыть большую группу соединений, перспективных для научного и практического использования, в том числе и в качестве эффективных наноматериалов: катализаторов различных окислительно-восстановительных процессов, фотопреобразователей, адсорбционно-полупроводниковых датчиков токсичных газов, жидких кристаллов, электрохромных и люминесцентных материалов.

Исследования по выявлению перспектив практического использования фталоцианинов и их структурных аналогов проводились совместно с учеными следующих организаций: Институт проблем химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Институт катализа им. Г.К.

Борескова СО РАН, Институт физики и Институт физической химии им. А.В. Богатского НАН Украины, Нижегородский государственный технический университет им. Н.И. Лобачевского, Вологодский государственный университет, Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, Ивановский государственный университет.

Список литературы

1. *Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш. В.Е.* Электрофизические, фотоэлектрические и оптические свойства модифицированного фталоцианина / Успехи химии порфиринов. Т.2. СПб.: НИИ химии СПбГУ. 1999. С. 190-222.
2. *Майзлиш. В.Е., Шапошников Г.П.* Сульфо- и карбоксиметаллофталоцианины – катализаторы окислительно-восстановительных реакций / Успехи химии порфиринов / под ред. О.А. Голубчикова. Т.4. СПб.: НИИ химии СПбГУ. 2004. С. 327.
3. *Майзлиш В.Е., Величко А.В., Снегирева Ф.П., и др.* А.С. 1 590 111 (СССР). Б.И. 1990, № 33; *Майзлиш В.Е., Величко А.В., Снегирева Ф.П., и др.* А.С. 1 699 552 (СССР). Б.И. 1991, № 47; *Майзлиш В.Е., Величко А.В., Шапошников Г.П.* А.С. 1 761 235 (СССР). Б.И. 1992, № 34.
4. *Величко А.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Смирнов Р.П.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. № 2. С. 47.
5. *Федоров М.И., Шорин В.А., Шапошников Г.П. и др.* Фоточувствительный слой. А.С. 534 808 (СССР) Б.И. 1977. № 41.
6. *Осипов Ю.М., Шапошников Г.П., Смирнов Р.П. //* Тез. докл. XIII Всесоюзн. совещ. по органическим полупроводникам. М., 1984. С. 169.
7. *Симон Ж., Андре Ж.-Ж.* Молекулярные полупроводники. Фотоэлектрические свойства и солнечные элементы. М.: Мир, 1988. 344 с.
8. *Chambenlein G.A.* // Solar cells. 1983. V. 8. № 1. P. 47.
9. *Loutfy R.O., Sharp J.H., Hsiao C.K., Ho R.* // J. Appl. Phys. 1981. V.8. P. 5218.
10. *Hor A.M., Loutfy R.O.* // Appl. Phys. Lett. 1983. V.42. № 42P. 165.
11. *Илатовский В.А., Осипов Ю.М., Комиссаров Г.Г., Шапошников Г.П.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 8. С. 2237.
12. *Москалев П.Н., Сибилев А.И., Серов В.П.* // Электрохимия. 1988. Т. 24. № 10. С. 1314.
13. *Riou M.T., Clarisse C.* // J. Electroanal. Chem. 1988. V. 249. P. 181.
14. *Кулинич В.П., Шапошников Г.П.* // ЖОХ. 2003. Т. 74. Вып. 5. С. 83.
15. *Аношкин. М.Ю., Пахомов Л.Г., Фель Я.А., Шапошников Г.П.* // Тез. докл. Всесоюзн. конф. “Химические сенсоры-89”. Л., 1989. С. 126.
16. *Пахомов Л.Г., Шапошников Г.П., Спектор В.Н. и др.* // Изв. АН. Серия хим. 1996. № 2. С. 236.
17. *Алексеев Л.Н., Дубенсков П.И., Кучеренко В.М., Шапошников Г.П.* // Тез. докл. Всесоюзн. конф. “Современное состояние аналитического приборостроения в области анализа газовых сред и радиоспектроскопии”.

Смоленск, 1991. С. 89.
18. *Пасынков В.В., Чиркин Л.К., Шинков А.Д.* // Полупроводниковые приборы. М.: Высшая школа. 1973. 398 с.
19. *Быкова В.В., Усольцева Н.В., Ананьева Г.А., Шапошников Г.П., Майзлиш В.Е.* // Изв. АН. Сер. физич. 1998. Т. 62. № 8. С. 1647.
20. *Смирнова. А.И., Майзлиш В.Е, Усольцева Н.В., Быкова В.В., Ананьева Г.А., Кудрик Е.В., Шапошников Г.П.* // Изв. АН. Сер. химич. 2000. № 1. С. 129.
21. *Usol'tseva N., BykovaV., Ananjeva G.* // Mol.Cryst. Liq. Cryst. 2000. Vol. 352. P. 45.
22. *Русакова Н. В., Кулинич В. П., Шапошников Г.П. и др.* // Журнал прикладной спектроскопии. 2006. Т. 173, №5. с. 693.
23. *Sergiv Zhuravlyov, Thaisia Lebedeva, Vladimir Kulinich.* // J. Porphirins and Phthalocyanines. 2006. Vol. 10. № 4-6. p. 929.
24. *Кулинич В. П., Шапошников Г. П., Хелевина О. Г. и др.* Пат. РФ 2268892 (2006) Б. И. №3 от 27. 01. 2006.

Образовательная деятельность кафедры в области нанотехнологий.

В настоящее время полученные научные результаты в области наноматериалов используются в преподавании следующих специальных дисциплин:

- Химическая технология органических веществ.
- Химия и технология органических красителей.
- Химия и технология химико-фармацевтических препаратов.
- Технология готовых лекарственных форм.

Контакты:

Телефон: (4932) 30-73-46, доп. 3-23.
E-mail: ttos@isuct.ru
Заведующий кафедрой Шапошников Геннадий Павлович

Кафедра «Технология пищевых продуктов и биотехнология»

Общие сведения

Кафедра пищевых продуктов и биотехнологии образована в 2005 году. В настоящее время штат кафедры включает 7 преподавателей и одного научного сотрудника. На кафедре проходят обучение 5 аспирантов и 10 магистрантов. Обучение студентов осуществляется по двум специальностям – «Технология жиров, эфирных масел и парфюмерно-косметических продуктов» и «Пищевая биотехнология».

Основные направления работы в области нанотехнологий включают разработку способов получения наноразмерных дисперсий металлов и исследование их биоцидных свойств, а также исследования закономерностей процессов автоосаждения с целью защиты от коррозии.

Разработка способов получения наноразмерных дисперсий металлов и исследование их биоцидных свойств

В рамках этого направления изучены способы получения и свойства дисперсий меди и серебра при использовании серосодержащих восстановителей – диоксида тиомочевины и гидроксиметансульфината натрия (ГМС). Частицы дисперсной металлической фазы получали восстановлением ионов Cu^{2+} и Ag^{+} в водных и водно-органических средах. Для стабилизации получаемых дисперсий в раствор вводили добавки желатина. Определение размеров частиц металлов проводили двумя методами. Первым являлся метод просвечивающей электронной микроскопии. В результате обработки трех серий экспериментов для дисперсий металлов в различных средах получали кривые распределения частиц дисперсной фазы по размерам. На рис. 1 приведены примеры таких зависимостей для дисперсий меди, полученных в среде вода-изопропанол, вода-четыреххлористый углерод и вода-бензол. Рис. 1 показывает, что наименьший размер частиц дисперсной фазы достигается при проведении синтеза в водно-спиртовой среде. Установлено, что более монодисперсный характер распределения частиц достигается при увеличении концентрации спиртовой добавки в расчете на количество ионов Cu^{2+} в растворе. В отличие от других используемых растворителей спирты хорошо растворимы в воде, могут проявлять восстановительные свойства и являются поверхностно-активными веществами. Использование других органических добавок также позволяет получать частицы дисперсной фазы в наноразмерном состоянии, однако распределение этих частиц по размерам является более полидисперсным.

Определение размеров частиц дисперсной фазы проводили также методом динамического светорассеяния - фотон-корреляционной спектроскопии (ФКС).

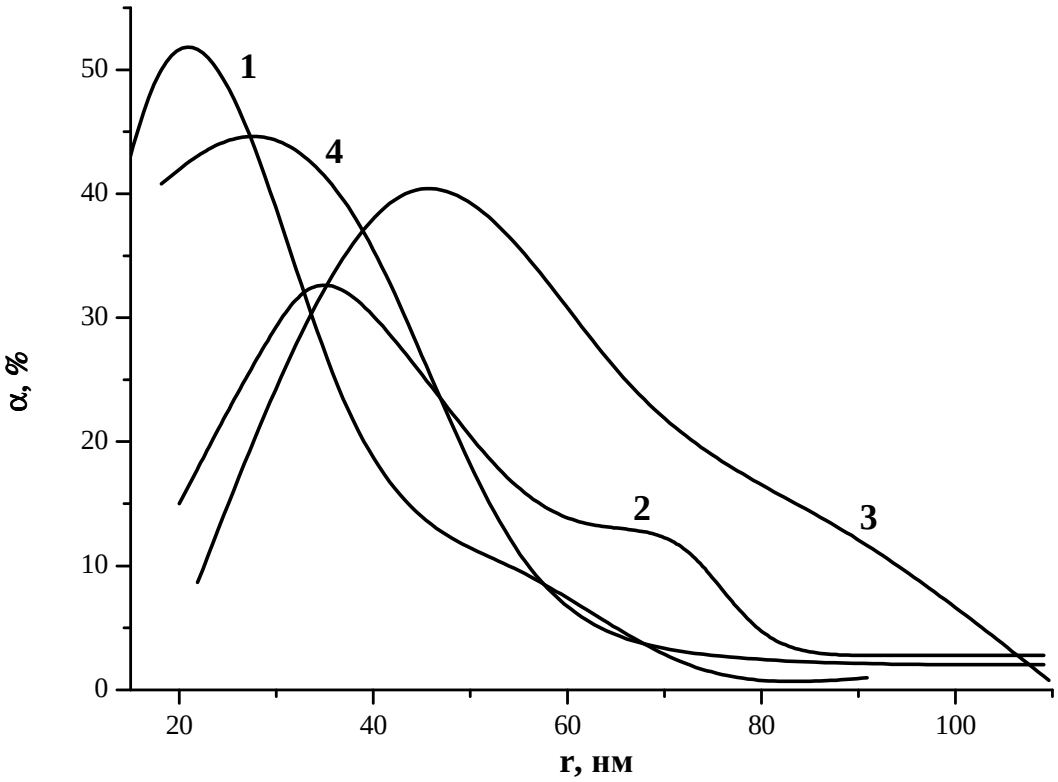


Рис. 1. Распределение частиц меди α (%) по размерам r (нм) в дисперсиях, полученных при 343 К, [ГМС] = $2{,}54\cdot10^{-2}$ моль/л, [Желатин] = 3 г/л, в среде вода – органический растворитель (10 об. %): 1- изопропанол, [$CuSO_4$] = $1{,}25\cdot10^{-3}$ моль/л; 2- изопропанол, [$CuSO_4$] = $12{,}5\cdot10^{-3}$ г/л; 3- бензол, [$CuSO_4$] = $12{,}5\cdot10^{-3}$ моль/л; 4- CCl_4, [$CuSO_4$] = $12{,}5\cdot10^{-3}$ моль /л.

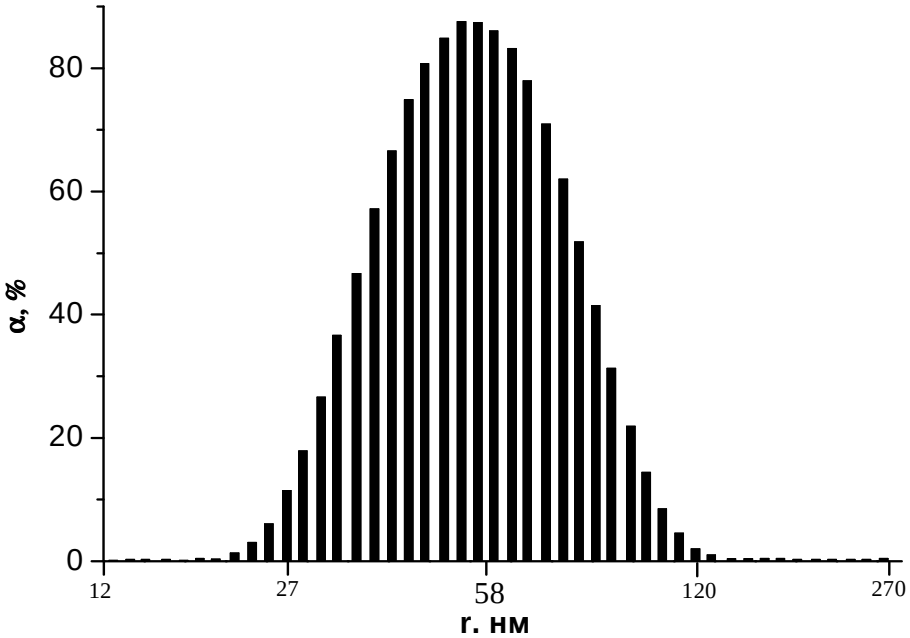


Рис. 2. Распределение частиц меди α (%) по размерам r (нм) в дисперсиях, полученных при 343 К, [ГМС] = $2{,}54\cdot10^{-2}$ моль/л, [Желатин] = 3 г/л, в среде вода – изопропанол (10 об. %), [$CuSO_4$] = $1{,}25\cdot10^{-3}$ моль/л.

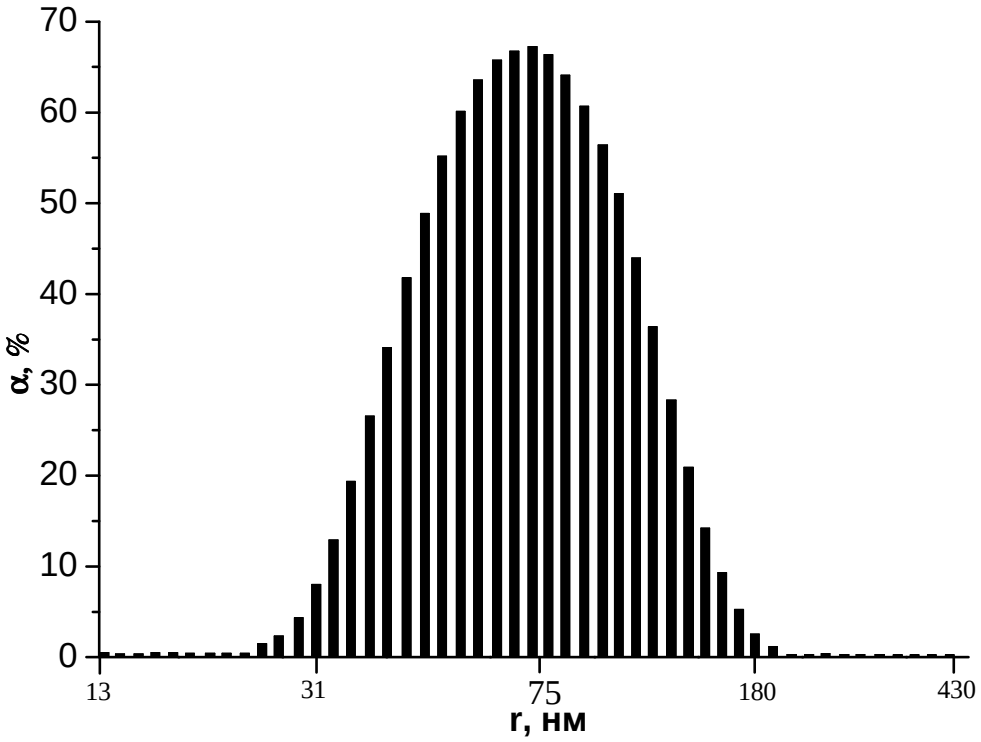


Рис. 3. Распределение частиц меди α (%) по размерам r (нм) в дисперсиях, полученных при 343 К, [ГМС] = $2{,}54\cdot10^{-2}$ моль/л, [Желатин] = 3 г/л, в среде вода – изопропанол (10 об. %), [$CuSO_4$] = $12{,}5\cdot10^{-3}$ моль/л.

В методе ФКС средний гидродинамический радиус частиц включает в себя, кроме собственно радиуса частиц, толщину двойного электрического слоя, а также толщину пленки, адсорбированной на поверхности частиц (при стабилизации поверхностно-активными веществами или высокомолекулярными соединениями). Результаты определения размеров частиц методом ФКС представлены на рис. 2 и 3. Следует отметить, что размеры частиц, полученные методом ФКС, по сравнению с методом просвечивающей электронной микроскопии несколько выше. Это объясняется тем, что в первом методе регистрируется размер самой металлической фазы, в методе ФКС – гидродинамический радиус. Вместе с тем подтверждено предположение о влиянии соотношения концентрации Cu^{2+} и спирта на размер частиц и характер распределения последних по радиусам. Монодисперсный состав дисперсии и меньшие размеры частиц обеспечиваются стабилизацией слоями ПАВ из молекул спирта в дополнении к желатиновым оболочкам.

Установлено, что полученные в присутствии желатина дисперсии металлов имеют высокую агрегативную устойчивость. Так, при pH раствора 2,2-3,2 дисперсии серебра устойчивы в течение нескольких месяцев, Термоустойчивость системы также достаточно высока (до 373 К). С использованием дифрактометра ДРОН-3М установлено, что предлагаемый метод синтеза дисперсий серебра позволяет получать частицы дисперсной фазы со средним размером 52÷63 нм. Близкие значения размеров частиц дает и метод фотон-корреляционной спектроскопии.

Исследования микробиологической активности наноразмерных дисперсий серебра проводились по отношению к тест-культурам прокариотических грамположительных (Staphylococcus albus) и грамотрицательных (Escherichia coli) микроорганизмов и эукариотических (грибы Candida albicans) микроорганизмов. Эксперимент осуществляли методом внесения препаратов в лунки питательного агара и методом диффузии в агар с применением бумажных дисков, пропитанных дисперсиями металлов, на плотных питательных средах. Результаты исследований показали высокий биоцидный эффект наноразмерных частиц Ag, превосходящий эффект ионов указанных металлов. Так, ионы Ag^+ не влияют на рост дрожжевых клеток, в то время как наночастицы металлов подавляют рост микроорганизмов, угнетая ферментативные процессы. Наноразмерные дисперсии серебра прочно удерживаются на поверхности фильтров, что открывает перспективы использования синтезированных дисперсий в экологических целях для защиты воды и пищевых продуктов от контаминации микроорганизмами.

Основные публикации

И.Н. Терская, Д.С.Сальников, С.В.Макаров, О.В.Яровая, С.А.Лилин, Химический метод синтеза стабильных наноразмерных водно-органических дисперсий меди. Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. N 5. С.503.

Д.С.Сальников, Кислотно-основные свойства сульфоксиловой кислоты и диоксидов тиомочевин и их реакционная способность в редокс-процессах. Дисс. канд. хим. наук. Иваново, 2008, 110 с.

Е.В.Найденко, Е.В.Гарасько, И.Н.Терская, С.В.Макаров. Микробиологическая активность наноразмерных дисперсий меди и серебра. Тезисы докл. 3-й Региональной конференции молодых ученых “Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения)”, Иваново, 2008, с. 116.

Исследования закономерностей процессов автоосаждения с целью защиты от коррозии

В рамках работ по второму направлению исследовано влияние фосфатирования на формирование автофорезных полимерных покрытий на алюминии на основе олигомера КЧ-0125. Изучены закономерности адсорбции на алюминии и его сплавах. Найдены пути активации фосфатных пленок. Изучено влияние pH автофорезной ванны, времени процесса, концентрации компонентов, температуры отверждения полимерного покрытия на качество покрытия. Предложен универсальный технологический процесс автофоретического нанесения полимерных покрытий на сборные конструкции из алюминиевых сплавов. Разработанная технология автофоретического нанесения полимерных покрытий прошла производственные испытания на ОАО НИИ Приборостроения им. В.В.Тихомирова, г. Жуковский Московской обл., и принята к внедрению. Изучены физико-химические закономерности

автоосаждения карбоксилсодержащих олигомеров на сложнопрофильные конструкции из меди и ее сплавов, изучены основные процессы и факторы, влияющие на образование гелеобразных защитных пленок.

Основные публикации по этому направлению

Е.В.Клейн, С.С.Симунова, В.К.Горшков, Влияние фосфатирования на качество автоосаждения лака КЧ-0125 на поверхности алюминия и его сплавов. Изв. вузов. Химия и хим.технол. 2006. Т. 49. Вып. 1. С. 45.

С.С.Симунова, М.О.Месник, Е.А.Павлов, В.К.Горшков, Автофоретическое формирование полимерных покрытий на поверхности меди и ее сплавов. Изв. вузов. Химия и хим.технол. 2008. Т. 51. Вып. 3. С. 69.

С.С.Симунова, Е.В.Клейн, В.К.Горшков, Термоотверждение полимерных покрытий, Изв. вузов. Химия и хим.технол. 2008. Т. 51. Вып. 6. С. 39.

Образовательная деятельность кафедры в области нанотехнологий

Нанотехнологические вопросы широко представлены в образовательной деятельности кафедры. Так, в курсе “Основы биотехнологии” рассматриваются важнейшие аспекты нанобиотехнологии, в частности, методы направленной доставки лекарств, использование нанометаллов в медицине и биотехнологии. При чтении лекций по дисциплине “Основы химии и технологии эфирных масел, фитопрепаратов, синтетических душистых веществ и парфюмерно-косметических продуктов” обсуждаются вопросы создания и применения нанокосметических средств (наноэмульсий, фуллеренов, ультрафиолетовых фильтров на основе диоксида титана и оксида цинка). Поскольку сотрудниками кафедры исследуются редокс-превращения биологически важных малых молекул (нитрита, оксида азота (II), диоксида углерода и др), связь этих процессов с нанохимией, обусловленная, в частности, необходимостью создания наноплатформ для направленной доставки NO, рассматривается при осуществляемой на кафедре подготовке магистров по программе “Химия и технология биологически активных веществ”. Материалы по этому вопросу использовались проф. С.В.Макаровым при чтении лекции “Малые молекулы и нанобиотехнологии”, прочитанной на Всероссийской школе-семинаре “Нанобиотехнологии: проблемы и перспективы ” (Белгород, 2008). В работе школы-семинара приняли участие молодые преподаватели кафедры и обучающиеся на ней магистранты.

Контактная информация:

E-mail: makarov@isuct.ru **Телефон:** (4932)32-73-57
Заведующий кафедрой Макаров Сергей Васильевич

Кафедра органической химии

Общие сведения

Кафедра органической химии основана в 1918 г. Сейчас на ней работают 14 преподавателей (трое по совместительству), 4 сотрудника проблемной лаборатории, 1 докторант и 7 аспирантов. В числе преподавателей и научных сотрудников 10 докторов наук, из которых 6 имеют звание профессора, трое – Заслуженные деятели науки РФ, четверо отмечены знаком «Почетный работник высшей школы». Б. Д. Березин, О. А. Голубчиков и А. С. Семейкин – лауреаты Премии Правительства РФ в области науки и техники, Б. Д. Березин также – лауреат Государственной премии СССР.

Основными научными направлениями исследований кафедры являются синтез порфиринов и родственных соединений, исследование их физико-химических и координационных свойств, практическое применение порфиринов и их аналогов, новые материалы и технологии на основе поверхностно модифицированных полимеров.

По порфириновой тематике сотрудники кафедры опубликовали 10 монографий, организовали и провели более 20 международных конференций и школ молодых ученых. Ежегодно публикуется более 30 патентов и статей в реферируемых отечественных и зарубежных журналах.

О.А. Голубчиков
Синтез, свойства и применение наноразмерных порфириновых структур
Порфирины и наноматериалы на их основе

Порфирины обладают комплексом уникальных свойств, привлекающих постоянное внимание специалистов в различных областях знаний. Свидетельством тому служит серия монографий «Успехи химии порфиринов» [1], изданных в России, и 20-томное издание «Porphyrin handbook», выпущенное за рубежом. Дело не в том, что даже самые простые и доступные порфирины, например тетрафенилпорфирин и фталоцианин, имеют наноразмеры (рис. 1), а в том, что эти ароматические макроциклические лиганды образуют рекордные по термодинамической стабильности координационные соединения, обладающие высокой каталитической активностью в химических, электрохимических и фотохимических процессах. Существенно, что порфирины и металлопорфирины характеризуются высокой химической, термо- и фотохимической стабильностью и стабильностью в условиях электрохимической коррозии.

В ряде случаев уникальные свойства порфиринов проявляются в виде сложных структур, имеющих наноразмеры. Так, природные металлопорфирины – гем крови и хлорофилл проявляют свои биологические функции в составе наноразмерных супрамолекулярных комплексов.

В данном обзоре суммированы результаты исследований в области

синтеза, исследования и применения наноразмерных порфириновых систем, выполненных на кафедре органической химии Ивановского государственного химико-технологического университета, а также работ, выполненных в кооперации с другими научными коллективами.

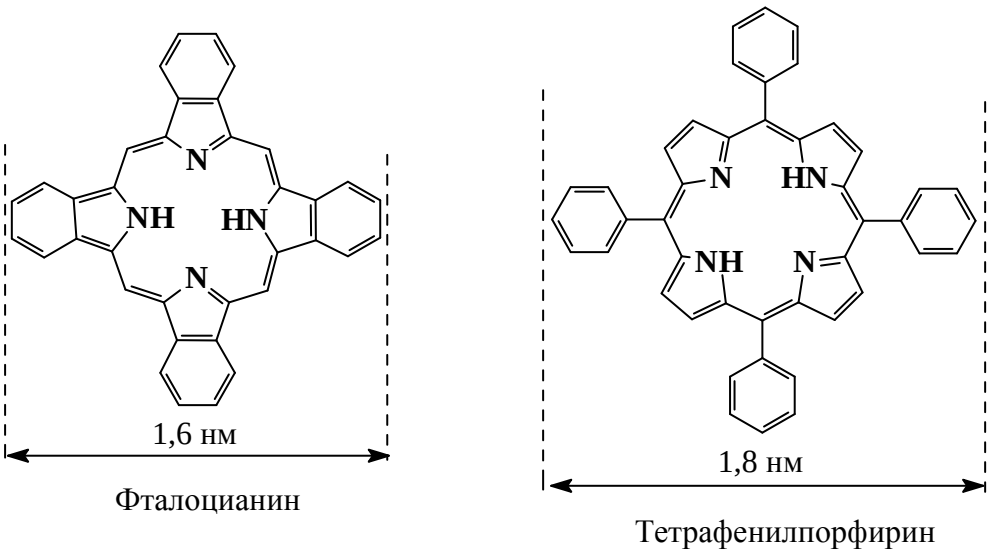
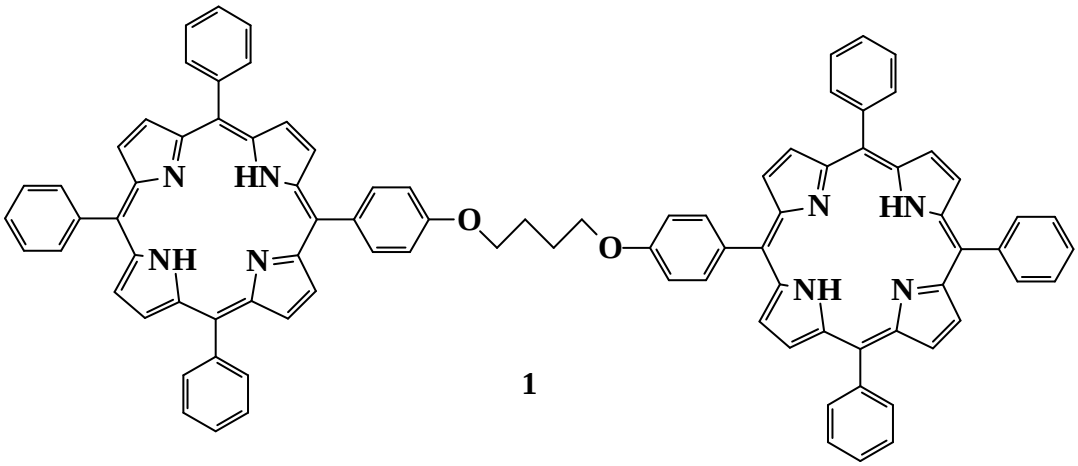


Рис. 1. Размеры фталоцианина (H_2Pc) и тетрафенилпорфирина (H_2TPP)

Имея конечной целью создание катализаторов многоэлектронного окисления-восстановления и сенсоров на низкомолекулярные органические соединения, в работах [2 − 4] синтезирована серия димерных порфиринов, их моноядерных, гомо- и гетеробиядерных комплексов [5 − 7]. Оказалось, что димеры, у которых два фрагмента тетрафенилпорфирина связаны одним эфирным мостиком, например **1**,

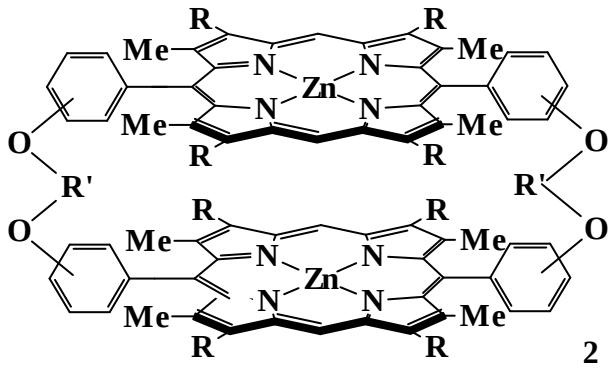


1

,

не отличаются от мономерных аналогов ни по спектральным, ни по координационным свойствам.

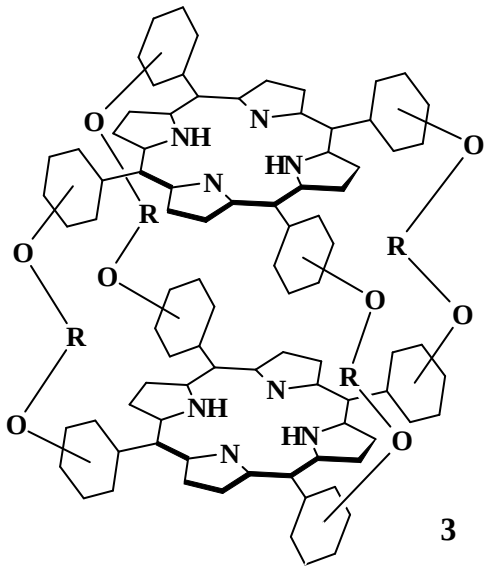
Комплексы циклофановых димеров с двумя связующими мостиками



R = C_2H_5 или C_4H_9
R′ = $(CH_2)_2$, *о*-, *м*- или *п*-мостик;
R′ = $(CH_2)_3$, *о*-, *м*- или *п*-мостик;
R′ = $(CH_2)_4$, *о*-, *м*- или *п*-мостик;
R′ = $(CH_2)_6$, *о*-, *м*- или *п*-мостик;
R′ = CH_2ArCH_2, *о*-, *м*-мостик

в результате взаимного экранирования одного макроцикла другим отличаются повышенной термодинамической устойчивостью. Цинковые комплексы порфиринов этого типа, содержащие шестиуглеродные мостики, специфически координируют 4,4′-бипиридил и этилендиамин за счет двухцентрового связывания этих лигандов.

Удивительные свойства продемонстрировали циклофановые димерные порфирины, у которых фрагменты H_2TPP связаны четырьмя эфирными мостиками, расположенными в *орто*- или *мета*-положениях.

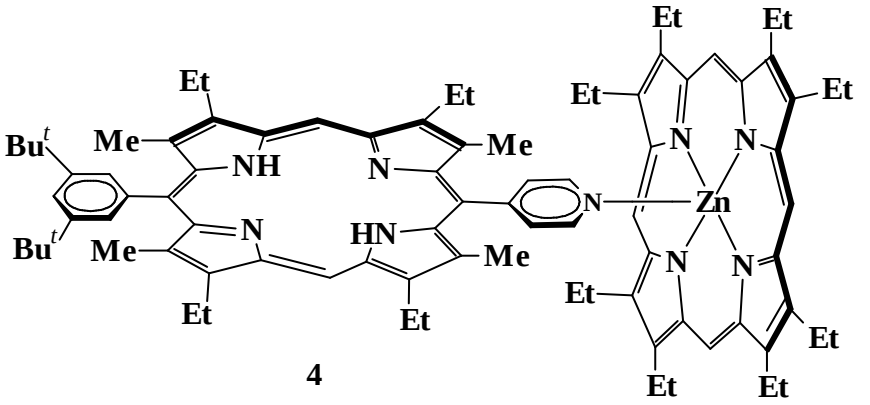


R = $(CH_2)_4$, *м*-мостик
R = $(CH_2)_3$ *м*-мостик
R = $(CH_2)_2$ *м*-мостик
R = $(CH_2)_3$ *о*-мостик

У димера с четырехуглеродными мостиками расстояние между макроциклами составляет 9 нм. Тем не менее, они оказывают очень сильное взаимное влияние, которое проявляется и в физико-химических, и в координационных свойствах. Так, координация одного из макроциклов катионом, практически, любого переходного металла в сотни раз увеличивает реакционную способность второго порфиринового фрагмента. Димер с нечетными трехуглеродными мостиками имеет меньшее расстояние между порфириновыми ядрами, ~7 нм, однако их взаимное влияние фактически не проявляется. При переходе к димеру с двухуглеродными связками вновь проявляется очень сильное взаимное влияние порфириновых макроциклов. Эффект этого четно-нечетного альтернирования свойств обусловлен способностью ароматического

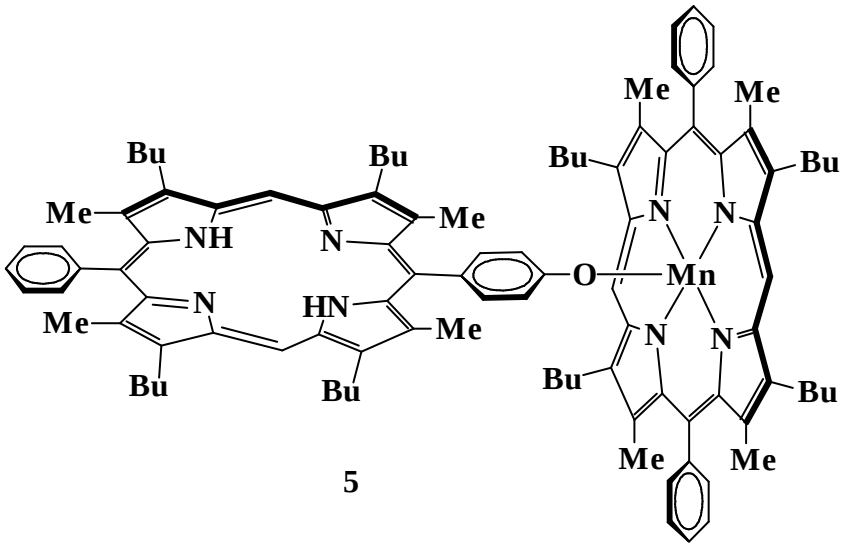
порфиринового ядра подвергаться внеплоскостным деформациям [8].

Актуальной задачей современности является разработка новых подходов к созданию супрамолекулярных структур. Как уже отмечалось, в координационный центр порфиринов можно ввести, практически, любой катион металла. Наряду с широкими возможностями функционализации периферии порфиринов это создает благоприятную почву для формирования самых разнообразных супрамолекулярных структур. В качестве примера таких наноразмерных комплексов можно привести структуры [9 − 11]:



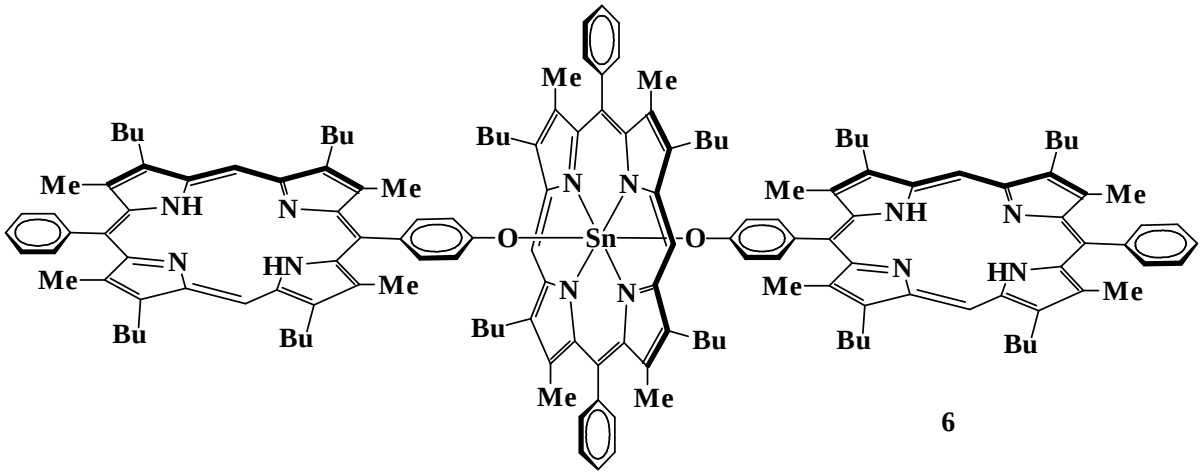
4

,



5

,



6

С практической точки зрения, важно, что путем создания подобных комплексов можно получить супрамолекулярные соединения со спектром поглощения, перекрывающим весь диапазон электромагнитных колебаний в видимой и ближней УФ-области. Это важно в связи с разработкой фотокаталитических систем на основе порфиринов. В качестве примера на рис. 2 показаны ЭСП комплекса **4** и составляющих его компонентов в видимой части спектра.

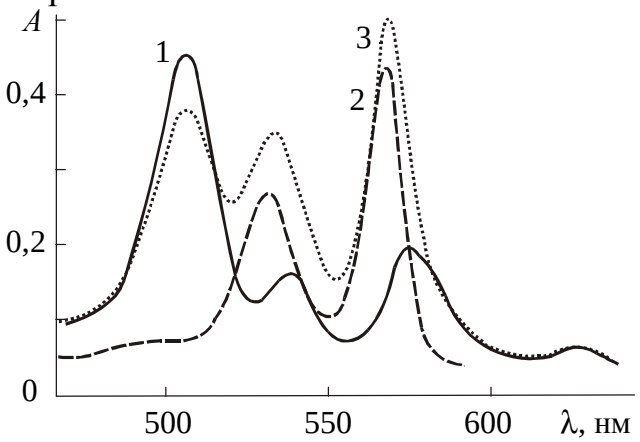
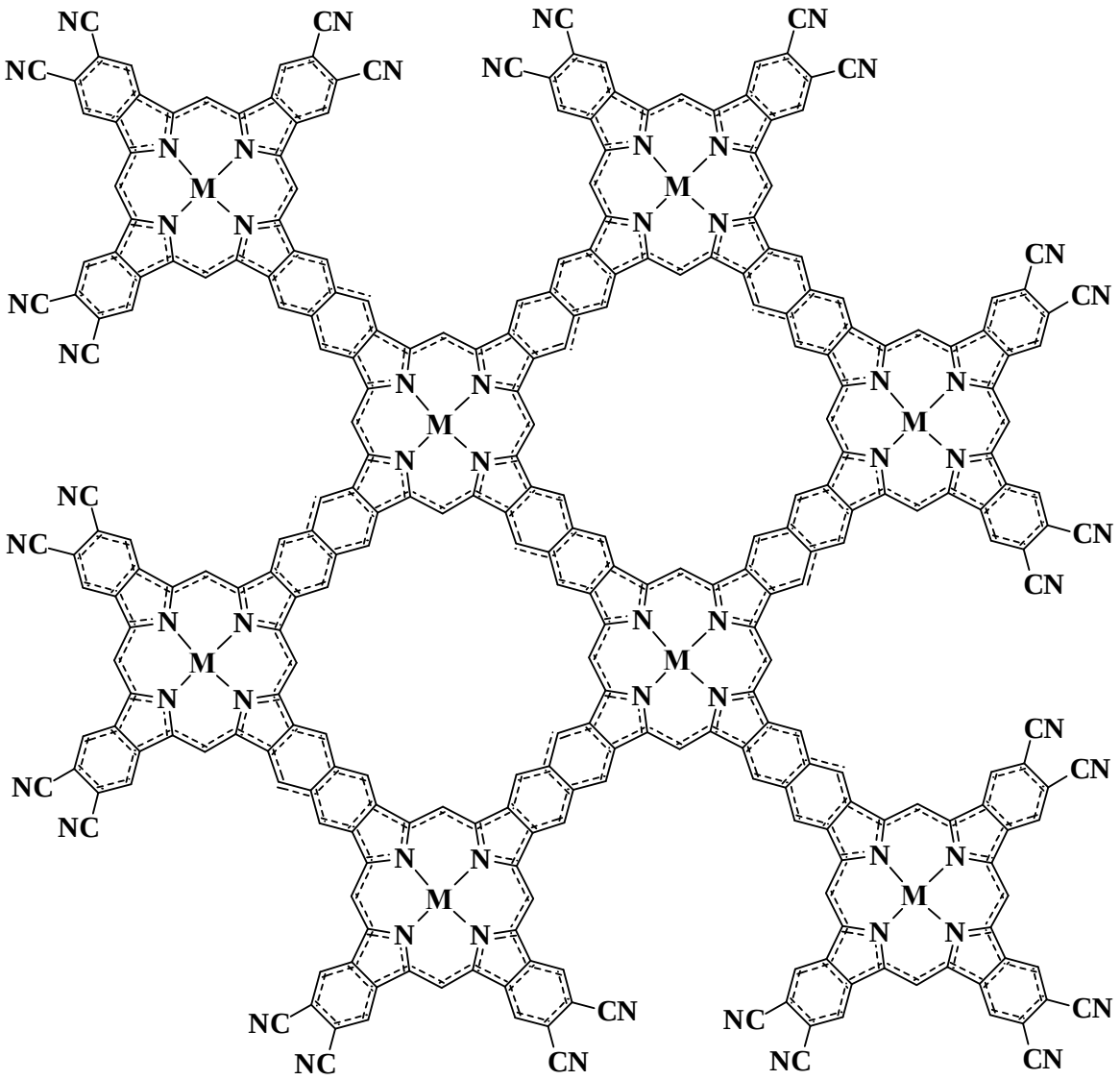


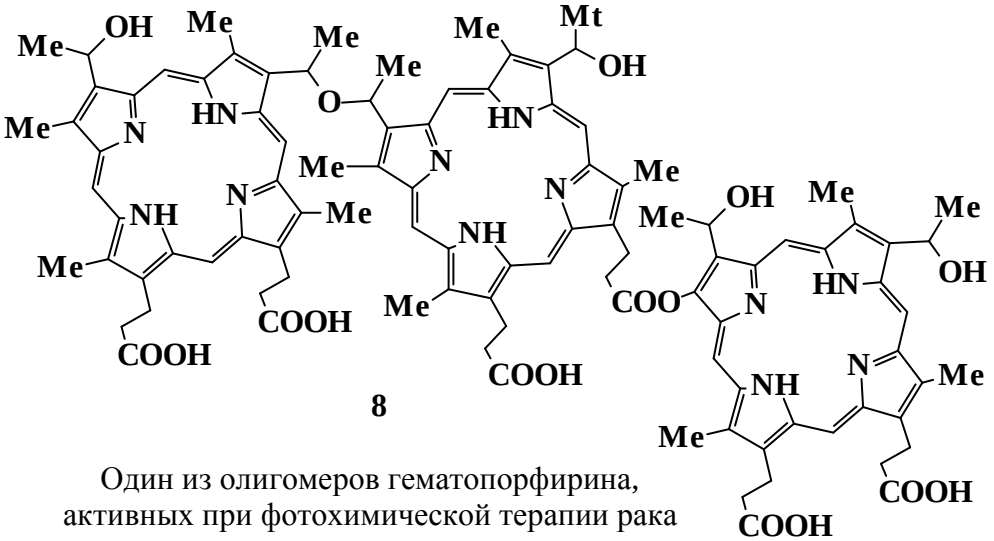
Рис. 2. ЭСП 5-(4′-пиридил)-15-(3′,5′-ди-*трет*-бутилфенил)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтилпорфина (1); цинкового комплекса октаэтилпорфирина (2); и координационного димера **4** (3) в бензоле

В ИГХТУ разработаны методы синтеза гомо- и гетеро-ядерных олигомерных комплексов железа, кобальта и др. переходных металлов с фталоцианинами «паркетного» строения **7**, имеющие степень полимеризации от 8 до 16. Совместными с ОАО «Ярсинтез» (г. Ярославль) исследованиями установлено [12, 13] , что эти наноразмерные комплексы являются эффективными катализаторами окисления изобутана. Процесс окисления идет при температурах, не превышающих 120 °С и давлении 8 – 10 атм. Продукт реакции – *трет*-бутанол является исходным веществом для синтеза метил-*трет*-бутилового эфира, имеющего октановое число 120 и использующегося как присадка к бензинам, и каучуков специального назначения.

Самой важной и гуманной областью применения порфиринов являются диагностика и фотодинамическая терапия рака [1, т. 1, т. 2, т. 5]. Первый отечественный препарат такого рода «Фотогем» разрешен для клинического применения в России в течение уже 10-и лет. Он представляет собой смесь олигомеров гематопорфирина, типы связей которых демонстрирует структура **8**. Исходным соединением для синтеза фотогема является протогем, основным производителем которого является кафедра органической химии ИГХТУ.



7: M = Fe, Co, Ni, Cu, Pt, Pd либо комбинация из двух перечисленных катионов металлов



8

Один из олигомеров гематопорфирина,
активных при фотохимической терапии рака

Фотодинамическая терапия рака – щадящий метод его лечения. Больному делают внутривенный укол препарата фотогем, через сутки

предполагаемое место опухоли облучают синим светом. Опухоль начинает светиться красным цветом, это позволяет очертить ее границы. Еще через 4 часа опухоль облучают лучами красного лазера. Больной при этом ощущает слабое тепло. Затем в течение 3-х суток больной проводит в полутемном помещении, и на этом лечение закончено. Опухоли нет!

Суть процессов, лежащих в основе метода. Раковые клетки сорбируют фотогем в несколько раз эффективнее, чем здоровые. При облучении порфириновые фрагменты фотогема (H_2P) переходят сначала в синглетное, а затем, рассеяв часть энергии, в триплетное возбужденное состояние:

$$\mathbf{H_2P + h\nu \longrightarrow {}^1H_2P^*}, \qquad (1)$$

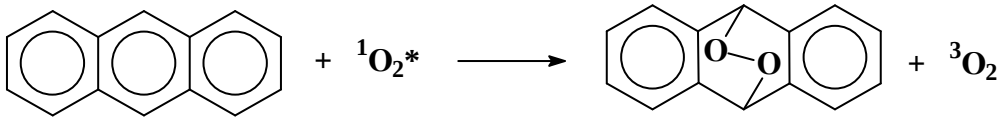
$$\mathbf{{}^1H_2P^* \longrightarrow {}^3H_2P^*}. \qquad (2)$$

Сталкиваясь с молекулярным кислородом, триплетный порфирин обменивается с ним спином и энергией. При этом кислород переходит в возбужденное синглетное состояние:

$$\mathbf{{}^3H_2P^* + {}^3O_2 \longrightarrow H_2P + {}^1O_2^*}. \qquad (3)$$

Синглетный кислород – агрессивный окислитель, который разрушает все, попадает ему на пути. В первую очередь страдают мембраны клеток злокачественной опухоли. Методом фотодинамической терапии лечатся все опухоли, до которых можно добраться световодом. Сейчас разрабатываются олигомерные препараты второго и третьего поколения для лечения рака этим методом, позволяющие выжигать глубоко залегающие опухоли.

Реакции (1 – 3) лежат в основе способа регистрации объемных фазовых голограмм светочувствительным материалом «Реоксан» [14], который представляет собой полиметилметакрилатную матрицу, в которой растворен замещенный антрацен и порфирин. Перед регистрацией голограммы образец реоксана насыщают кислородом под давлением 80 – 140 ат. При лазерном облучении происходят реакции (1 – 3), затем образовавшийся синглетный кислород окисляет антрацен:



(4)

Образующийся *эндо*-пероксид отличается от исходного антрацена показателем преломления, что имеет следствием различие скорости распространения электромагнитных колебаний, проходящих через участки с окисленным и не окисленным антраценом. Для фиксации голограммы ее выдерживают в темноте при нормальном давлении для удаления из полиметилметакрилата растворенного кислорода. При воспроизведении голографического изображения через голограмму пропускают видимый свет. Интерференционная картина, дающая эффект объемного изображения, возникает за счет различной величины сдвига фаз

электромагнитных колебаний света, проходящего через участки с различной величиной показателя преломления.

Следует отметить, что области окисленного антрацена имеют наноразмеры. Трехмерная голография характеризуется чрезвычайно высокой информационной емкостью, 10 Гб/см^3.

В последние годы нами разработаны методы поверхностной активации полипропиленовых нитей, пленок и нетканых материалов с последующей иммобилизацией на активированной поверхности порфиринов, лекарственных препаратов и других биологически и каталитически активными соединений [15 – 18]. Для активации поверхности полипропилена (ПП) использовали плазменно-растворные методы, а также обработку ПП действием таких реагентов, как пероксид водорода, пероксокарбонат натрия, гипобромид натрия, хромовая смесь, разбавленная азотная кислота, хлор и бром с последующим гидролизом образующихся связей углерод − галоген. Воздействие всех перечисленных реагентов ведет к появлению на поверхности ПП гидроксильных, карбоксильных и др. кислородсодержащих групп. Это подтверждают данные ИК МНПВО-спектроскопии. В качестве характерного примера на рис. 3 сопоставлены спектры исходной пленки и активированной действием пероксида водорода, гипохлорита натрия, азотной кислоты и хлором с последующим гидролизом. Отчетливо видно появление полос поглощения гидроксильных, карбоксильных и карбонильных групп.

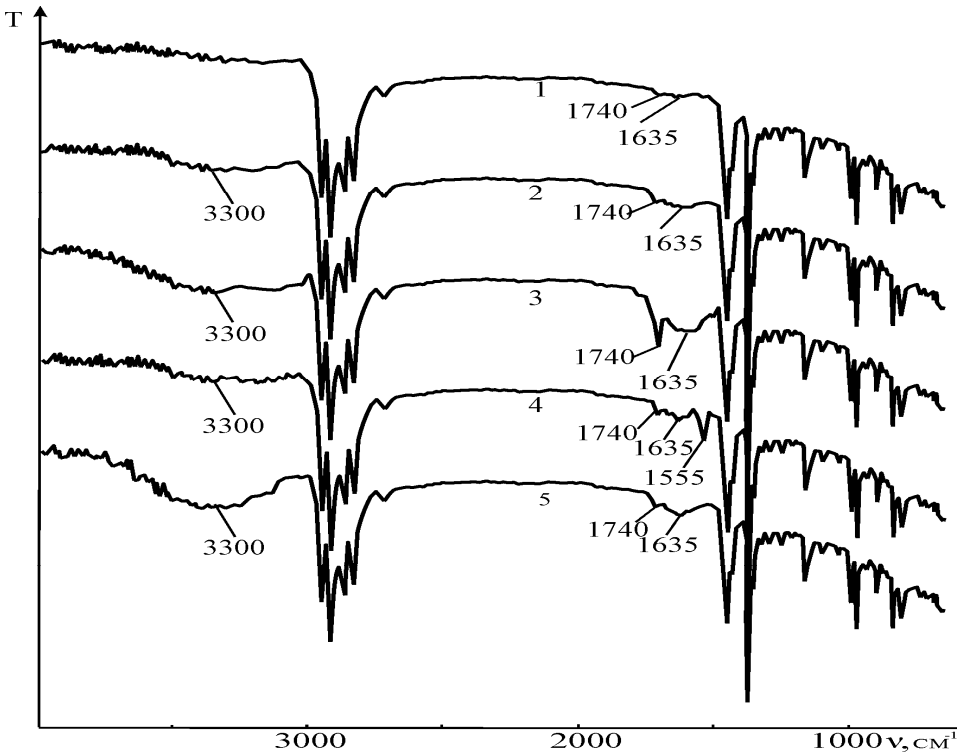


Рис.3. ИК-МНПВО спектры геотекстильного полипропиленового материала: 1 − исходный; 2 − обработанный H_2O_2; 3 − обработанный NaBrO; 4 − обработанный HNO_3; 5 − хлорированный и обработанный 10%-ным раствором NaOH в течение 1 часа

Об эффективности метода активации судили по приведенной высоте пика анализируемой функциональной группы и данным физико-механических испытаний (табл. 2). Приведенная высота пика равна $(T_i/T_{2917})\cdot 100$, где T_i − пропускание при определяемом волновом числе, T_{2917} – при волновом числе 2917 см$^{-1}$. Этот максимум выбран в связи с тем, что его интенсивность наименее подвержена изменениям при всех видах обработки полипропиленовых материалов. В качестве аналитических пиков выбраны полосы, отвечающие за колебания водородно-связанных гидроксильных групп, карбонильных и карбонильных, образующих водородную связь с соседними гидроксильными группами.

Таблица 1. Приведенная высота пиков в спектрах ИК-МНПВО и результаты физико-механических испытаний в зависимости от способа активации геотекстильного полипропиленового материала; время обработки 45 мин

Способ обработки	Максимум в ИК-спектре, см$^{-1}$			Физико-механические характеристики	
	3300	1740	1635	Рабочая нагрузка при разрыве, Н	Удлинение при разрыве, мм
без обработки	0,5	1,3	1,8	8,0 ± 0,6	47 ± 5
в плазменно-растворной системе	2	2,9	3	8,3 ± 0,7	47 ± 4
H_2O_2	5,6		5,7	8,4 ± 0,5	45 ± 4
пероксикарбонат натрия	26,3	слабая	36,2	6 ± 1	34 ± 3
NaBrO	10,0	32,0	11,0	4 ± 1	20 ± 8
хромовая смесь	8,5	7	8,78	-	-
HNO_3	12,0	12,0	13,6	7 ± 2	32 ± 5
Cl_2 в CCl_4 с последующей обработкой в NaOH	22,5	5,0	11	3,0 ± 0,5	20 ± 4

Данные физико-механических испытаний (табл.1) показывают, что превосходные объемные химические и физико-механические характеристики ПП при активации действием плазменно-растворной системы, пероксида водорода и пероксокарбоната натрия меняются не существенно [19].

Интересно сопоставить состояние порфиринов на активированном и

исходном ПП. На рис. 4 показан рельеф неактивированной полипропиленовой пленки, на поверхность которой напылен тетрафенилпорфирин. Видно, что при малых концентрациях H_2TPP, $N < 10^{-9}$ моль/см^2, на поверхности формируются «островки» порфирина, количество и размеры которых различны при разных поверхностных концентрациях. Как следует из данных просвечивающей электронной микроскопии при $N = 1{,}8 \cdot 10^{-11}$ моль/см^2 (рис. 4), H_2TPP образует частицы с линейными размерами 15 ÷ 50 нм, отстоящие друг от друга на расстоянии, во много раз превышающем размеры самих частиц. При увеличении поверхностной концентрации до $4{,}1 \cdot 10^{-11}$ моль/см^2 растут как размеры частиц порфирина (30 ÷ 100 нм), так и их количество на единицу площади. При дальнейшем увеличении N до $1{,}5 \cdot 10^{-10}$ моль/см^2 происходит преимущественно увеличение линейных размеров «островков» до 100 ÷ 150 нм. На рис. 4 показаны типичные изображения «островков» при $N = 4{,}1 \cdot 10^{-11}$ моль/см^2. Приведенные изображения показывают, что формирующиеся частицы неоднородны как по своей внутренней структуре, так и по высоте над уровнем подложки. При увеличении концентрации N свыше 10^{-9} моль/см^2 формируются сплошные слои порфирина. К сожалению, при минимальном механическом воздействии на модифицированный ПП микрокристаллы порфирина осыпаются.

Иная картина наблюдается при иммобилизации порфиринов и их комплексов на поверхности активированного полипропилена [15 – 18]. Прежде всего, следует отметить, что механическим путем удалить порфирины с поверхности активированного ПП невозможно. Лишь длительная обработка материала определенными растворителями позволяет удалить иммобилизованные порфирины.

Интересные результаты получены при исследовании активированных и модифицированных порфиринами пленок методом конфокальной лазерной микроскопии. Сканирование участков поверхности размером 20x20 мкм при площади возбуждающего люминесценцию светового пятна 0,2 мкм^2 показало, что порфирины распределены по поверхности пленки неравномерно. Типичный пример представлен на рис. 5, на котором светлые пятна соответствуют люминесцирующим участкам, содержащим относительно высокую поверхностную концентрацию тетра-(*n*-аминофенил)порфирина (H_2TAP). Аналогичные данные получены также для *β*-октаэтил-5,15-ди(*n*-аминофенил)порфирина.

На рис. 6 показаны спектры возбуждения люминесценции исходной пленки, пленки, покрытой порфирином и разностный спектр. Левая колонка соответствует фрагменту, размером 20x20 мкм, правая – области светлого пятна (0,5x0,5 нм) на рис 4, т. е. зоне с высокой концентрацией H_2TAP.

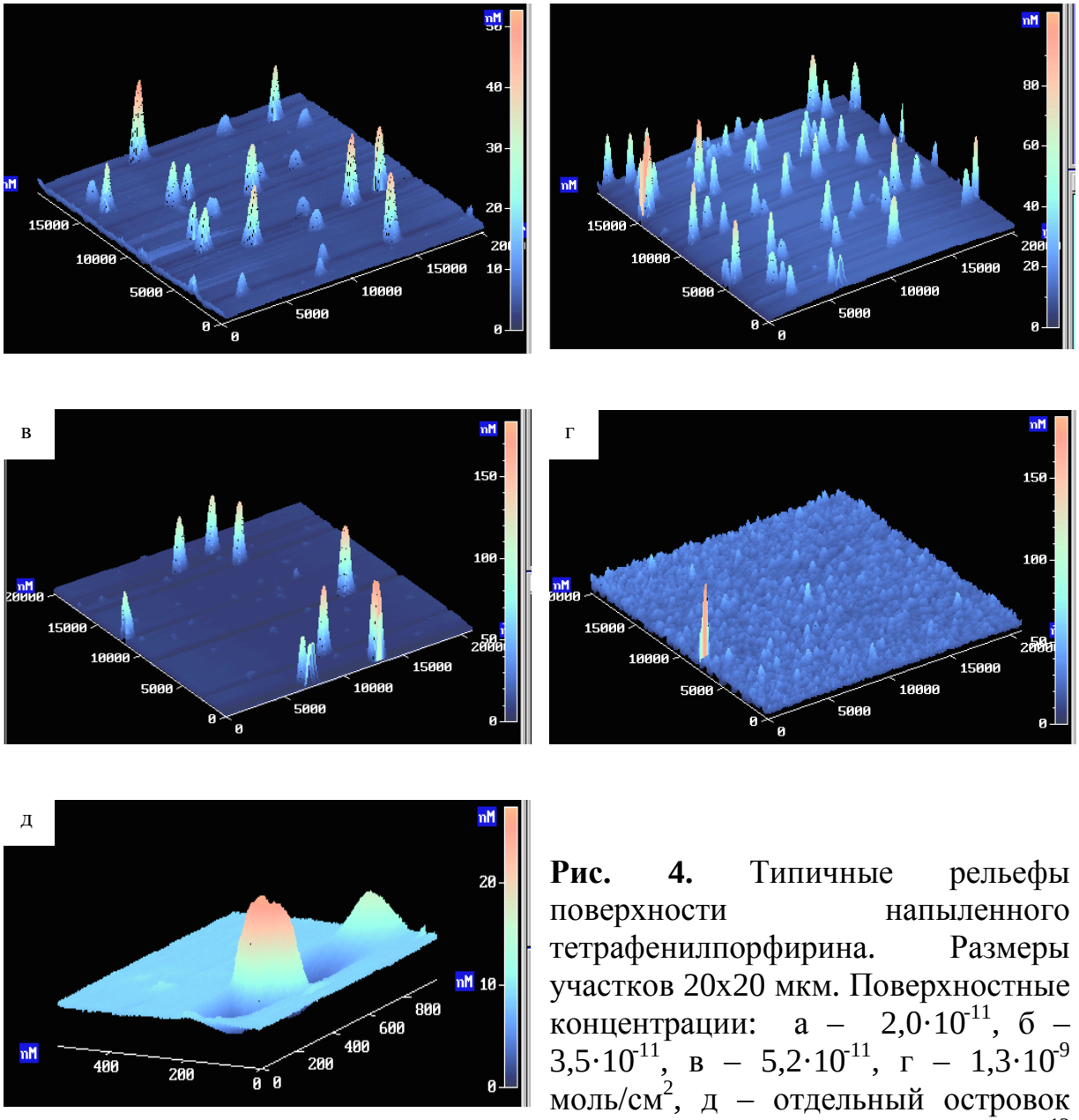
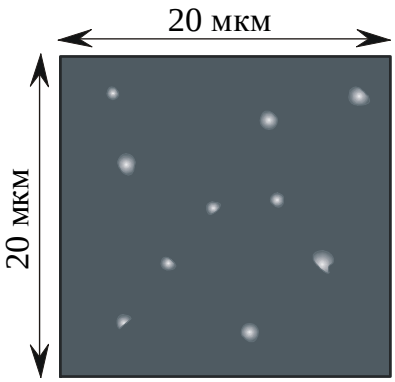


Рис. 4. Типичные рельефы поверхности напыленного тетрафенилпорфирина. Размеры участков 20х20 мкм. Поверхностные концентрации: а – $2{,}0\cdot10^{-11}$, б – $3{,}5\cdot10^{-11}$, в – $5{,}2\cdot10^{-11}$, г – $1{,}3\cdot10^{-9}$ моль/см^2, д – отдельный островок напыленного H_2ТРР при $N = 1{,}5\cdot10^{-12}$ моль/см^2

Видно, что в этой локальной области спектр не отличается от суммарного и что он практически повторяет спектр возбуждения H_2ТАР, растворенного в хлороформе. То есть, на активированной ПП пленке при низких концентрациях порфирины находятся в мономолекулярной форме.

Последующие исследования показали, что модифицированные пленки при освещении генерируют синглетный кислород и что с ростом поверхностной концентрации порфирина эффективность генерации падает. Т.е. образуются ассоциированные формы порфиринов.



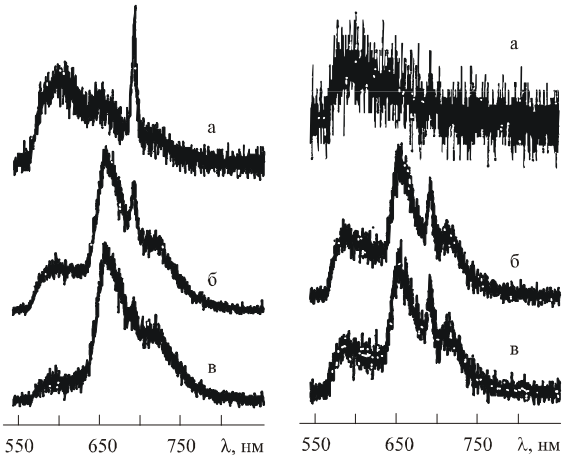


Рис. 5. Распределение H_2TAP на активированной поверхности полипропилена.

Рис. 6. Спектры возбуждения люминисценции ПП пленки (а), пленки ПП, покрытой H_2TAP (б) и разностный спектр (в).

Опыт активации и модификации полипропиленовых материалов был использован при создании хирургических шовных материалов, обладающих лечебным эффектом.

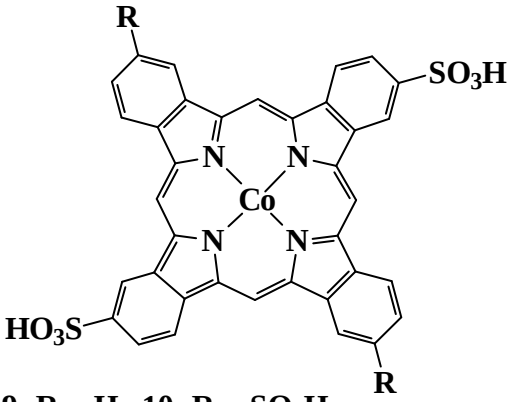
Плазменно-растворная активация хирургических ПП нитей, которыми выполняется 90 % микрохирургических и косметических операций, позволила далее иммобилизовать на их поверхности противовоспалительные препараты: аспирин, индометацин и др. В результате получены хирургические шовные материалы и пленки, обладающие локальным противовоспалительным эффектом [18, 20]. Число лейкоцитов в районе швов, сделанных модифицированными нитями, в среднем в два раза ниже, чем в контроле. При пероральном употреблении лекарственных средств такой же эффект достигается при увеличении дозы препарата в 10 000 000 раз!

На основе поверхностной активация полипропиленовых нетканых материалов, в частности геотекстильного (ГПП), нами разработаны новые гетерогенные катализаторы очистки нефти и нефтепродуктов от сероводорода и меркаптанов.

В течение почти 50-и лет одним из основных методов сероочистки нефтепродуктов является так называемый процесс «Мерокс». Он состоит в том, что меркаптанную серу и сероводород экстрагируют из углеводородного сырья водным раствором щелочи, и зачем меркаптиды и сульфид окисляют кислородом воздуха на катализаторах – функциональных производных фталоцианина кобальта:

$$\mathbf{RS^- \xrightarrow{O_2;\ CoPc} RSSR} \qquad (5)$$

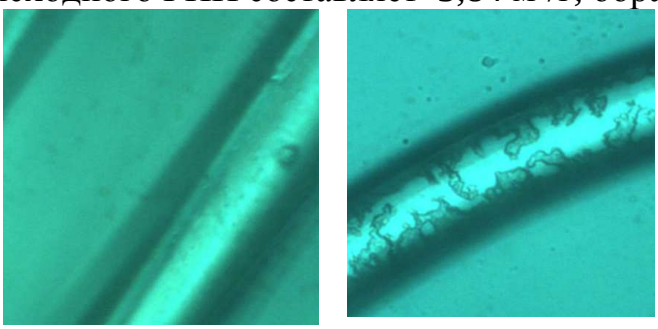
Главным образом, используются гетерогенные системы на основе дисульфокислоты (9) или тетрасульфокислоты (10) фталоцианина кобальта, адсорбированных на углеграфитовой ткани. Диалкилдисульфиды всплывают на поверхность водного раствора и отделяются механически. На одном только Тенгизском месторождении таким способом подвергают очистке 12 млн. тонн нефти в год.



9: R = H, 10: R = SO_3H

Стоимость 1 м^2 углеграфитовой ткани составляет 1800 – 2000 руб., и ценовой вклад носителя в стоимость гетерогенного катализатора составляет ~50 %. В связи с этим актуальна замена углеграфитовых тканей на полипропиленовые носители, например, на геотекстильный полипропиленовый материал, цена которого 20 руб/м^2.

ГПП предварительно активировали описанными выше способами. Микрофотографии активированного материала (рис. 7) показывают, что при активации поверхность волокон становится шероховатой, ее удельная поверхность увеличивается. Например, значение удельной поверхности исходного ГПП составляет 3,84 м^2/г, обработанного в NaBrO − 5,11 м^2/г.



А Б

Рис. 7. Микрофотографии волокна ГПП: А − до обработки, Б − после действия раствора NaBrO в течение 45 мин

Появление в результате активации поверхностных кислородсодержащих групп позволило осуществить иммобилизацию кобальтовых комплексов фталоцианинов [21].

Нетканые материалы из-за светорассеяния непрозрачны. Нами разработан способ, позволяющий исследовать полипропиленовые и другие окрашенные дисперсные материалы спектрофотометрическим методом пропускания [22]. Идея способа состоит в том, что для подавления светорассеяния дисперсный материал помещают в растворитель, показатель преломления которого максимально соответствует дисперсному материалу. В частности, ГПП становится практически прозрачным в среде *о*-ксилола (n_D^{20}=1,505) или в смеси метанол-бензиловый спирт с n_D^{20} = 1,510.

Разработаны три основных способа закрепления катализаторов на активированном ГПП: адсорбция сульфосодержащих фталоцианинов из водных растворов, кристаллизация не растворяющихся в воде комплексов с использованием неводных растворителей в комбинации с водой и ковалентное связывание катализаторов.

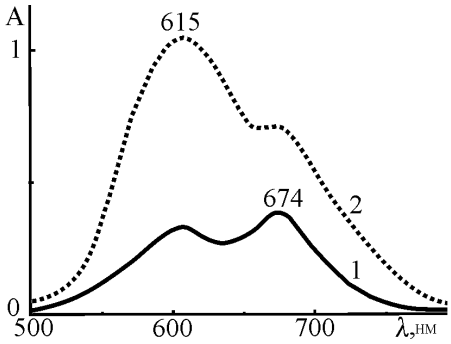


Рис. 8. Зависимость ЭСП $CoPc(SO_3Na)_2$ от его поверхностной концентрации на ГПП толщиной 4 мм, смоченном *о*-ксилолом: 1 – $0{,}54\cdot10^{-6}$; 2 – $7{,}83\cdot10^{-6}$ моль/г ПП

Установлено, что на поверхности полимера в двух первых случаях существуют как мономерные частицы, так и наноразмерные ассоциаты. Это подтверждается электронными спектрами поглощения, типичный пример которых представлен на рис. 8. Длинноволновый максимум в ЭСП соответствует мономерной форме катализатора, длинноволновый – ассоциированной. Естественно, что с ростом поверхностной концентрации комплекса увеличивается доля ассоциатов. Гипсохромный сдвиг основного максимума поглощения (рис. 8) указывает на укладку фталоцианиновых комплексов кобальта в ассоциатах по типу колоды карт. Размеры ассоциатов меняются в широких пределах, начиная с димера и кончая полимерами нано- и микроразмеров.

Ковалентная иммобилизация фталоцианинов осуществлена посредством аминогруппы и спейсеров на основе эпихлоргидрина и цианурхлорида (рис. 9).

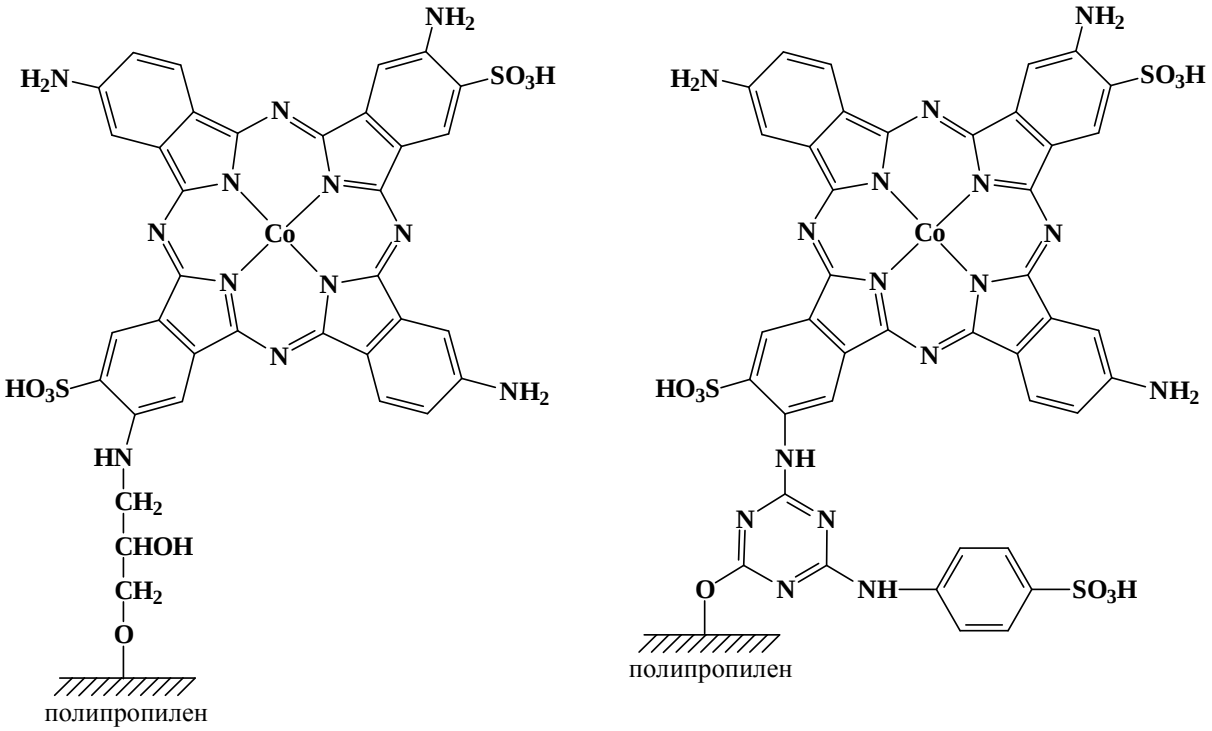


Рис. 9. $CoPc(NH_2)_4(SO_3H)_2$, закрепленный на поверхности ПП посредством спейсеров на основе эпихлоргидрина (слева) и цианурхлорида (справа)

Исследование кинетики окисления диэтилдитиокарбамата натрия $(C_2H_5)_2NCS_2Na$, использованного в качестве модели меркаптидов RSNa, показало [23], что в расчете на моль катализатора активность дисульфокислоты фталоцианина кобальта в гетерогенном варианте окисления лишь в два раза ниже, чем в гомогенном. Однако через 600 час работы активность и гомогенного, и гетерогенного катализаторов снижается вдвое.

Гетерогенные катализаторы, полученные ковалентным способом закрепления, на порядок менее активны, чем гомогенные аналоги, но по истечении 600 час работы их активность в пределах ошибки определения остается неизменной. Это открывает замечательные перспективы создания катализаторов сероочистки нефти и нефтепродуктов нового поколения.

Литература

1. Успехи химии порфиринов. Под ред. О. А. Голубчикова. СПб.: НИИ химии СПбГУ, т. 1, 1997, 384 с.; т. 2, 1999, 337 с.; т. 3, 2001, 359 с.; т. 4, 2004, 385 с.; т. 5, 2007, 324 с.
2. Голубчиков О. А., Коровина С. Г., Кувшинова Е. М. и др. Журн. орган. химии. 1988. Т. 24. № 11. С. 2378.
3. Мамардашвили Н. Ж., Семейкин А. С., Голубчиков О. А. Журн. органич. химии. 1993. Т. 29. № 12. С. 2445.
4. Мамардашвили Н. Ж., Зданович С. А., Голубчиков О. А. Журн. орган. химии. 1996. Т. 32. № 6. С. 934.
5. Голубчиков О. А., Кувшинова Е. М. Коровина С. Г. Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 2. С. 347.
6. Голубчиков О. А., Коровина С. Г. Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 4. С. 912.
7. Кувшинова Е. М., Пуховская С. Г., Голубчиков О. А., Березин Б. Д. Корд. химия. 1993. Т. 19. № 8. С. 630.
8. Голубчиков О. А., Пуховская С. Г., Кувшинова Е. М. Успехи химии. 2005. Т. 74. № 3. С. 268.
9. Guseva L. Sh., Puhovskaya S. G., Golubchikov O. A. Intern. Summer School «Supramolecular Systems in Chemistry and Biology» 2006. Tuapse. Russia. P. 67.
10. Guseva L. Sh., Puhovskaya S. G., Golubchikov O. A. XVI Intern conf. on chemical thermodynamics in Russia (RCCT 2007), X Intern. Conf. on the problems of solvation and complex formation in solution. 2007. Suzdal. P. 5/S-575.
11. Guseva L. Sh., Puhovskaya S. G., Semeikin A. S., Golubchikov O. A. IV Intern. Symp. Design and Synthesis of Supramolecular Architectures. 2006. Kazan. Russia. P. 80.
12. Павлов С. Ю., Суровцев А.А., Голубчиков О. А. и др. Способ получения трет-бутилового спирта. Патент РФ 2137745 от 04.08.98 Б.И. № 26 от 20.09.99.
13. Павлов С. Ю., Суровцев А.А., Голубчиков О. А. и др. Способ

получения трет-бутилового спирта. Патент РФ РФ 2139272 от 04.08.98 Б.И. № 28 от 10.10.99.
14. Семейкин А. С., Голубчиков О. А., Койфман О. И. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. № 7. С. 14.
15. Голубчиков О. А., Агеева Т.А., Титов В. А. Способ модификации поверхности материала из полипропилена. Патент РФ № 2223982 от 10.06.02. С 08 J 7/18, С 08 L 23/12. БИ № 5 от 20.02.04.
16. Луценко О. Г., Пимков И. В., Голубчиков О. А., Агеева Т. А., Титов В. А. Способ модификации поверхности материала из полипропилена. Патент РФ № 2288239 от 27.11.2006. С 08 J 7/18, С 08 L 23/12. БИ № 33 от 27.11.06.
17. Титов В. А., Агеева Т. А., Голубчиков О. А. Модифицирование полипропилена путем пост-плазменной прививки порфиринов. Журн. электронная отработка материалов. 2004. № 6. С. 53.
18. Голубчиков О. А., Агеева Т. А., Титов В. И. Росс. хим. журнал. 2004. Т. 48. № 4. С. 166.
19. Голубчиков О.А., Горнухина О.В., Агеева Т.А., Базаров Ю. М. Влияние плазмоактивации на прочностные характеристики и поверхностную структуру полипропиленовой пленки. Пластические массы. 2006. № 12. С. 7.
20. Кодин А. В., Голубчиков О. А., Агеева Т. А., Титов В. А. Медицинский материал терапевтического действия и изделия из него. Патент РФ № 2 248 220 от 20.03.2005. С1 А61 L 15/44, 17/10. БИ № 8 от 20.03.2005.
21. Пимков И. В., Луценко О. Г., Голубчиков О. А. Ж. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 5. С. 851.
22. Луценко О. Г. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. № 8. С. 14.
23. Пимков И. В. Автореферат дисс. … канд. хим. наук. Иваново, ИГХТУ. 1997. 16 с.

Образовательная деятельность кафедры в области нанотехнологий

В курсе лекций «Биохимия», который читается для студентов второго и третьего курсов по направлению 655600 – Производство продуктов питания из растительного сырья для специальностей 270700 – «Технология эфиров, эфирных масел и парфюмерно-косметических продуктов» и 240902 – «Пищевая биотехнология», особенно подчеркивается, что большинство биологически важных систем имеет наноразмеры и, как правило, представляет собой супрамолекулярные структуры. Особенное внимание уделяется ферментам, превосходящим по активности обычные катализаторы на много порядков. В связи с этим актуальным направлением развития химической и биотехнологии является структурно-функциональное моделирование ферментативных систем. Важнейшие достижения биотехнологии, микробиологии и биомедицины за последние десятилетия связаны именно с этим направлением исследований.

Для студентов и магистрантов Высшего химического колледжа РАН (Ивановское отделение), обучающихся по направлению 510500 «Химия», читается элективный курс лекций «Порфириновые супрамолекулярные и наноразмерные системы» в объеме 24 час и проводятся практические занятия в объеме 16 часов. Для студентов и магистрантов этой специальности в курсах лекций «Основы синтеза и механизмы химических прея вращений порфиринов и их аналогов», «Координационная химия макроциклов» и «Химия природных полимеров» включены разделы по нанохимии порфиринов в суммарном объеме 9 часов.

Контакты: Тел/факс – 32-73-78, e-mail: golubch@isuct.ru
Заведующий кафедрой профессор **Голубчиков Олег Александрович**

Кафедра «Химия и технология высокомолекулярных соединений»

Заведующий кафедрой – член-корреспондент РАН, проф. Койфман О.И.
Кадровый состав 42 человека.
преподавателей 16, в том числе 5 докторов наук, 11 кандидатов наук.
профессоров – 4, доцентов – 5.
научных сотрудников - 13 , 1 д.х.н. , 5 к.х.н.
учебно-вспомогательный и инженерно-технический персонал – 5.
докторанты – 2 (очная форма обучения), аспиранты – 19 (очная форма обучения), 1 чел. (заочная форма обучения)

Направления научных работ в области нанотехнологий – «Наноматериалы и нанотехнологии»

- Наноматериалы на основе супрамолекулярных жидких кристаллов.
- Наноразмерные системы на основе порфиринов и их аналогов.
- Наноматериалы на основе ЛБ-пленок азапорфиринов (в том числе полимеров) и фуллеренов С-60: дизайн, структура, электрофизические и сенсорные свойства, математическое и компьютерное моделирование ленгмюровских слоев.

НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

В.А.Бурмистров, С.А.Кувшинова, О.И.Койфман

Одним из перспективных направлений развития органической и полимерной химии в XXI веке становится разработка и возрастающее применение так называемых «разумных» органических материалов, способных реагировать на слабые изменения микросреды – температурные, механические, электрические, магнитные и другие. Примерами таких объектов являются жидкие кристаллы.

Способность веществ в мезофазе перестраивать свою надмолекулярную структуру под воздействием сравнительно слабых внешних полей и иных факторов послужила основой для широкого использования мезогенных соединений в опто- и микроэлектронике, лазерной технике, термографии, хроматографии и ряде других областей науки и техники.

Постоянно растущий интерес исследователей к жидкокристаллическому состоянию вещества, как с научной, так и с практической точек зрения стимулирует работы по синтезу новых мезогенных структур. Так как круг молекулярных фрагментов для конструирования мезогенов (циклы, мостиковые группы, терминальные и латеральные заместители) хотя и широк, но все же ограничен и хорошо известен, то будущее, как нам представляется, за химией супрамолекулярных жидкокристаллических ансамблей, самоорганизующихся за счет сильных специфических селективных взаимодействий. Способность молекул к самосборке в надмолекулярные

ансамбли сделала мезоморфные соединения важнейшим материалом для нанотехнологий.

Исходя из этого, задача настоящей публикации заключается в том, чтобы показать уникальные и одновременно разносторонние особенности жидкокристаллических наноструктур при использовании их в качестве стационарных фаз в газовой хроматографии и модификаторов полимерных материалов, действующих как на макро-, так и на наноразмерном уровне.

1. Самоорганизующиеся жидкокристаллические системы как важнейшие объекты нанотехнологий

В конце 90-х годов XX, когда казалось, что в химии уже все открыто, понято и изучено и остается только использовать на благо общество приобретенные знания, возникла и стала быстро набирать силу новая междисциплинарная область – нанонаука, одним из направлений которой является нанохимия. Интерес химиков к наночастицам связан главным образом с тем, что исследования «наночастиц», «нанокластеров», «нанокомпозитов» и т.д. открывают новые направления в химии, которые не описываются на основе уже развитых закономерностей. Выявление особенностей получения, свойств и реакционной способности наночастиц и сформированных из них ансамблей представляет одну из наиболее фундаментальных проблем нанохимии [1,2].

Интересно, что в это же время, параллельно нанохимии, начинает экспоненциально развиваться еще одно новое научное направление, а именно супрамолекулярная химия – наука о специфических селективных нековалентных взаимодействиях [3], которая подсказала выход из своеобразного кризиса синтетической мысли, в частности, в химии жидких кристаллов. Действительно, все возрастающие и расширяющиеся требования к ЖК материалам не могут быть удовлетворены лишь средствами молекулярного дизайна, т.к. совокупность потенциальных синтонов (фрагментов) для конструирования каламитных мезогенов ограничена и хорошо известна. Проблема глубокой модификации мезоморфных и физических свойств как раз и может быть решена при самосборке супрамолекулярных ЖК за счет специфических межмолекулярных взаимодействий активных заместителей в молекулах мезогенов. Основной вопрос, возникающий при этом – возможно ли образование наноструктур при самосборке супрамолекулярных мезогенов ?

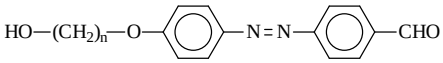
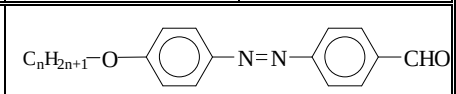
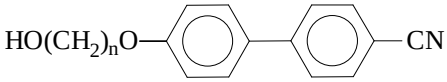
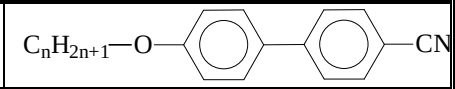
Ответу на этот вопрос и посвящена настоящая работа.

Для реализации поставленной задачи были синтезированы и исследованы физико-химические свойства потенциально мезогенных соединений, содержащих терминальные заместители протоно- и электронодонорного характера – гидроксиалкильный и формильный (нитрильный), а именно 4-(ω-гидроксиалкилокси)-4’-формилазобензолы (1.1)[4] и 4-(ω-гидроксиалкилокси)-4’-цианобифенилы (1.2)[5], структурные формулы и температуры фазовых переходов которых приведены в табл. 1. Там же для сравнения представлены температуры

плавления и просветления структурных аналогов синтезированных нами мезогенов – 4-алкокси-4’-формилазобензолов (ФАБ-n) [6] и 4-алкокси-4’-цианобифенилов (ОЦБ-n) [7].

Таблица 1

Объекты исследования

Соединение	t_{CN}, ºС	t_{NI}, ºС	Соединение	t_{CN}, ºС	t_{NI}, ºС
I			ФАБ-n		
Iа	125,3	146,7	ФАБ-2 а		
Iб	96,4	146,0	ФАБ-3 б	83,0	97,0
Iв	92,1	126,3	ФАБ-4 в	94,0	99,0
Iг	98,2	133,1	ФАБ-6 д	86,0	95,0
Iд	105,7	120,1	ФАБ-8 ж	93,0	98,0
Iе	103,1	118,5	ФАБ-9 з	85,0	98,0
Iж	110,1	125,3	ФАБ-10и	88,0	94,0
II			ОЦБ-n		
IIа	123,5	133,1	ОЦБ-3 а	102,0*	90,5
IIб	109,8	115,8	ОЦБ-4 б	63,2	75,8
IIв	94,2	111,3	ОЦБ-6 д	58,0	74,0
IIг	87,3	102,9	ОЦБ-8 ж	67,0	80,0
IIд	84,1	97,7	ОЦБ-9 з	77,0	79,5
IIе	83,3	110,5	ОЦБ-10 и	61,0	84,5

Сравнение мезоморфных свойств полученных веществ и их аналогов – 4-алкокси-4’-формилазобензолов свидетельствует о весьма существенном влиянии концевой гидроксильной группы на температуры фазовых переходов. При этом активный заместитель в гораздо большей степени повышает температуру нематико-изотропного перехода по сравнению с температурой плавления, что приводит к заметному расширению температурного интервала нематической фазы. Причиной этого явления служит, очевидно, усиление когезионных взаимодействий, как в кристалле, так и в мезофазе; при этом в последнем случае, учитывая увеличение ее термостабильности, дополнительные межмолекулярные взаимодействия имеют существенно анизотропный характер. Принимая во внимание слабую ориентационную упорядоченность алифатических заместителей и ориентацию дипольного момента гидроксильной группы, заметный вклад диполь-дипольных взаимодействий с ее участием может быть исключен. В этом случае эффект гидроксильного заместителя может быть обусловлен лишь возникновением достаточно прочных межмолекулярных водородных связей. Учитывая комплементарность гидроксильной и альдегидной групп в Н-комплексообразовании, одной из образующихся супрамолекулярных мезогенных структур может являться цепочечный ассоциат (А), построенный по типу «голова к хвосту». Однако, a priori, нельзя исключить и взаимодействия с возникновением димеров (Б) по способу «хвост к хвосту». Оба процесса должны приводить к увеличению эффективной

анизотропии молекулярной поляризуемости и, как следствие, к повышению термостабильности мезофазы.

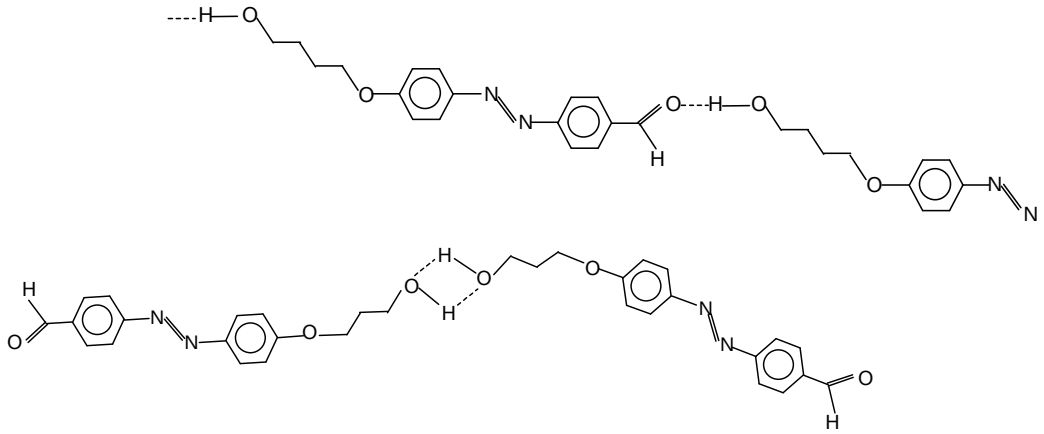


Схема 1. Квазиодномерные цепочечные наноструктуры (А) и ассоциативные димеры (Б).

Структурными аналогами синтезированных цианобифенилов (II) являются 4-алкилокси-4’-цианобифенилы (ОЦБ-n). Введение гидроксильной группы в терминальное положение приводит к стабилизации нематической фазы, что проявляется в увеличении температуры просветления вновь синтезированных цианобифенилов по сравнению со структурными аналогами. Это происходит вследствие образования межмолекулярных водородных связей, что приводит к появлению супрамолекулярных ансамблей с увеличенной геометрической анизотропией.

С целью изучения влияния протонодонорной группы в терминальной алифатической цепи и образования Н-комплексов на упорядоченность и плотность упаковки мезогенных молекул дилатометрическим методом получены температурные зависимости плотности жидких кристаллов, представленные на рис.1[8] и 2[9].

Температурные зависимости плотности 4-(ω-гидроксиалкилокси)-4’-цианобифенилов и 4-(ω-гидроксиалкилокси)-4’-формилазобензолов и их структурных аналогов – 4-алкилокси-4’-цианобифенилов и 4-алкилокси-4’-формилазобензолов, проведенные на рис.1 и 2 удовлетворительно аппроксимируются прямыми в пределах как нематической, так и изотропножидкой фаз. Параметры уравнений $\rho_{N(I)}=\rho_{oN(I)}+\alpha_{N(I)}\cdot(T-T_{NI})$, значения скачков мольных объемов при нематико-изотропном фазовом переходе $\Delta V_{NI}/V_N$, коэффициенты молекулярной упаковки $P=V_B/V$, где V_B – мольный объем по Бонди для плотной упаковки, рассчитанный по групповым составляющим, приведены в табл. 2.

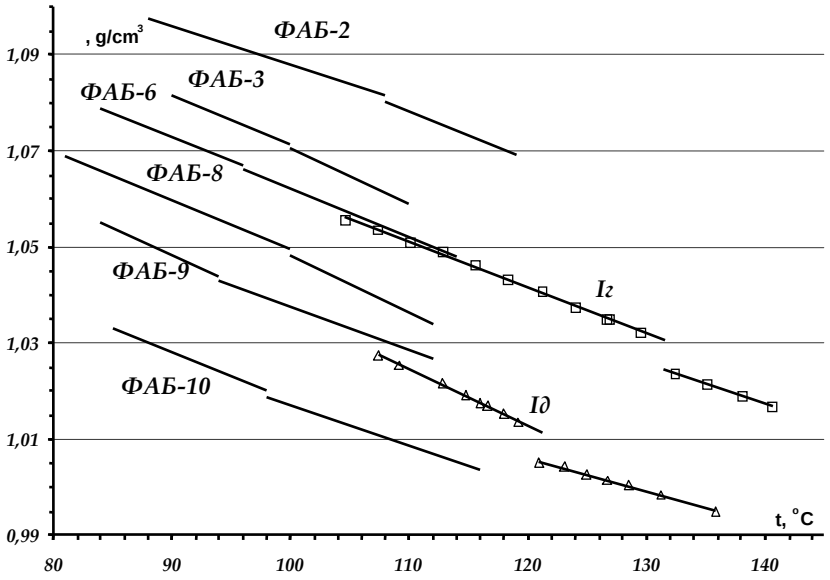


Рис.1. Температурные зависимости плотности 4-(ω-гидроксиалкилокси)-4'-формилазобензолов (Iг,д) и их структурных аналогов (ФАБ-n) [8]

Таблица 2

Объемные свойства жидких кристаллов

	ρ_N, г/см^3	$\alpha_N 10^4$ г/см^{3}К	ρ_I, г/см^3	$\alpha_I 10^4$ г/см^{3}К	$\Delta V/V_N$,%	P_N	P_I
ФАБ-4	1,0825	7,99	1,0812	10,10	0,14	0,645	0,644
ФАБ-5	1,0725	10,04	1,0715	11,25	0,09	0,647	0,646
ФАБ-6	1,0670	9,80	1,0660	10,00	0,14	0,649	0,648
ФАБ-7	1,0550	9,50	1,0492	11,50	0,08	0,645	0,644
ФАБ-8	1,0440	11,00	1,0430	9,00	0,10	0,646	0,645
ФАБ-9	1,0200	10,00	1,0189	8,50	0,10	0,640	0,639
Iг	1,0301	9,50	1,0239	8,20	0,61	0,623	0,599
Iд	1,0128	11,60	1,0060	6,80	0,68	0,611	0,593
ОЦБ-6	1,0078	8,5	1,0058	7,8	0,20	0,657	0,645
ОЦБ-8	0,9844	10,1	0,9818	10,5	0,27	0,653	0,638
IIб	1,0706	9,0	1,0683	5,0	0,14	0,682	0,663
IIв	1,0251	6,3	1,0230	3,8	0,21	0,662	0,650
IIг	0,9945	7,8	0,9912	4,2	0,33	0,652	0,637

Анализ этих данных позволяет сделать заключение о влиянии концевой гидроксильной группы на объемные свойства цианобифенилов и формилазобензолов. Прежде всего, следует отметить, что для таких жидких кристаллов с межмолекулярными водородными связями, как 4-алкоксибензойные кислоты ранее был зафиксирован нелинейный вид температурных зависимостей плотности в области нематической фазы, что связывалось с ее сиботактическим характером. Кроме того, было показано увеличение скачков $\Delta V_{NI}/V_N$ при повышении прочности межмолекулярных Н-связей. Введение протонодонорной группы в молекулу алкоксицианобифенилов и алкоксиформилазобензолов не приводит к аналогичным последствиям, что может быть обусловлено «классическим»

характером мезофазы, не обладающей локальным координационным порядком, что может быть связано и со способностью этих мезогенов к образованию ассоциатов с Н-связями.

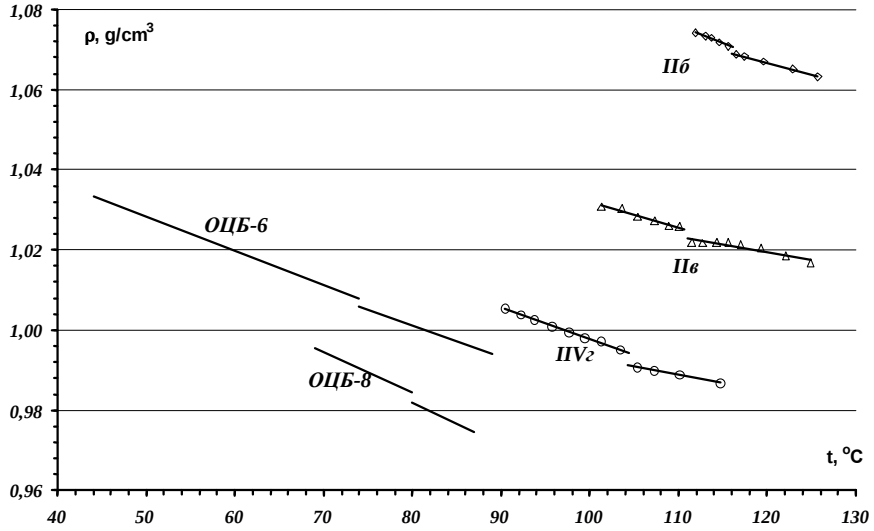


Рис. 2. Температурные зависимости плотности 4-(ω-гидроксиалкилокси)-4’-цианобифенилов (IIб,в,г) и их структурных аналогов (ОЦБ-n) [9]

Результаты (рис.1, 2) свидетельствуют о заметном увеличении плотности формилазобензолов и цианобифенилов при введении терминальной гидроксильной группы. При этом существенно уменьшается температурный коэффициент плотности в изотропной фазе.

Учитывая исключительно важную роль реологических характеристик мезофазы в функционировании электрооптических композиций, а также с целью изучения влияния межмолекулярных специфических взаимодействий на вязкость индивидуальных жидких кристаллов и их смесей нами было проведено исследование динамической (объемной) вязкости 4-пентилокси- (ОЦБ-5), 4-гептилокси-4’-цианобифенилов (ОЦБ-7), их смесей, а также 4-гексилокси-4’-цианобифенила (ОЦБ-6) и 4-гидроксигексилокси-4’-цианобифенила (IIв) в пределах нематической и изотропножидкой фаз[9].

Состав смесей и температуры фазовых переходов объектов исследования представлены в табл 3.

На рис.3, 4 представлены температурные зависимости вязкости (η) исследуемых объектов. Характер зависимостей не отличается от традиционного для нематических ЖК – монотонное уменьшение с ростом температуры во всех температурных диапазонах нематики и изотропножидкого состояния, за исключением области температур вблизи точки просветления, где сказывается влияние ориентационной упорядоченности. Также наблюдается повышение вязкости жидкокристаллических цианобифенилов при введении гидроксильной группы в терминальный заместитель.

Таблица 3. Температуры фазовых переходов исследуемых НЖК

НЖК	X_{Ve}, мол.доли	T_{C-N}, K	T_{N-I}, K
ОЦБ-5	0	326,0	340,5
1	0,260	310,0	342,5
2	0,443	300,0	343,5
3	0,740	320,0	341,5
ОЦБ-7	1,000	327,0	347,3
ОЦБ-6	0	331,0	347.0
IIв	0	367,2	384,3

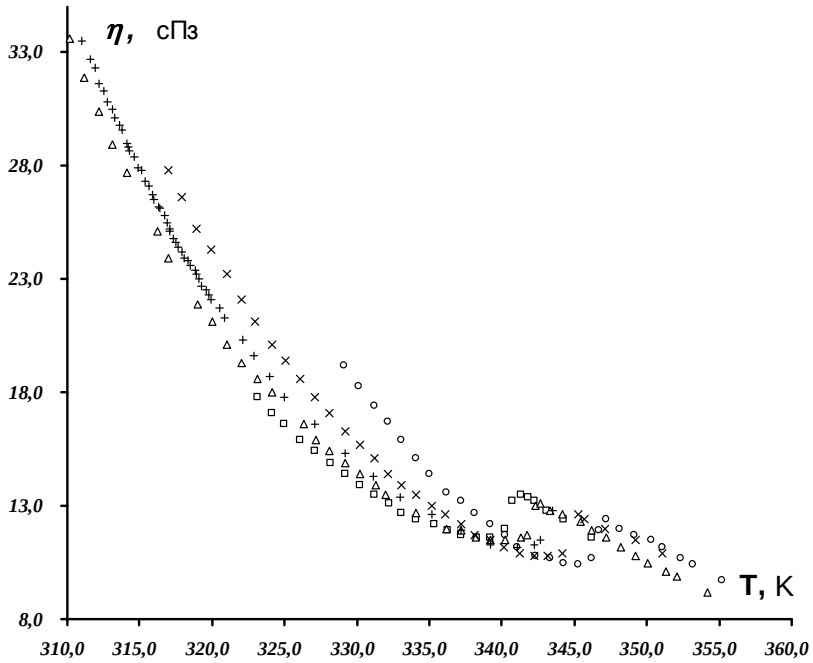


Рис. 3. Температурные зависимости вязкости ОЦБ-5 (- -), ОЦБ-7 (-○-), смеси 1 (-Δ-),смеси 2 (-+-) , смеси 3 (-×-)

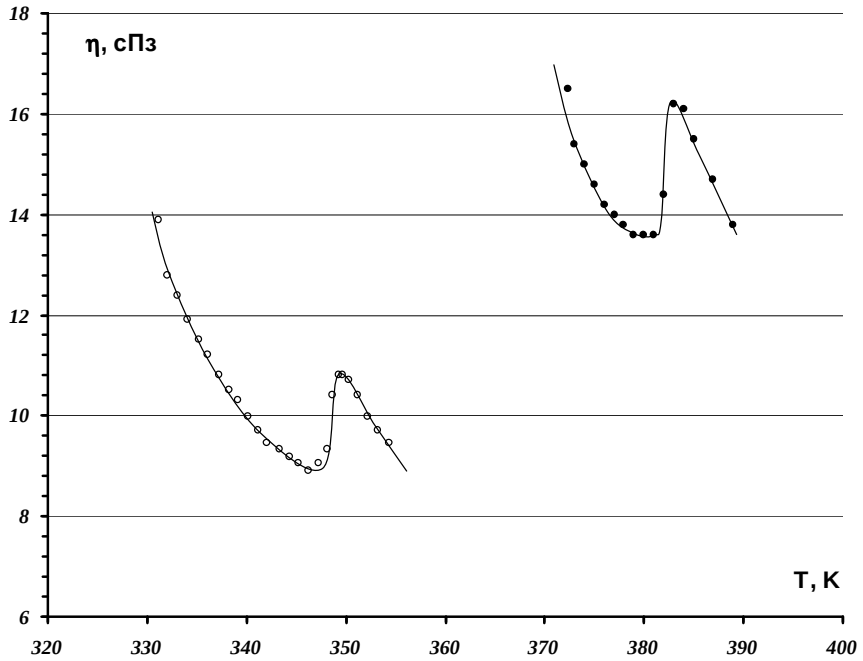


Рис. 4. Температурные зависимости динамической вязкости IIв (-●-) и ОЦБ-6 (-○-).

Для установления преимущественного режима течения изученных веществ была проведена аппроксимация температурных зависимостей динамической вязкости в нематической фазе с использованием активационного уравнения Аррениуса:

$$\eta = a_o \exp(E/RT) \qquad (1)$$

и теории свободного объема, описываемого уравнением Фульхера-Фогеля-Таммана:

$$\eta = A_o \exp(B/(T-T_o)). \qquad (2)$$

Результаты обработки, представленные в диссертации, свидетельствуют об определяющем вкладе свободного объема в механизм течения исследованных жидких кристаллов, что подтверждается, в частности, значениями сумм среднеквадратичных отклонений. Этот вывод справедлив как для индивидуальных цианобифенилов, так и для их смесей.

Полученные в результате математической обработки кривых $\eta = f(T)$ параметры уравнения (2) позволяют сделать некоторые заключения о влиянии гидроксильной группы терминального заместителя на особенности течения жидкого кристалла в нематической фазе. С этой целью были рассчитаны значения флуктуационного свободного объема $V_{ff} = B/(T-T_o)$, где T_o – так называемая температура замерзания директора. Эти данные (табл.4) указывают на значительное снижение V_{ff} при введении активного заместителя, тогда как геометрический свободный объем V_{fg} при этом практически не меняется.

Таблица 4.

Флуктуационный мольный объем (V_{ff}) и геометрический мольный объем (V_{fg}) в нематической фазе НЖК при 343К

НЖК	V_{ff}=B/(T-To)	V_{fg}=1-P
ОЦБ-6	0,401	0,343
IIв	0,329	0,348

На наш взгляд это свидетельствует о том, что присутствие гидроксильной группы, приводит, в основном, к ограничению подвижности мезогенных молекул за счет сильных специфических взаимодействий с участием групп –OH и –CN. Такое подавление динамики мезогена в результате дополнительного межмолекулярного H-связывания подтверждается и существенным повышением температуры замерзания директора при введении гидроксильной группы.

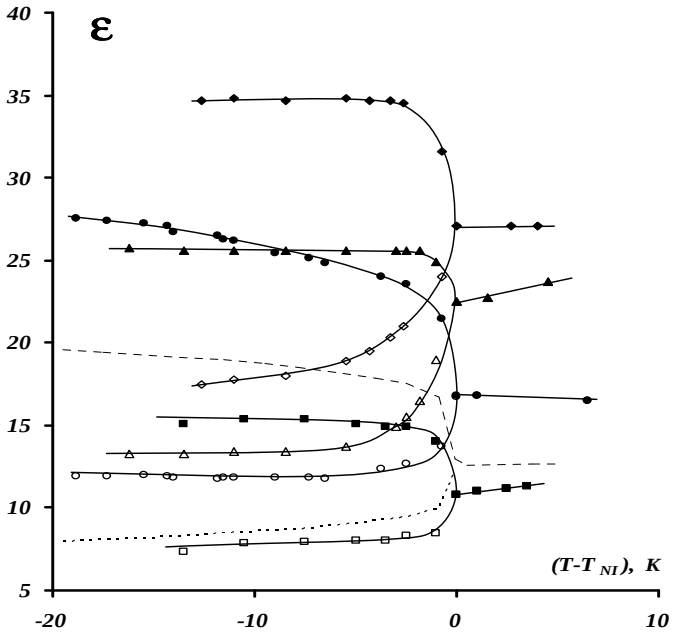


Рис.5. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости. (▯▯▯▯▯- ОЦБ-6 ; ■ - ОЦБ-8; ◆◇-IIб; ●○ – IIв ; ▲Δ - IIг ; заполненные символы $\varepsilon_{\parallel}$ не заполненные - $\varepsilon_{\perp}$).

Диэлькометрическим методом были получены температурные зависимости диэлектрической проницаемости (рис.5) и ее анизотропии (рис.6)[10]. Анализ этих данных показывает, что введение гидроксильной терминальной группы приводит к заметному повышению как обоих компонент диэлектрической проницаемости нематики ($\varepsilon_{\parallel}$, $\varepsilon_{\perp}$), так и значений ε_i изотропной фазы (табл.5). При этом существенно возрастает и диэлектрическая анизотропия $\Delta\varepsilon=(\varepsilon_{\parallel}-\varepsilon_{\perp})$ (рис 6, табл.5).

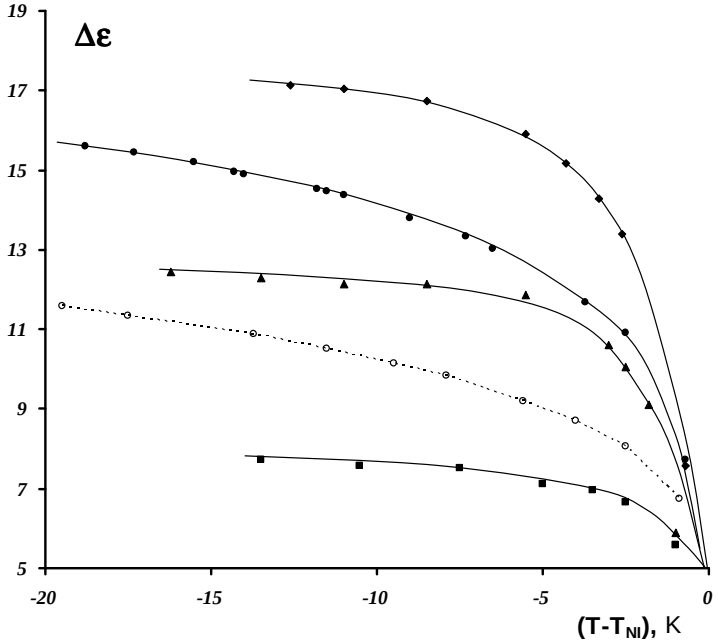


Рис. 6. Температурные зависимости анизотропии диэлектрической проницаемости. (o – ОЦБ-6; ■ - ОЦБ-8; ◆ - IIб; ● - IIв; ▲ - IIг)

Таблица 5.

Значения диэлектрических параметров, дипольного момента и корреляционного фактора Кирквуда нематических цианобифенилов[10]

ЖК	t_{NI}, °C	ε_i	$\varepsilon_{\parallel}$	$\varepsilon_{\perp}$	$\Delta\varepsilon$	μ	g_i
ОЦБ-3	75,8	15,4	-	-	-	5,05	0,67
IIб	115,8	27,1	34,6	19,5	15,1	4,63	1,70
ОЦБ-6	74,0	12,6	18,1	9,0	9,0	5,36	0,57
IIв	111,3	16,8	24,4	12,1	12,3	4,93	1,14
ОЦБ-8	80,0	11,0	15,1	8,1	7,0	5,31	0,62
IIг	102,9	22,5	25,6	13,9	11,6	4,57	2,01

Подобное поведение диэлектрических свойств может быть обусловлено изменениями как суммарного дипольного момента мезогенной молекулы при введении полярной гидроксильной группы, так и значительными изменениями природы ассоциативных процессов и в нематической, и в изотропножидкой фазах гидроксилзамещенных алкоксицианобифенилов по сравнению с их аналогами.

Для установления причин подобного изменения диэлектрических свойств вторым методом Дебая были измерены значения дипольных моментов, представленные в табл. 5. Эти данные свидетельствуют о незначительном снижении полярности алкоксицианобифенилов при введении гидроксильной группы, что может быть связано с особенностями ориентации заместителя, вносящего вклад, как в продольную, так и в поперечную составляющую дипольного момента.

Для получения информации о природе ассоциативных процессов для гидроксилзамещенных алкоксицианобифенилов на основании данных о диэлектрической проницаемости и дипольных моментах мезогенных молекул (табл.5) был проведен расчет корреляционных коэффициентов Кирквуда в изотропножидкой фазе:

$$g_i = \frac{<\mu>^2}{\mu^2} \qquad \textbf{(4)}$$

где <μ> – средний дипольный момент образца, рассчитываемый на основании теории Онзагера для изотропной фазы:

$$<\mu>^2 = \frac{9k_B T V_m}{4\pi N_A} \times \left[\frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon_i + \varepsilon_\infty)}{\varepsilon_i(\varepsilon_\infty + 2)^2}\right] \qquad \textbf{(5)}$$

где k_B – константа Больцмана, T – температура, V_m – мольный объем, N_A – постоянная Авогадро ε_∞ – деформационная диэлектрическая проницаемость.

Анализ полученных результатов (табл.5) свидетельствует о принципиально различной ориентации диполей алкоксицианобифенилов и их гидроксилсодержащих аналогов. Действительно, если для 4-алкокси-4'-цианобифенилов g-фактор существенно ниже единицы (0,57 – 0,67), что свидетельствует о компенсации дипольных моментов в результате антипараллельной ассоциации, то присутствие терминальной гидроксильной группы в алифатическом заместителе приводит к значительному повышению корреляционного коэффициента Кирквуда до

значений от 1,1 до 2,0. Этот факт, как известно, указывает на тенденцию к параллельной ориентации дипольных моментов молекул, что в случае исследованных нами жидких кристаллов возможно за счет специфической ассоциации с образованием цепочечных структур. Конкурирующий эффект такого типа супрамолекулярной организации мезогена по отношению к диполь-дипольной антипараллельной ассоциации должен обеспечивать значительное увеличение g-фактора (табл.5). В то же время, такого типа ассоциативные процессы должны сопровождаться изменениями в ориентационной упорядоченности.

Для подтверждения сделанного предположения нами методом ЯМР ^{1}H измерены температурные зависимости параметра ориентационного порядка гидроксилсодержащих цианобифенилов (IIв,г) и их аналога – 4-гексилокси-4'-цианобифенила (ОЦБ-6) (рис.7).

Эти данные свидетельствуют о заметном увеличении ориентационной упорядоченности жидких кристаллов при введении терминальной гидроксильной группы, особенно при высоких приведенных температурах. Этот факт указывает, на наш взгляд, на дополнительную взаимную фиксацию жестких ядер и терминальных заместителей за счет Н-связывания в цепочечном ассоциате, что обеспечивает повышение параметра S, увеличение g-фактора и подтверждается отмеченным ранее снижением флуктуационного свободного объема и увеличение температуры замерзания директора.

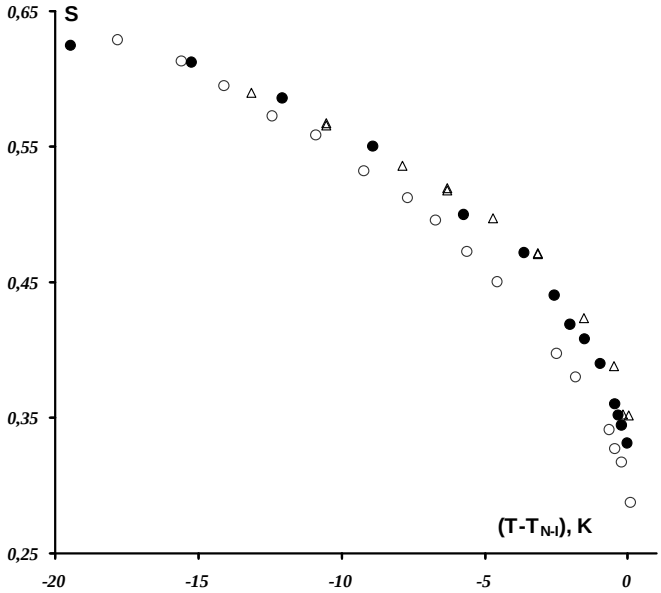


Рисунок 7. Температурные зависимости параметра порядка.
(○ –ОЦБ-6; ● – IIв; Δ - IIг)

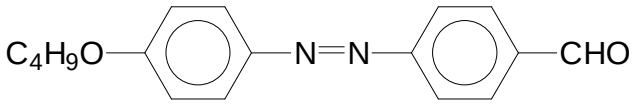
Таким образом, вся совокупность представленных в настоящем разделе экспериментальных данных свидетельствует о том, что в результате самосборки мезогенов с комплементарными терминальными заместителями формируются квазиодномерные наноразмерные супрамолекулярные ансамбли, которые и являются «носителями» мезогенности, в отличие от традиционных каламитных жидких кристаллов, и которые определяют весь комплекс их физических и мезоморфных

свойств. Поэтому супрамолекулярные жидкие кристаллы являются типичными объектами нанохимии, от которых можно ожидать принципиально новых, а иногда и неожиданных свойств.

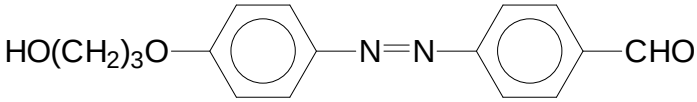
2. Новые жидкокристаллические наносорбенты для газовой хроматографии: мезоморфные свойства и структурная селективность

Интерес к жидким кристаллам (ЖК) в газовой хроматографии определяется возможностью их широкого применения для решения разнообразных аналитических задач и, прежде всего, разделения пространственных изомеров с помощью жидкокристаллических сорбентов [11]. Их уникальные свойства обусловлены наличием дальнего ориентационного порядка геометрически анизотропных молекул [12]. Пик интереса к жидким кристаллам в хроматографии пришелся на 70-90 гг. прошлого столетия, когда были получены и исследованы многочисленные жидкие кристаллы и установлены особенности влияния молекулярного строения на их селективность в хроматографическом разделении анализируемых сорбатов [13-18]. При этом оказалось, что возможности молекулярного конструирования стационарных фаз на основе ЖК практически исчерпаны. Такой универсальный прием молекулярной модификации в химии ЖК, как варьирование длины терминальных заместителей, в данном случае неприемлем. Это связано с тем, что использование достаточно протяженных алифатических заместителей приводит к появлению в структуре жидкокристаллической стационарной фазы локальных зон малой ориентационной упорядоченности и резкому снижению структурной селективности. Выход из сложившейся ситуации, на наш взгляд, заключается в создании супрамолекулярных жидкокристаллических стационарных фаз, в которых могут быть реализованы принципиально иные инструменты специфического воздействия на упорядоченность алифатических цепей. Так, нами было показано (см. раздел 1), что самосборка мезогенов в квазиодномерные цепочечные наноструктуры за счет водородной связи может приводить к существенному ограничению подвижности заместителей и повышению, за счет этого, параметра ориентационного порядка [10]. При этом невыясненным оставался характер влияния сильных специфических взаимодействий на термодинамику растворения веществ различной химической природы, тогда как осмысленное управление подобными процессами позволит, по нашему мнению, создать универсальные высокоселективные жидкокристаллические стационарные фазы для газовой хроматографии.

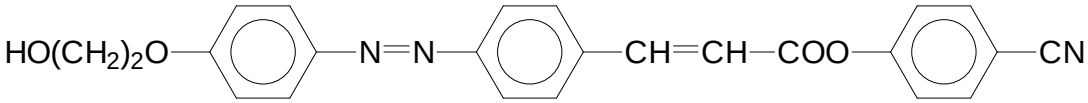
В связи с этим в качестве стационарных фаз были исследованы следующие жидкокристаллические соединения:



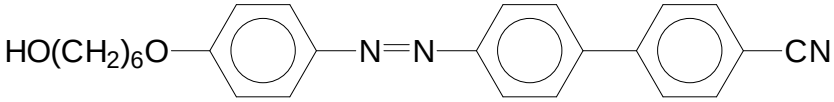
4-бутилокси-4'-формилазобензол (ФАБ-4)



4-гидроксипропилокси-4'-формилазобензол (Iб)



4-цианофениловый эфир 4-4'-(2-гидроксиэтилоксифенилазо)коричной кислоты (III)



4-(6-гидроксигексилокси)бензилиден-4'-(4-цианофенил)анилин (IV)

Температуры фазовых переходов исследуемых мезогенов определены методами поляризационной термомикроскопии и дифференциально-сканирующей калориметрии [4,6,19,20]. Вещества проявляют нематический мезоморфизм, температуры фазовых переходов (°С) приведены ниже:

$C \xrightarrow{92} N \xrightarrow{110} I$ ФАБ-4 $\qquad C \xrightarrow{98} N \xrightarrow{140} I$ Iб

$C \xrightarrow{142} N \xrightarrow{288} I$ III $\qquad C \xrightarrow{138} N \xrightarrow{>300} I$ IV

На рисунке 8 представлена кривая ДТА для соединения (IV):

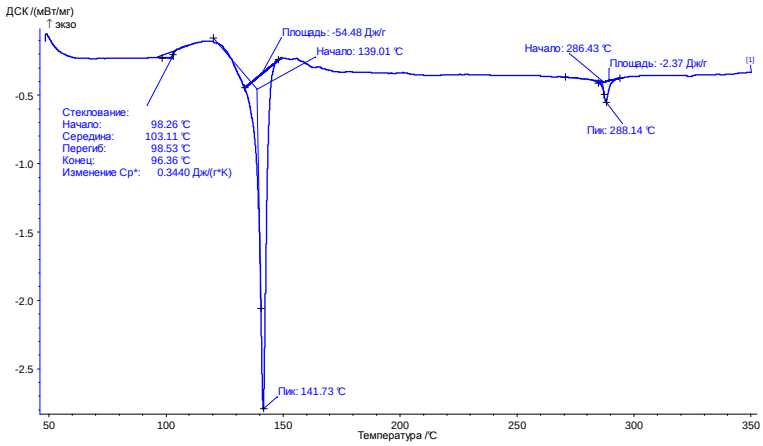


Рис.8. Кривая ДТА 4-(6-гидроксигексилокси)бензилиден-4'-(4-цианофенил)анилина (IV)

На кривой ДТА имеются два пика при 141,73°С (ΔH=54,48 Дж/г) и при 288,14°С (ΔH=2,37 Дж/г), которые относятся к фазовым переходам из кристаллического состояния в нематическое и из нематической фазы в изотропножидкую соответственно.

На основании проведенного газохромаграфического эксперимента были рассчитаны удельные удерживаемые объемы (V_g) тестовых пар немезоморфных сорбатов (п- и м-ксилолы, п- и м-крезолы, 3,4- и 3,5-

лутидины, п- и м-метиланизолы), выбранных с учетом температурного интервала существования нематической фазы исследуемых жидких кристаллов. Зависимость $\ln V_g$ от обратной температуры колонки для мезогена (И) представлена на рис.9.

Для всех исследуемых жидких кристаллов в нематической и изотропно-жидкой фазах наблюдается постепенное уменьшение удерживаемых объемов с ростом температуры, а фазовые переходы сопровождаются дискретностью характеристик удерживания. При этом значения температур фазовых переходов жидкокристаллических сорбентов, найденные методом газожидкостной хроматографии, удовлетворительно совпадают с данными, полученными термооптическим методом. Незначительные отклонения связаны, по-видимому, с различиями в условиях проведения эксперимента.

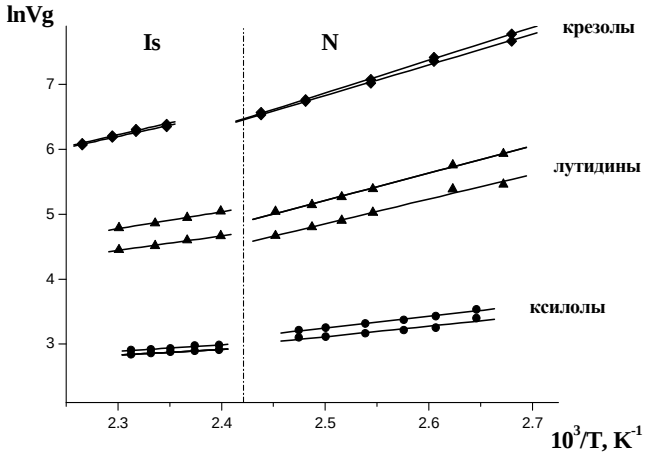


Рис.9. Зависимость $\ln V_g$ от обратной температуры колонки для мезогена (Iб)

Для оценки структурной селективности нематической фазы изучаемых мезогенов рассчитывали отношение приведенных времен удерживания пар пространственных изомеров $\alpha=\tau_1/\tau_2$. В табл. 6 представлены максимальные значения α для нематического состояния исследуемых жидких кристаллов.

Таблица 6.

Максимальные значения структурной селективности

Сорбаты	t °C	α	t °C	α	t °C	α	t °C	α
	Соединение (ФАБ-4)		Соединение (Iб)		Соединение (III)		Соединение (IV)	
п-,м-ксилолы	100,5	1,02	112,7	1,17	163,6	1,18	145,4	1,09
п-,м-метиланизолы	93,9	1,06	100,80	1,30	-	-	166,8	1,15
3,4-,3,5 лутидины	99,5	1,29	101,2	1,60	151,8	1,31	145,1	1,44
п-,м-крезолы	93,8	1,01	100,2	1,12	-	-	100,2	1,12
п-,м-толуидины	-	-	-	-	141,1	1,16	-	-

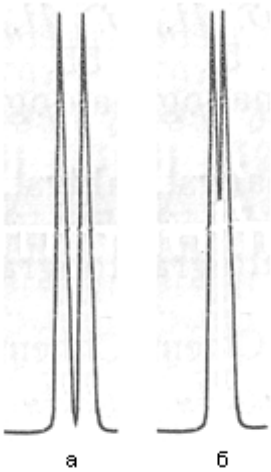


Схема 2. Хроматограма разделения ксилолов для а) соединения III (коэффициент селективности α=1,18); б) п-, п-метилоксиэтилоксиазоксибензол* (α=1,12). * наиболее селективная классическая ЖК стационарная фаза.

Анализ полученных результатов показывает, что, несмотря на некоторое сходство молекулярных структур, селективность нематической фазы мезогена (ФАБ-4) значительно ниже аналогичных показателей супрамолекулярных соединений (Iб, III, IV). По-видимому, это может быть связано с различиями в надмолекулярной структуре исследуемых мезогенов. В условиях преимущественной диполь-дипольной ассоциации «классического» жидкого кристалла (ФАБ-4) алифатические заместители образуют обширные зоны с низкой ориентационной упорядоченностью, преимущественное растворение в которых структурных изомеров не может обеспечить высокой структурной селективности. В случае супрамолекулярных жидких кристаллов сильные специфические взаимодействия между протоно- и электронодонорными терминальными заместителями приводят к кардинальному изменению природы ассоциативных процессов в мезофазе - от антипараллельной диполь-дипольной - к специфической параллельной, что является причиной снижения флуктуационного свободного объема, существенного ограничения подвижности алифатических фрагментов, увеличения их ориентационной упорядоченности [10] и нивелированию последней в пределах нематической фазы. Такой эффект обеспечивает усиление стерических ограничений со стороны жидкокристаллической матрицы на встраивание структурных изомеров и, как следствие, увеличение селективности мезофазы.

Для подтверждения этих предположений были проанализированы термодинамические параметры растворения структурных изомеров в нематической и изотропно-жидкой фазах исследованных мезогенов (табл. 7) [21]. При этом было показано, что структурная селективность разделения слабополярных «инертных» ксилолов определяется в основном энтропийным вкладом, обусловленным существенными отличиями в

проявлении стерического эффекта при растворении в жидком кристалле, алифатические заместители которых «свободны» и связаны Н- связями. Эти тенденции в основном сохраняются при растворении электронодонорных изомерных лутидинов, что вызвано, очевидно, участием протонодонорных гидроксильных групп в специфических когезионных взаимодействиях жидкокристаллической фазы. В то же время, наличие амфипротонного гидроксила в молекулах п- и м-крезолов обеспечивает возможность взаимодействия с обоими активными терминальными заместителями мезогенов, что приводит к нивелированию термодинамических параметров сорбции изомеров и снижению структурной селективности.

Таблица 7.

Термодинамические параметры растворения структурных изомеров в нематической и изотропной фазах для мезогена (Iб) при бесконечном разбавлении.

Сорбат	γ^{∞}		$-\Delta H^{\infty}$, кДж/моль		$-\Delta S^{\infty}$, Дж/мольК	
	N	I	N	I	N	I
м-ксилол	12.01	6.88	18.9	13.0	68.8	46.4
п-ксилол	10.17	6.22	19.6	14.2	69.2	48.2
3,5-лутидин	2.41	2.08	31.6	22.0	87.7	57.4
3,4-лутидин	2.02	1.79	34.9	25.2	94.6	63.6
м-крезол	1.56	0.91	42.7	32.4	112.4	74.8
п-крезол	1.54	0.88	45.4	30.7	118.0	70.4

Проведенные исследования позволили установить, что использование супрамолекулярного фактора структурной селективности и формирование цепочечных наноструктур позволило нам уже сейчас достичь коэффициента селективности для изомеров ксилола 1,18, используя ЖКСФ на основе 4-(3-гидроксиалкилокси)-4'-формилазобензола. Эта фаза продемонстрировала высокую селективность и при газохроматографическом разделении позиционных изомеров крезола, метиланизола, лутидина и др. Использование трициклических супрамолекулярных ЖК дает возможность эффективно анализировать и более высококипящие изомеры.

По результатам исследований получен патент РФ [19], два положительных решения о выдаче патента, одна заявка находится на рассмотрении в ФИПС.

3. Новые модификаторы полимерных материалов

Получение полимерных композиций с требуемым комплексом потребительских свойств является одной из главных проблем полимерной химии и технологии. Эта задача может быть решена как созданием новых высокомолекулярных соединений, так и модификацией хорошо известных

многотоннажных полимеров добавками различной природы. Первый путь сопряжен с огромными затратами сил, средств и времени, перестройкой промышленной базы не только в области синтеза высокомолекулярных веществ, но и нефтехимического синтеза мономеров.

В связи с этим, второй подход, связанный с разработкой и внедрением добавок к полимерам (стабилизаторов, антиоксидантов, пластификаторов, лубрикантов, пигментов, антипиренов, диспергаторов и др.) представляется более инновационно привлекательным, поскольку не связан со столь высокими затратами и может быть реализован в гораздо более сжатые сроки. Однако и здесь проблемы разработки эффективных модификаторов, могут быть весьма серьезными. Дело в том, что не только мировые экономические гиганты (Ciba, Union Carbide, BASF et. al.), но и представители среднего бизнеса, вложив огромные средства в инновации в области полимерной химии, к настоящему времени уже практически выработали ресурс традиционного молекулярного дизайна.

Если рассмотреть в качестве примера область стабилизаторов, ингибирующих деградацию полимеров в различных условиях, то к настоящему времени их круг хорошо известен, как в структурном, так и в функциональном отношении - доноры и акцепторы, обрывающие цепь, пероксидолитические антиоксиданты стехиометрического и каталитического действия, дезактиваторы металлов переменной валентности, экраны и фильтры от УФ-излучения. Возможные молекулярные структуры антиоксидантов также в значительной степени детерминированы. К примеру, наиболее часто используемые светостабилизаторы являются производными бензотриазола и бензофенона.

В связи с этим, на наш взгляд, стратегический успех в области разработки и внедрения модификаторов для полимерных материалов может быть достигнут лишь за счет реализации принципиально иных подходов и механизмов действия добавок, как правило, присущих закономерностям супрамолекулярной химии, связанной с формированием наноструктур. К таким веществам и относятся мезогенные соединения, способные к сильным специфическим корреляциям с макромолекулами полимера.

Этот подход является совершенно оригинальным, поскольку до сих пор не реализуется в мировой практике, и позволит не только диверсифицировать структурный ряд добавок к полимерам, но и создать эффективные, универсальные многофункциональные модификаторы, совмещающие различные механизмы воздействия на полимерную матрицу. Немаловажно, также, что реализация этого направления может позволить в некоторой степени освободиться от пут патентного законодательства, существенно ограничивающего свободу маневра инвестора в условиях регулируемого правилами ВТО цивилизованного рынка, а также обзавестись собственными know-how.

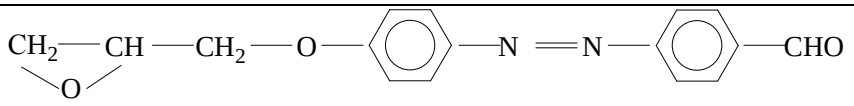
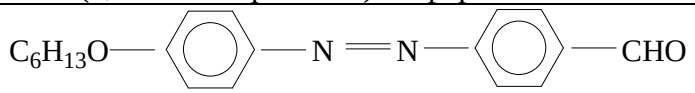
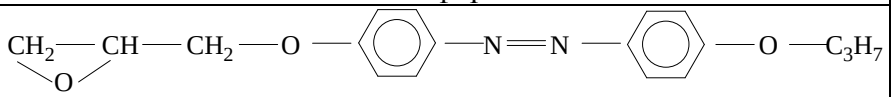
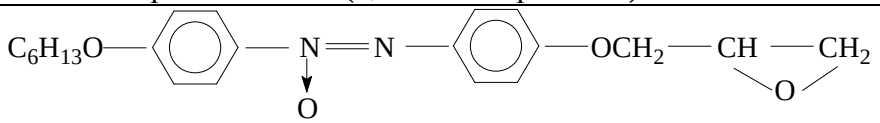
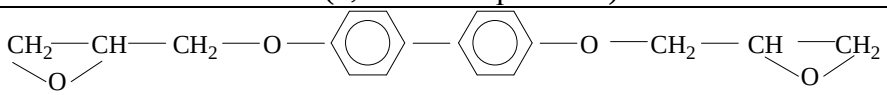
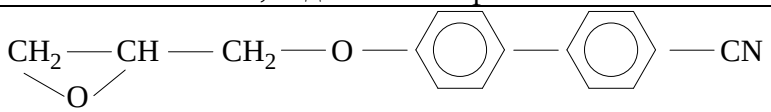
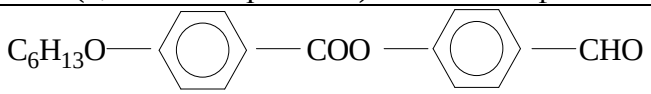
Поливинилхлорид (ПВХ) и полиэтилен являются одними из самых многотоннажных и применяемых полимеров [22]. Композиции на основе

этих высокомолекулярных соединений многокомпонентны, они содержат пластификаторы, стабилизаторы, красители, пигменты и т.д. Каждое введенное вещество в результате по-своему влияет на свойства всей композиции в целом. Актуальность вопроса стабилизации ПВХ и полиэтилена с целью продления срока службы материалов на их основе являются общепризнанной [23,24]. В связи с этим представляется целесообразным провести исследования влияния мезогенных (потенциально жидкокристаллических) соединений на надмолекулярную структуру и устойчивость полимеров к действию света и тепла, а также оценить возможность формирования наноструктур в системах полимер – мезоген.

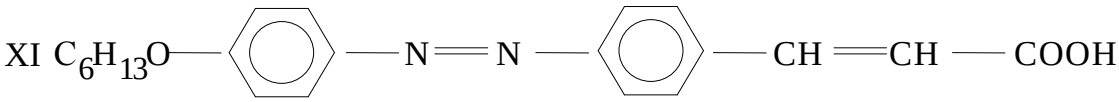
В данной работе нами были исследованы полимерные композиции на основе ПЭ и ПВХ, содержащие жидкокристаллические добавки. Структурные формулы и температуры фазовых переходов модификаторов для ПВХ приведены в табл. 8.

Таблица 8.

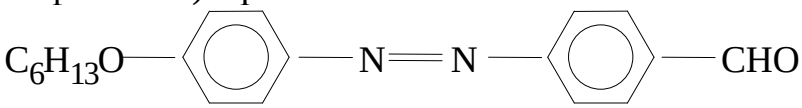
Модификаторы для ПВХ

Соединения	Структурная формула	$T_{пл.}$	$T_{просв.}$
V	 4-(2,3-эпоксипропокси)-4’-формилазобензол	121*	112
ФАБ-6	 4-гексилокси-4’-формилазобензол	81	99
VI	 4-пропилокси-4’-(2,3-эпоксипропокси)азобензол	153	
VII	 44-гексилокси-4’-(2,3-эпоксипропокси)азоксибензол	86,1	131,4
VIII	 4,4’-диэпоксибифенил	131,6	
IX	 4-(2,3-эпоксипропокси)-4’-цианобифенил	113,2	
X	 4-(4’-гексилоксибензоилокси)бензальдегид	49	71

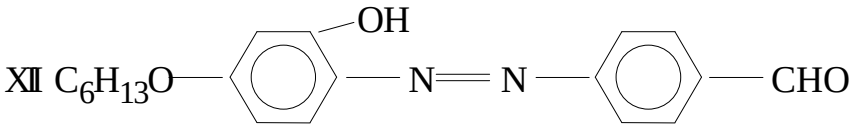
Структурные формулы модификаторов для ПЭ приведены ниже:

XI 

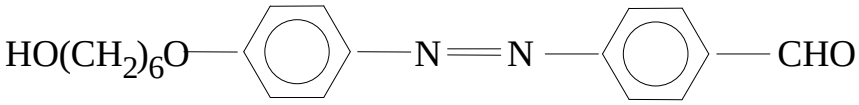
4-(4-гексилоксифенилазо)коричная кислота

ФАБ-6 

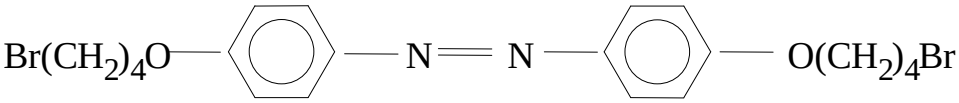
4-гексилокси-4'-формилазобензол

XII 

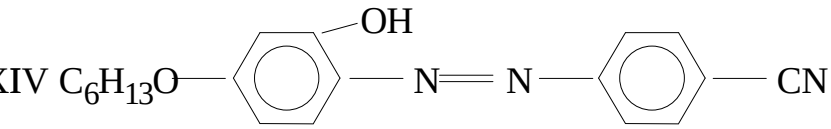
2-гидрокси-4-гексилокси-4'-формилазобензол

Iг 

4-w-гидроксигексилокси-4'-формилазобензол

XIII 

4,4'-дибромбутилоксиазобензол

XIV 

2-гидрокси-4-гексилокси-4'-цианазобензол.

Необходимым первоначальным испытанием потенциальных модификаторов должна являться оценка их термической стабильности, т. е. они должны быть устойчивы при температурах переработки того материала, в который они вводятся. Особенно актуальна такая проверка по отношению к соединениям, содержащим химически активные заместители (-CHO, -CN, эпоксигруппа).

В связи с этим были проведены термогравиметрические и дифференциально-термические испытания мезогенов, которые мы использовали в качестве модификаторов для ПЭ и ПВХ. Полученные результаты для некоторых из них представлены в табл. 9.

Таблица 9.

Температуры начала разложения и температуры плавления мезогенных модификаторов.

Соединения	Название соединения	$T_{пл}$, °C	$T_{нач. разл.}$, °C
V	4-(2,3-эпоксипропокси)-4’-формилазобензол	121	240
ФАБ-6	4-гексилокси-4’-формилазобензол	81	332
VI	4-пропилокси-4’-(2,3-эпоксипропокси)азобензол	153	268
VII	4-гексилокси-4’-(2,3-эпоксипропокси)азоксибензол	86.1	289
VIII	4,4’-диэпоксибифенил	131.6	253
IX	4-(2,3-эпоксипропокси)-4’-цианобифенил	113.2	282

Проведенный анализ позволил установить, что изученные жидкие кристаллы обладают термической устойчивостью достаточной для применения их в качестве модификаторов ПВХ и ПЭ, поскольку температурные области переработки этих полимеров лежат заметно ниже [25].

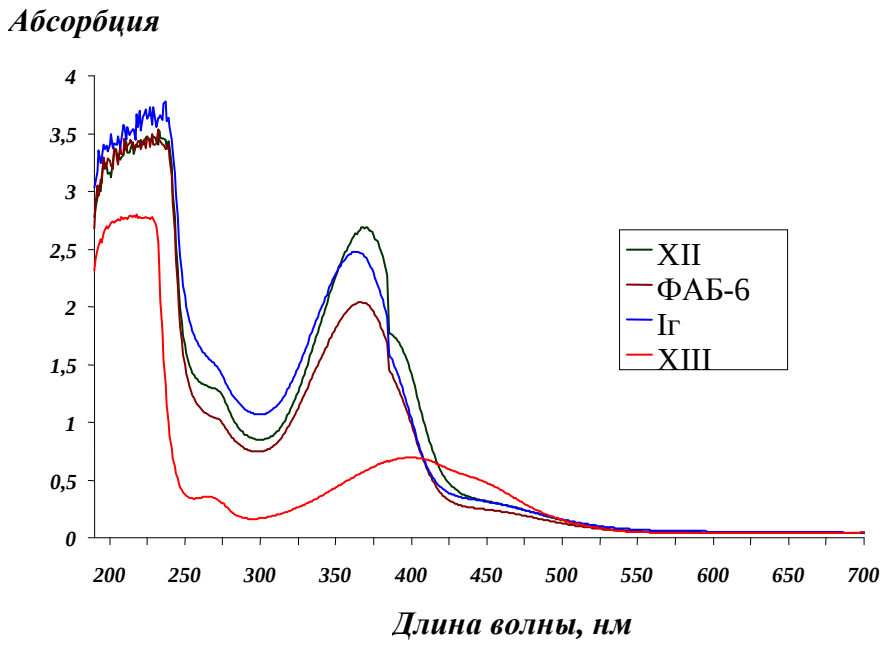


Рис. 10. Электронные спектры поглощения

На рис. 10 представлены электронные спектры поглощения некоторых исследуемых жидкокристаллических веществ. Наличие сильного поглощения в ближнем ультрафиолете позволяет предположить, что при введении в полимерную композицию эти вещества будут экранировать полимерную матрицу от наиболее опасной части солнечного излучения, т. е. могут быть эффективными УФ-абсорберами.

Далее нами были изготовлены образцы полимерных материалов, содержащих в качестве стабилизаторов синтезированные нами мезогены. Основными общепринятыми показателями устойчивости полимерных материалов к светотепловому старению являются разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве.

Мезогенные соединения были испытаны как свето- и термостабилизаторы ПЭ и ПВХ в сравнении со следующими промышленными стабилизаторами [26]:

1. Advastab-46 – 4-октилокси-2-гидроксибензофенол, светостабилизатор полиолефинов;

2.Тинувин-120 – 4-гидрокси-2,6-дитретбутилфенил-2',4'-дитретбутйлбензоат, светостабилизатор полиолефинов;

3.Беназол П – 2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил)бензотриазол, светостабилизатор полиолефинов;

4.Стеарат кадмия, термостабилизатор полиолефинов.

Результаты физико-механических испытаний образцов ПЭ и ПВХ приведены на диаграммах (рисунки 11,12).

Анализ полученных результатов позволил сделать некоторые выводы:

Во-первых, все без исключения мезогенные добавки являются более эффективными, чем промышленные стабилизаторы. Во-вторых, они обладают универсальным действием, предохраняя полимер от света, и тепла одновременно. В-третьих, введение этих добавок в количестве 0,1 - 0,5% от массы полимера позволяет устранить падение прочности и эластичности при светотепловом старении образцов.

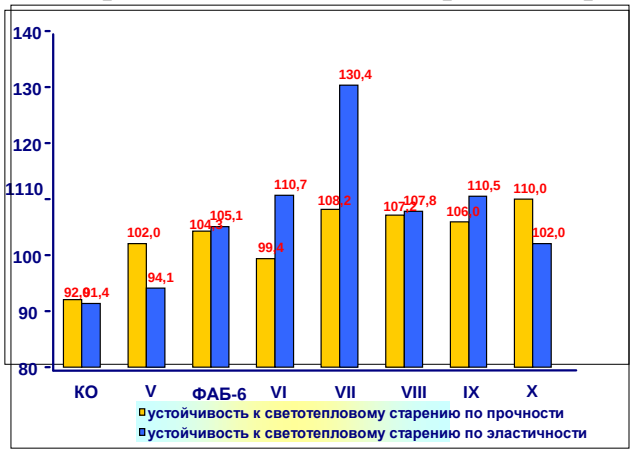


Рис. 11. Физико-механические показатели пленок из ПВХ С-70 с мезогенными и промышленными стабилизаторами.

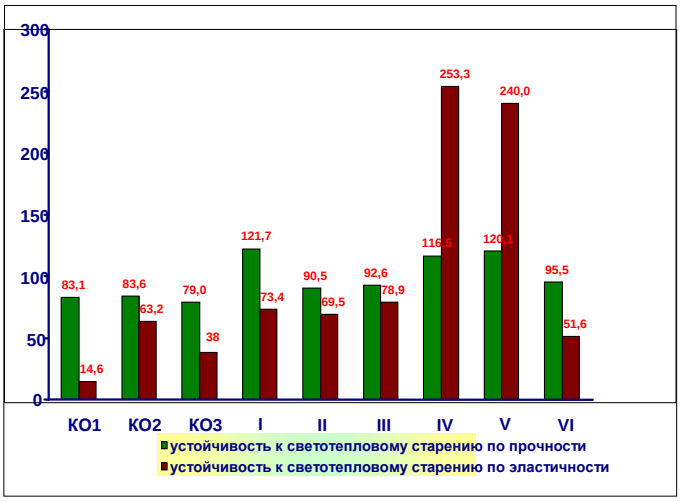
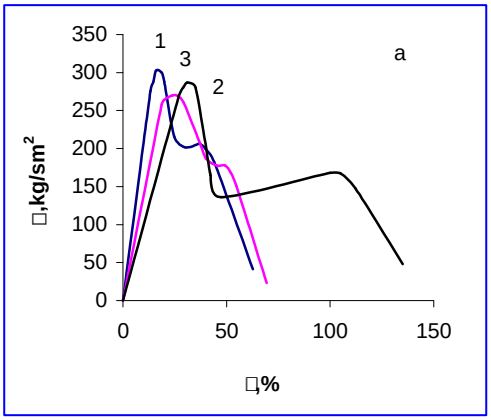


Рис. 12. Физико-химические показатели образцов из полиэтилена, модифицированных промышленными и мезогенными модификаторами.

Учитывая заметную эффективность мезогенных светотермостабилизаторов представляло интерес изучить физико-химические свойства модифицированных полимерных композиций.

Для изучения влияния мезогенных соединений на поведение макромолекул при механическом воздействии были получены деформационные кривые растяжения ПЭ, представленные на рис.13



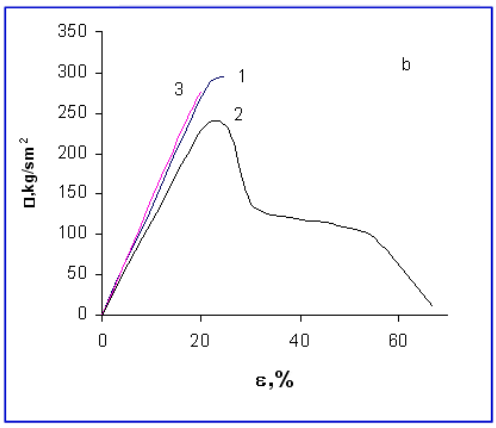


Рис.13. Деформационные кривые растяжения ПЭ, модифицированного промышленными стабилизаторами (кривая 1) и мезогенными добавками (кривые 2,3): a -при 14°C,b-при 5°C.

Кривые включают прямолинейный начальный участок и максимум, соответствующий пределу вынужденной эластичности. Понижение температуры от 14°C до 5°C в двух случаях (кривые 1 и 3) приводит к повышению предела вынужденной эластичности, что сопровождается отсутствием максимума и последующего «плато», ответственного за образование «шейки» у этих образцов.

Влияние мезогенных модификаторов на деформационные свойства полимера проявляется в следующем. Во-первых, введение анизотропных модификаторов приводит к понижению предела вынужденной эластичности. Эта тенденция сохраняется и при низкой температуре. И второе следствие - это увеличение склонности полимерного образца к образованию «шейки». Наиболее эффективным модификатором при этом является 4-(2,3-эпоксипропокси)-4'-формилазобензол. Учитывая, что это явление обусловлено переориентацией под действием нагрузки как сегментов макромолекул в аморфной фазе, так и кристаллических надмолекулярных структур, можно предположить, что мезоген способствует протеканию этих процессов за счет ориентационных корреляций с алифатической матрицей.

Особенности строения и конформационного состояния ВМС являются причиной появления разных релаксационных процессов, обусловленных тепловым движением определенных структурных элементов [27]. Каждый из этих процессов описывается временем релаксации, значение которого весьма чувствительно к структурным изменениям и воздействию модификаторов, сильно взаимодействующих с цепными молекулами полимера.

Температурная зависимость главного времени релаксации описывается уравнением Больцмана [27]:

$$\tau = B_i \cdot e^{U_i / kT} \qquad (6)$$

k - постоянная Больцмана;

T - абсолютная температура.

Каждый вид кинетической единицы дискретного спектра времен релаксации характеризуется энергией активации U_i и предэкспоненциальным коэффициентом B_i. Значения этих параметров полученные из зависимости lgx=f(1/T) представленных на рис.14/

Коэффициент Bj связан с объемом кинетической единицы Vo следующим образом [27]:

$$B_i = \frac{V_i^{5/6}}{6 \cdot (L \cdot T / \rho_i)^{1/2}} \qquad (7)$$

где ρ_i - плотность вещества, из которого состоит кинетическая единица.

Релаксационные характеристики образцов ПВХ, содержащих по 0,4 масс. ч. соединений 3.1 и 3.2 и 2 масс. ч. стеарата кадмия на 100 масс. ч. полимера приведены в табл. 10.

Полученные данные (табл. 10) свидетельствуют о появлении в пластифицированных образцах ПВХ, модифицированных мезогенными соединениями, еще одного быстрого релаксационного перехода, который не наблюдается для образцов ПВХ, содержащих стеарат кадмия. Очевидно, происходит дополнительный процесс, связанный с распрямлением и ориентацией макромолекул в аморфных прослойках ПВХ за счет ориентирующего действия молекул жидких кристаллов по отношению к макромолекулам полимера в процессе деформации.

Таблица 10

Релаксационные характеристики пленок ПВХ

Показатель	Модификатор		
	Стеарат кадмия	V	ФАБ-6
Время релаксации при 20°С,τ,с	$2.0 \cdot 10^{4}$ $1.3 \cdot 10^{6}$	$8.0 \cdot 10^{1}$ $3.4 \cdot 10^{3}$ $1.4 \cdot 10^{5}$	$2.6 \cdot 10^{1}$ $7.9 \cdot 10^{2}$ $5.0 \cdot 10^{4}$
Коэффициент B_i,с	$6.3 \cdot 10^{-16}$ $1.3 \cdot 10^{-8}$	$4.9 \cdot 10^{-9}$ $3.3 \cdot 10^{-9}$ $1.5 \cdot 10^{-9}$	$1.5 \cdot 10^{-8}$ $5.5 \cdot 10^{-9}$ $7.7 \cdot 10^{-15}$
Объем кинетической единицы V, см^3	$2.6 \cdot 10^{-19}$ $9.8 \cdot 10^{-18}$	$3.1 \cdot 10^{-18}$ $1.9 \cdot 10^{-18}$ $3.6 \cdot 10^{-19}$	$1.2 \cdot 10^{-17}$ $3.5 \cdot 10^{-18}$ $3.3 \cdot 10^{-25}$
Энергия активации, U, кДж/моль	76 79	57 68 78	52 63 105

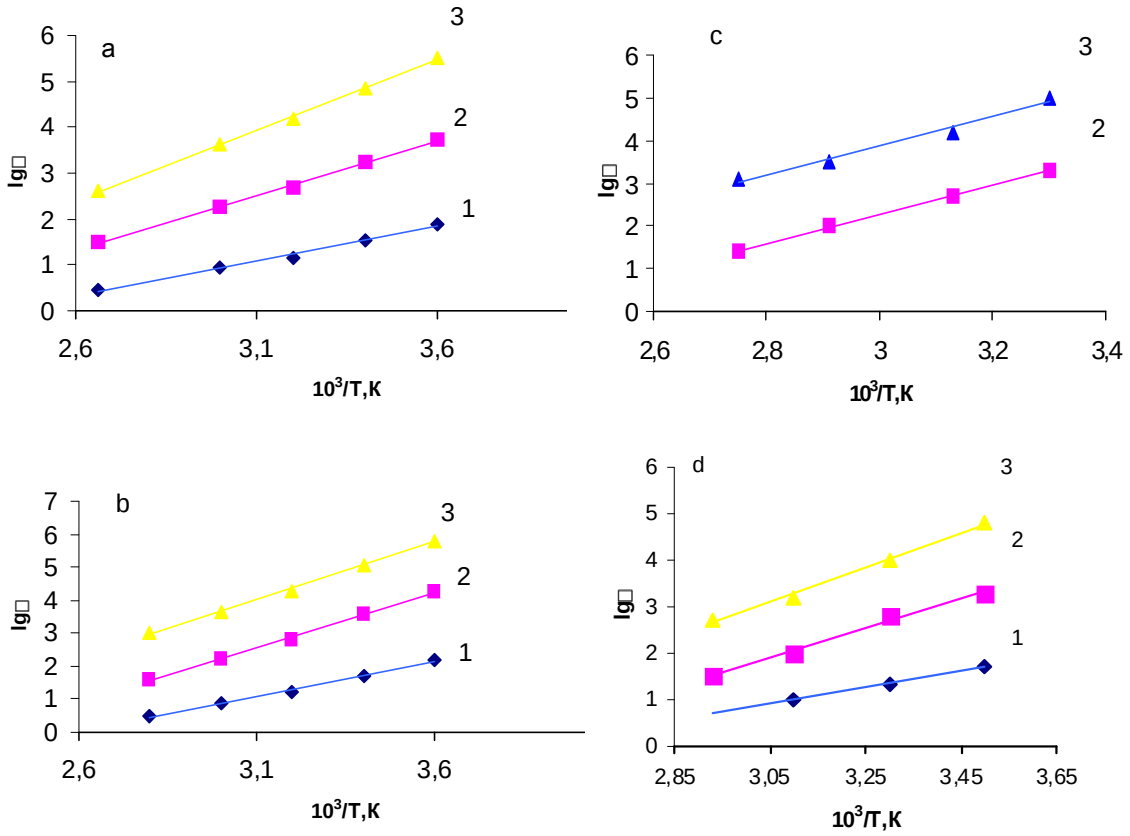


Рис.14. Температурные зависимости времен релаксации пленок ПЭ (a,b) и ПВХ(c,d)

Методом рентгенофазового анализа исследованы пленки на основе полиолефинов, модифицированных мезогенными добавками. Установлено, что введение мезогенов приводит к увеличению степени кристалличности полимера и повышению упорядоченности аморфной фазы. Эти данные вместе с результатами изучения деформационных и релаксационных характеристик, представленных выше, свидетельствуют о том, что анизотропные модификаторы воздействуют на полимерную матрицу в процессах фазовых и релаксационных переходов, по-видимому, на микроуровне, соответствующем размерам зародышей новой фазы.

Получены мезогенные модификаторы, содержащие полярные, гидрофильные терминальные заместители, обладающие выраженной поверхностной активностью. Установлено, что в результате переработки полимерных композиций такие добавки мигрируют в поверхностный слой тв/г, образуя квазидвумерные наноструктуры и существенно изменяя поверностную энергию полимера и его триботехнические характеристики.

Таким образом, комплекс проведенных исследований позволил установить, что:

♦ синтезированные мезогенные соединения являются эффективными светотермостабилизаторами для ПЭ и ПВХ. Эффективность этих добавок превосходит таковую для промышленных стабилизаторов и

сопровождается заметным улучшением прочностных и эластических характеристик полимерного материала;

♦ мезогенные добавки выполняют роль ориентирующих частиц в процессе деформации и приводят к ускорению подвижности физических узлов молекулярной сетки в аморфной фазе, упорядочивая ее при релаксационных переходах и увеличивая степень кристалличности;

♦ использование мезогенных соединений в качестве светотермостабилизаторов ПЭ и ПВХ защищено 15 авторскими свидетельствами и патентами.

♦ некоторые из синтезированных нами ЖК позволяют создавать новые материалы не только с высокой прочностью и устойчивостью к воздействию неблагоприятных факторов, но и придают им новые специфические адгезионные, трибологические и иные свойства за счет формирования поверхностных наноструктур.

Литература

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия. Изд. Моск. ун-та, 2003, 288с.
2. Нанотехнология в ближайшем десятилетии/Под ред. М.К.Роко, Р.С.Уильямса, П.Аливисатоса. М.: Мир, 2002, 292с.
3. Paleos C.M., Tsiourvas D. Invited article. Supramolecular hydrogen-bonded liquid crystals. // Liq. Cryst. – 2001. – V.28, N8. – P.1127-1161.
4. Кувшинова С.А., Завьялов А.В., Койфман О.И., Александрийский В.В., Бурмистров В.А. Мезогенные 4-(ω-гидроксиалкилокси)-4’-формилазобензолы. // Журн. Орг. Химии. – 2004. – т.40, вып.8. – с.1161-1164.
5. Кувшинова С.А., Бурмистров В.А., Завьялов А.В., Койфман О.И. Способ получения 4-(ω-гидроксиалкилокси)-4’-цианобифенилов/Патент РФ №2281937, Бюл. №23 от 20.08.2006.
6. Бурмистров В.А., Кареев В.Ю., Корженевский А.Б., Койфман О.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 1986. – 29. – Вып.4. – с.34-38.
7. Demus D., Demus H., Zaschke H. Flussige Kristalle in Tabellen. - Leipzig: VEB. Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie, - 1974. - 356 s.
8. Завьялов А.В., Кувшинова С.А., Александрийский В.В., Новиков И.В., Бурмистров В.А., Койфман О.И., Мезоморфные и физические свойства некоторых производных 4-формилазобензола. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2005. – Вып.1-2(11-12). – с.37-46.
9. Бурмистров В.А., Завьялов А.В., Новиков И.В., Кувшинова С.А., Александрийский В.В. Объемные и реологические свойства жидкокристаллических 4-(ω-гидроксиалкилокси)-4’-цианобифенилов. // Журн. Физ. Химии. – 2005, т.79, №1, с.142-145.
10. Бурмистров В.А., Завьялов А.В., Новиков И.В., Кувшинова С.А., Александрийский В.В. Диэлектрические свойства и ориентационная упорядоченность 4-(ω-гидроксиалкилокси)-4’-цианобифенилов. // Журн. Физ. Химии. – 2005. – т.79, №9. – с.1709-1712.

11. Witkiewicz Z. Application of liquid crystals in chromatography // J. of Chromatography. - 1989. - V.466. - P.37.
12. Вигдергауз М.С. , Вигалок Р.В., Дмитриева Г.В. Хроматография в системе газ - жидкий кристалл // Успехи химии. - 1981. - Т.52, вып.5. -С. 943-972.
13. Bocquet J.F., Pommier C Liquid crystals as stationary phases in gas chromatography // J. of Chromatogr. - 1983. - Vol. 261. - P. 11-32.
14. Witkiewicz Z. Liquid-crystalline stationary phases for gas chromatography, // J. of Chromatography.- 1982.- V.251. -P.311-337.
15. Егорова К.В., Беляев Н.Ф., Вигдергауз М.С. 77-и'-метокси-этоксиазоксибензол как предпочтительная жидкокристаллическая неподвижная фаза хроматографического фрагмента универсальной системы химического анализа .// Изв. вузов .Химия и хим. технология. – 1985.- Т.28, вып. 6. С. 3-9.
16. Masur J., Witkiewicz Z. , Dabrowski R. Gas chromatographic separation on cis-isomers of alkylcyclohexylbenzenes on a capillary column with a liquid stalline stationary phase. // J. Chromatography. - 1992. - V.600, N 1. – P. 123-127.
17. Oweimreen G.A., Ali M. Al- Tawfig. Thermodynamics of Solution of Nonmensomorphic Solutes at Infinite Dilution in the Isotropic and Nematic of p-Cyanophenyl - p -n- Alkylbenzoates .// J.Chem . Eng . Data. - 1997. - V.42. –C. 996-1003.
18. Witkiewicz Z. Application of liquid crystals in chromatography // J. of Chromatography. - 1989. - V.466. - P.37.
19. Бурмистров В.А., Кувшинова С.А., Койфман О.И., Блохина С.В., Ольхович М.В., Шарапова А.В. 4-цианфениловый эфир 4[4’-(2-гидроксиэтилокси)фенилазо]коричной кислоты, проявляющий свойства жидкокристаллической стационарной фазы для газовой хроматографии/Патент РФ №2323208, БИ №12 от 27.04.2008
20. Фокин Д.С., Кувшинова С.А., Блохина С.В., Бурмистров В.А., Койфман О.И. Мезоморфизм и структурная селективность супрамолекулярного 4-[4-цианофенил]-N-[4-гидроксигесилоксибензолиден]анилина. Тез. V Межд. н. конф. «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация для нанотехнологий, техники и медицны», 23-26 сентября 2008г, с 305.
21. Лебниц Э., Штруппе Х.Т. Руководство по газовой хроматографии. М.: Мир, 1988. 510 с.
22. Шварц О., Эбелинг Ф.-В., Фурт Б. Переработка пластмасс. Перевод с нем. под ред. А. Д. Паниматченко. – С.-Пб., «Профессия», 2005 г. – 315 с.
23. Минскер К.С., Федосеева Г.П. Деструкция и стабилизация полимеров на основе винилхлорида. – М.: Наука, 1982. – 272 с.
24. Александрийский В.В., Лобанова С.А., Бурмистров В.А., Койфман О.И. Физико-химические свойства 4-алкокси-4’-формилазобензолов.// Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1994, т.37, №10-12, с 90-94.
25. Искусственные кожи и пленочные материалы: Справочник.// Под.

ред. Михайлова В.А., Килниса Б.Я. – МС.: Легпромбытиздат, 1987. 399 с.
26. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. – Л.: Химия, 1972. – 544 с.
27. Бартенев Г.М., Структура и релаксационные свойства эластомеров. – М.: Химия, 1979. – 288 с.

Результаты проводимых на кафедре ХиТВМС научных разработок в области нанотехнологий могут быть использованы для:

- создания супрамолекулярных жидкокристаллических стационарных фаз для газовой хроматографии с уникально высокой структурной селективностью;
- получения новых полимерных материалов с высокой прочностью и устойчивостью к воздействию неблагоприятных факторов и придания им некоторых специфических адгезионных, трибологических и иных свойств за счет целенаправленного формирования поверхностных наноструктур;
- создания порфирин-полимерных супрамолекулярных наносистем и получения на их основе высокоэффективных функциональных материалов для микро- и наноэлектроники, сенсорики, катализа, ионообменно-сорбционной и мембранной технологий, медицины;
- создания тонкопленочных фотодетекторных и фотовольтаических материалов на основе ЛБ-пленок азапорфиринов и фуллерена С-60.

Образовательная деятельность кафедры в области нанотехнологий:

- в рамках каждого курса, читаемого на кафедре, даются представления о нанохимии, нанотехнологии и наноматериалах;
- в рамках научной тематики кафедры выолняются дипломные научные работы;
- планируется курс для магистрантов: «Наноматериалы и нанотехнологии».

Контакты: тел. (4932) 41-66-93

E-mail: burmistrov@isuct.ru , koifman@isuct.ru
Профессор Бурмистров Владимир Александрович
Заведующий кафедрой Койфман Оскар Иосифович

Кафедра «Химическая технология волокнистых материалов»

Общие сведения о кафедре

Кадровый состав кафедры:

Кафедра объединяет в своем составе преподавателей, научных сотрудников проблемной лаборатории, постдоков и аспирантов. Научный потенциал кафедры - 5 докторов наук и 12 кандидатов наук. Заведующий кафедрой д.х.н. проф. Телегин Ф.Ю.

Основные научные направления кафедры:

- Исследование биохимических процессов удаления естественных примесей и облагораживания природных волокон;
- Изучение сорбционных процессов в волокнистых материалах, а также анализ взаимосвязи между химическим строением и свойствами красителей, поверхностно-активных веществ и полиэлектролитов;
- Исследование физических методов модификации волокон и интенсификации химических процессов с низкотемпературной плазмы, ультразвука, энергии электромагнитных волн высокой и сверхвысоких частот;
- Изучение тонкой и надмолекулярной структуры природных и синтетических полимеров методом рентгеноструктурного анализа и ИК-спекроскопии;
- Разработка теоретических и практических основ химической технологии подготовки, крашения, печатания и заключительной отделки волокнистых материалов бытового и технического назначения в целях создания материалов с повышенными потребительскими свойствами.

ПРИМЕНЕНИЕ ЛИПОСОМ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ф.Ю. Телегин, О.А. Белокурова, Т.Л. Щеглова, Н.П. Щитова

Введение

Липосомы (наносомы) представляют большой интерес при разработке нанотехнологий, направленных на создание новых текстильных материалов с комплексом уникальных свойств. Фундаментальные исследования, проведенные в Центре научных исследований Барселоны (Испания) в 90-е годы XX века, показали, что производные фосфолипидов, образующие устойчивые везикулы размером в несколько десятков нанометров с двойным слоем молекул поверхностно-активного вещества, могут успешно использоваться для микрокапсулирования красителей и других реагентов в целях ускорения процессов крашения шерстяного волокна, а также повышения ровноты и прочности окрасок [1-6]. Часть этой работы выполнялась на кафедре ХТВМ ИГХТУ в рамках совместных исследований по программе ИНТАС [7-12]. Развитие этих работ,

проводимое в настоящее время на кафедре, позволило обнаружить положительное влияние липосом на устойчивость пероксидных растворов и протекание процесса беления шерстяного волокна [13-20].

Строение и свойства липосом

Липосомы представляют собой сферические замкнутые структуры, состоящие из двойных слоев амфифильных липидов (**Схема**). Полость везикулы заключает в себе часть внешнего раствора. Толщина двойного слоя липидов составляет величину около 4 нм, а размер липосом изменяется от 20 нм для однослойных структур до нескольких микрон – для многослойных [4, 21, 22].

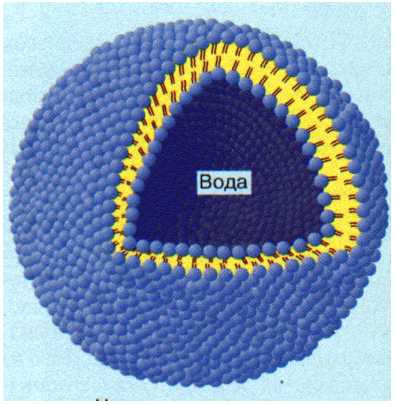
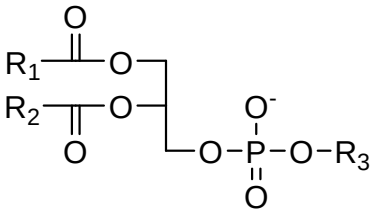


Схема. Нормальная везикула

Впервые самопроизвольное образование замкнутых мембранных оболочек из фосфолипидов, являющихся основными компонентами клеточных мембран, было установлено в середине 60-х годов XX столетия в работах английского ученого А. Бэкхема с сотрудниками.

Типичные липиды, образующие липосомы, содержат две углеводородных цепи, соединенные с головкой, несущей положительный или отрицательный заряд, являющейся цвиттерионом либо нейтральной группой. В частности, фосфолипиды обладают двумя ацильными цепями:



В случае использования лецитина яичного желтка $R_1 = C_{16:0}$, $R_2 = C_{18:1}$. Наиболее часто используются липосомы на основе фосфатидилхолина, чему соответствует $R_3 = –CH_2CH_2N^+(CH_3)_3$.

Липидный бислой обладает исключительной механической прочностью и гибкостью. В жидкокристаллическом состоянии бислоя мембрана ведет себя как достаточно жидкая, текучая фаза. Вместе с тем, гибкость бислоя и его текучесть придают липосомам высокую пластичность. Для практического применения липосом исключительно важна их способность включать в себя и удерживать вещества различной природы от неорганических ионов и низкомолекулярных органических

соединений до крупных белков и нуклеиновых кислот. Липосомы можно разрушить с использованием поверхностно-активных веществ (детергентов). Вместе с тем, при удалении солюбилизирующего детергента происходит самосборка мембраны. Этот процесс используется при образовании, например, протеолипосом, липидный бислой которых содержит белки.

Влияния липосом на сорбцию кислотных красителей шерстяным волокном

При исследовании кинетики крашения шерстяного волокна в присутствии липосом (**Рис.** 1) показано, что липосомы значительно снижают сорбцию красителя кислотного оранжевого при высокой температуре.

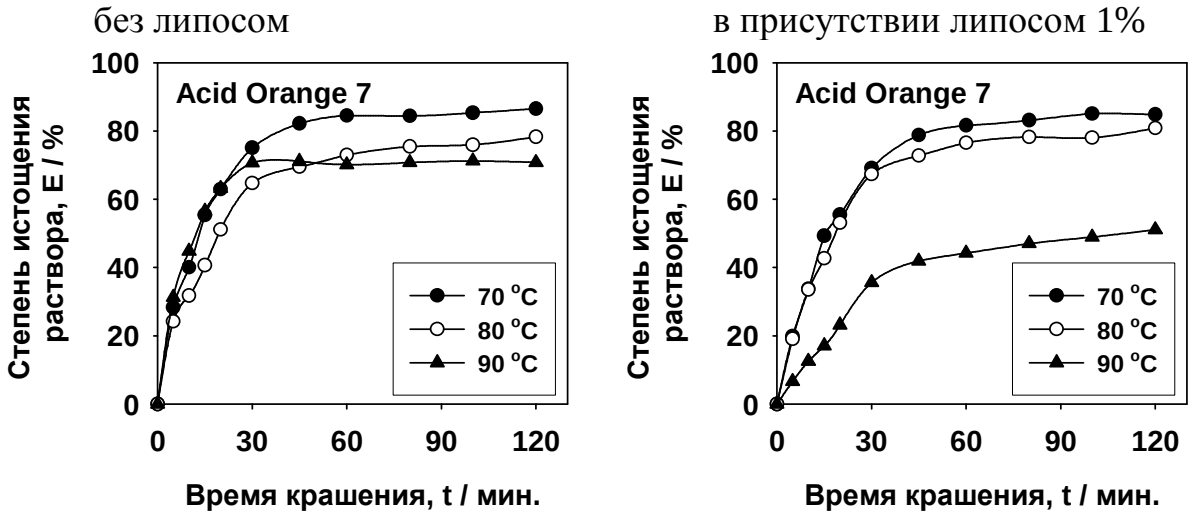


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции красителя *кислотного оранжевого* (*Acid Orange 7*) шерстяным волокном в диапазоне температур 70-90 °С при обычном крашении и в присутствии липосом

При исследовании влияния концентрации липосом на сорбцию кислотных красителей шерстяным волокном (**Рис. 2**) было выявлено две области значений АН, в которых влияние липосом на сорбцию красителей противоположно друг другу. В области АН < 120 ммоль/кг увеличение концентрации липосом приводит к возрастанию сорбции кислотного красителя, в области АН > 140 ммоль/кг проявляется противоположная тенденция.

Спектральные исследования красителей в различных средах, в том числе в шерстяном волокне, окрашенном с добавкой липосом, показало, что участие в процессе крашения препарата липосом привело к переходу красителя из хинонгидразонной формы в азо-форму (**Рис. 3**). Этот факт свидетельствует об изменении механизма формирования окраски кислотным оранжевым на шерстяном волокне в присутствии липосом и о возможности получения окрасок, более устойчивых к мокрым обработкам и окислителям.

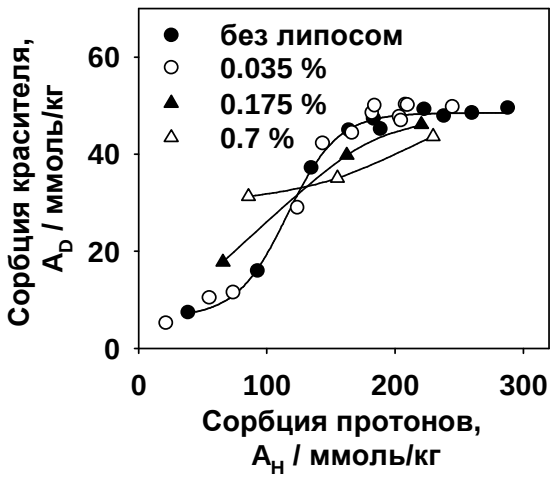


Рис. 2. Корреляция между сорбцией протонов (A_H) и анионов (A_D) красителя кислотного оранжевого шерстяным волокном при температуре 70 °С для различных концентраций липосом: время крашения 1,5 часа

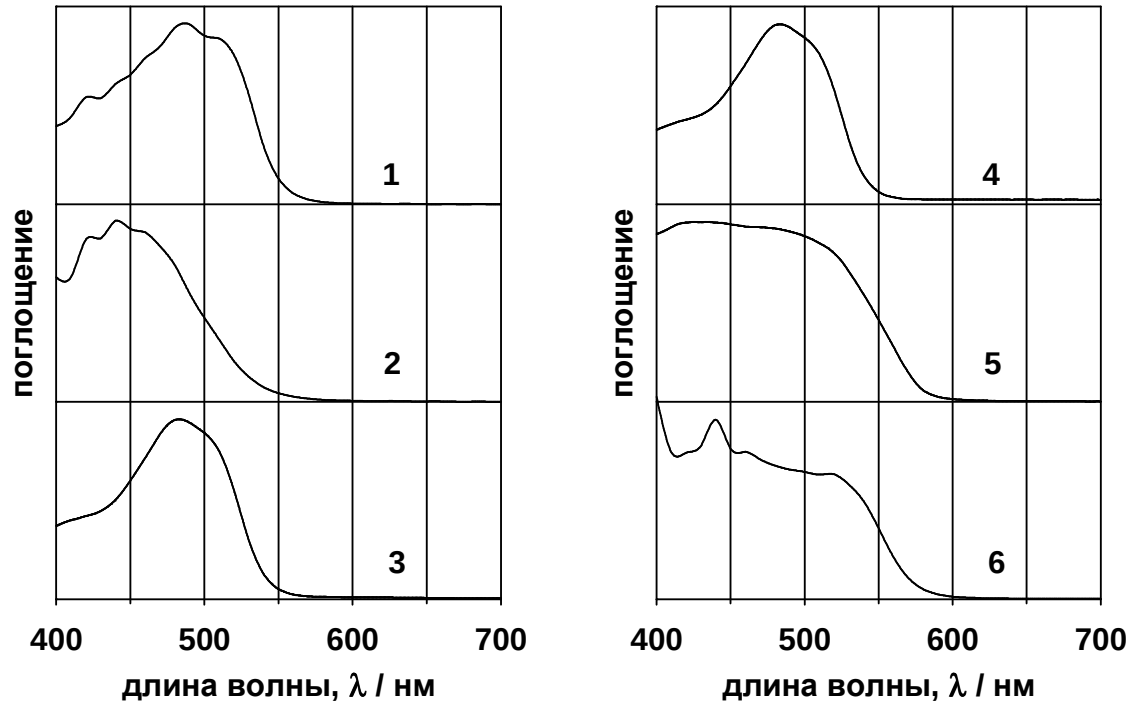


Рис. 3. Спектры поглощения красителя кислотного оранжевого в различных средах:

1 – в шерстяном волокне,
2 – в шерстяном волокне, окрашенном в присутствии липосом,
3 – в водном растворе,
4 – в растворе липосом,
5 – в цетиловом спирте,
6 – в порошкообразном состоянии

Анализ интенсивности окраски, при различных режимах обработки липосомами проведен для 11 азокрасителей. Сопоставление полученных данных для различных красителей наглядно иллюстрируется диаграммой на **Рис. 4**.

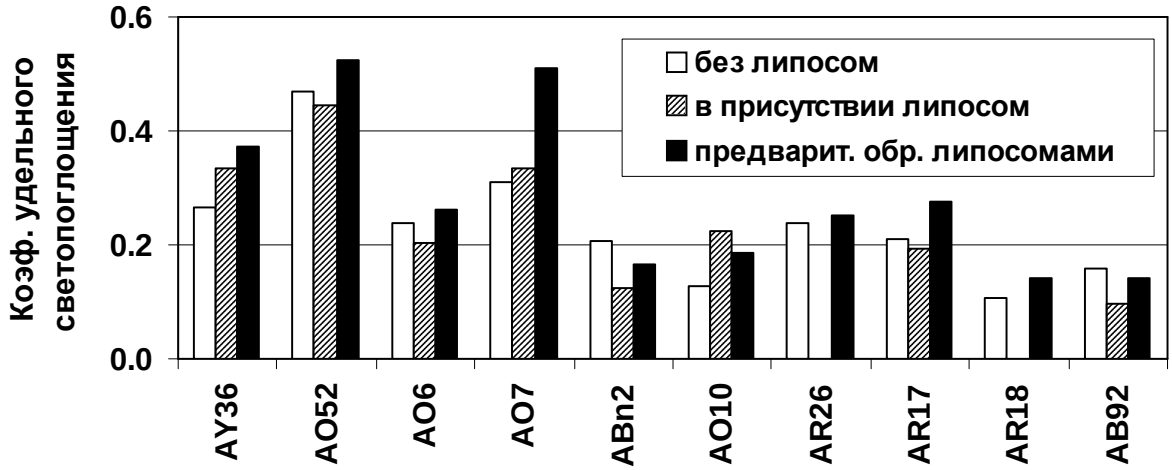


Рис. 4. Влияние режима введения липосом на коэффициент удельного светопоглощения сорбированных красителей $a_{D,f}$:

AY36 – Метаниловый желтый
AO52 – Метиловый оранжевый
AO6 – Тропеолин
MR – Метиловый красный
AO7 – Кислотный оранжевый
ABn2 – Кислотный коричневый К
AO10 – Кислотный оранжевый светопр.
AR26 – Кислотный алый
AR17 – Кислотный бордо
AR18 – C.I. Acid Red 18
Abl92 – Кислотный синий 2К

Для большого количества красителей в случае предварительной обработки шерстяного волокна липосомами, коэффициент удельного светопоглощения значительно выше, чем для традиционного варианта крашения. Выявленная особенность говорит об изменении механизма сорбции красителя, выражающемся в более глубоком проникновении красителя в волокно и формировании мономолекулярного состояния красителя в окрашенном субстрате. Согласно литературным данным причиной такого изменения является модификация межклеточного вещества шерстяного волокна, обладающего липофильными свойствами, под влиянием липосом. Подтверждением этому является корреляция коэффициента удельного светопоглощения и его изменения под влиянием липосом с параметром гидрофобности красителя, который оценивается как расчетная величина коэффициента распределения органического соединения между несмешивающимися фазами н-октанола и воды.

Применение липосом в процессах беления и отделки текстильных материалов

На кафедре ХТВМ ИГХТУ в последние годы проводятся широкие исследования по изучению эффективности липосом в процессах облагораживания различных текстильных материалов [11-18]. Накопленный опыт свидетельствует о том, что успех применения

липосомальных препаратов в том или ином технологическом процессе зависит от целого ряда условий, важнейшими из которых являются температура процесса, его длительность, состав технологического раствора, значения pH среды, а также наличие сродства между липидами, образующими липосомы, и волокнистым материалом.

В ходе проведенных исследований получены следующие результаты.

- Выявлено, что липосомальные препараты обладают достаточно высокой стабильностью в растворах кислот, щелочей и окислителей в диапазоне концентраций, используемых в процессах облагораживания текстильных материалов.
- Установлено, что везикулярная структура липосомальных эмульсий сохраняется в агрессивных средах при температурах до 80°С.
- Показано, что липосомальные препараты обладают достаточно высокой смачивающей и моющей способностью наряду с отсутствием пенообразования.
- Исследована проницаемость липидной мембраны для основных компонентов белящего раствора (пероксида водорода, гидроксида натрия, силиката натрия) и катионов поливалентных металлов. Установлена возможность самопроизвольного капсулирования пероксида водорода, а также способность связывать катионы поливалентных металлов на поверхности везикул, что обуславливает высокий стабилизирующий эффект липосом по отношению к пероксиду водорода.
- Изучена проницаемость липидной мембраны для компонентов красильной ванны (уксусной кислоты, кислотных красителей и пр.). Обоснована возможность повышения эффективности капсулирования красителя с помощью ультразвуковой обработки красильно-липосомального состава. Показано, что использование озвученных составов обеспечивает более глубокое проникание красителя в волокно и более прочное его закрепление по сравнению с традиционным крашением.
- Показана возможность поверхностной модификации шерстяных материалов липосомальными препаратами за счет их способности восстанавливать деструктированные участки клеточно-мембранного комплекса шерсти. Предложены механизмы взаимодействия липосом с клеткой.
- Выявленные закономерности позволили разработать эффективные технологии модификации шерстьсодержащих текстильных материалов, совмещенные с процессами их подготовки или колорирования, при использовании липосомальных препаратов в качестве многофункциональных реагентов.
- В частности, введение липосомальных препаратов в пероксидную ванну позволяет не только значительно повысить эффективность процесса беления шерстяных материалов, но и придать им комплекс ценных свойств. Самопроизвольное капсулирование пероксида водорода и использование этих капсул в качестве эффективного транспортного средства для доставки окислителя в волокнистый материал обеспечивают высокие показатели

белизны при двукратном снижении содержания окислителя в ванне и исключении из состава традиционного стабилизатора пероксида водорода. Кроме того, присутствие липосомальных препаратов в белящем растворе обеспечивает более высокую сохранность волокнистых материалов, снижая потери прочности на 15-35%, сообщает повышенную устойчивость к УФ-облучению, специфический мягкий гриф и эластичность. В случае обработки камвольных тканей отмечено существенное снижение (на 45-55 %) пиллингуемости.

Таким образом, использование липосом в различных химико-текстильных процессах является весьма перспективным направлением на пути создания принципиально новых экологически безопасных способов облагораживания текстильных материалов.

Библиография

1. De la Maza, A., Parra, J.L., Manich, A., Coderch, L. Liposomes in wool dyeing – the stability of dye-liposome systems and their application to untreated wool fibres // J. Soc. Dyers and Colour. 1992. Vol.108. No.12. P.540-545
2. De la Maza, A., Parra J.L. Phospholipid bilayers as vehicles of anthraquinone disperse dyes in wool dyeing // J. Soc. Dyers and Colour. 1994. Vol.110. No.2. P.64-68.
3. De la Maza, A., Parra, J.L., Coderch, L., Bosch, P. Phosphatidylcholine/cholesterol liposomes as vehicles for anthraquinone disperse dyes in wool dyeing // J. Soc. Dyers and Colour. 1995. Vol.111. No.1/2. P.30-35.
4. De la Maza, A., Manich, A.M., Coderch, L., Bosch, P., Parra, J.L. Use of Liposomes for Wool Dyeing, in “Handbook of Nonmedical Applications of Liposomes,” D. D. Lasic and Y. Barenholz, Eds. Boca Raton. CRC Press, Inc. Florida. 1996. P.165-182.
5. Coderch, L., De la Maza, A., Pinazo, A., Parra, J.L. Physicochemical characteristics of liposomes formed with internal wool lipids // J. Am. Oil Chem. Soc. 1996. Vol.73. No.12. P.1713-1718.
6. De la Maza, A., Coderch, L., Serra, S., Parra, J.L. Phosphatidylcholine unilamellar liposomes as vehicles for a 1:2 metal-complex dye in wool dyeing // J. Soc. Dyers and Colour. 1997. Vol.113. No.5/6. P.165-169.
7. INTAS-OPEN-97-487: Physicochemical study of liposome interaction with surface of fibrous material in textile dyeing / Centre de Investigacion y Desarrollo. Consejo Superior de Investigaciones Cientificas. CID, CSIC., Department of Surfactant Technology, Group of Lipid Arrangements (Spain), Universidade da Beira Interior, Departamento de Ciencia e Tecnologias Texteis (Portugal), Institute of Bioorganic Chemistry, Science-Educational Center, Lipid and Membrane Group (Russia), Ivanovo State University of Chemical Technology, Department of Chemical Technology of Fibrous Materials (Russia).

8. Ussman, M., Franco, F., Alves, S., Ferreira, P., Coderch, L., Manich, A.M., Barsukov, L.I., Telegin, F. Estudo da influência do pH no tingimento de las com corantes ácidos, Tecnologia Tingimento, 2000, 59, 6-15 (In Portuguess).
9. Zarubina N.P. Physicochemical study of acid dye interection with wool and liposomes in textile dyeing. Proc. of the 2nd Internat. Students conference "Environment, Development, Engineering", 29-31 May 2000. Cracow University of Technology, 2000. P.227-230.
10. Coderch, L. Action mechanism of liposomes in wool dyeing // Wool Record, June 2000, P.53.
11. Зарубина Н.П., Телегин Ф.Ю. Спектральные характеристики окрасок шерстяного волокна кислотными красителями и их изменение при участии липосом // Успехи в химии и химической технологии: Сб. науч. тр. Том XVII, №3. М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева (Материалы XVII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2003»), 2003. С.56-60.
12. Зарубина Н.П., Завадская Л.К., Телегин Ф.Ю. Спектральное исследование состояния красителей в химических волокнах // Химические волокна, 2004. №.4 С.36-39.
13. Пат. РФ №2188263. Состав для щелочной обработки текстильных материалов из гидратцеллюлозных волокон / О.А.Белокурова, Т.Л.Щеглова, Ф.Ю.Телегин, М.Н.Кириллова, И.А.Максимовская; ИГХТУ.- №2000118704/04; заявл. 14.07.2000; опубл. 27.08.2002.
14. Пат. РФ №2188264. Состав для подготовки вискозно-полиэфирных тканей к крашению и печатанию /О.А.Белокурова, Т.Л.Щеглова, Ф.Ю.Телегин, М.Н.Кириллова, О.Е.Исаков; ИГХТУ.- №2000118705/04; заявл. 14.07.2000; опубл. 27.08.2002.
15. Пат. РФ №2215841. Состав для беления текстильных материалов из гидратцеллюлозных волокон /О.А.Белокурова, Т.Л.Щеглова, М.Н.Кириллова, И.А.Шевелева, Б.Н.Мельников; ИГХТУ.- №2002111805(012361); заявл. 30.04.2002; опубл. 10.11.2003.
16. Шевелева, И.А. Оценка модифицирующего действия липосом на шерстяное волокно / И.А.Шевелева, О.А.Белокурова, Т.Л.Щеглова, А.Е.Завадский // Изв. вузов. Технология текстил. пром-сти. 2005. №1. С.58-64.
17. Шевелева, И.А. Успехи использования липосом при пероксидном белении текстильных материалов / И.А.Шевелева, О.А.Белокурова, Т.Л.Щеглова, Б.Н.Мельников // Вестник ИГТА. 2003. №3. С.68-74.
18. Шевелева, И.А. Эффективность использования липосом при белении шерсти / И.А.Шевелева, О.А.Белокурова, Т.Л.Щеглова, Б.Н.Мельников // Текстильная химия. 2004. №1(24). С.96-100.
19. Шевелева, И.А. Полифункциональные свойства липосом в процессах подготовки текстильных материалов / И.А.Шевелева, О.А.Белокурова, Т.Л.Щеглова, Б.Н.Мельников // Хим. волокна. 2003. №1. С.38-41.
20. Максимовская, И.А. Применение липосомных препаратов в процессах пероксидного беления текстильных материалов / И.А.Максимовская,

О.А.Белокурова, Т.Л.Щеглова, Б.Н.Мельников // Изв. вузов. Технология текстил. пром-сти. 2002. №3. С.60-64.
21. Барсуков Л.И. Липосомы // Соросовский образовательный журнал. 1998. №10. С.2-10.
22. Bergstrand, N. Liposomes for Drug Delivery - from Physico-chemical Studies to Applications // Dissertation in Physical Chemistry, Acta Universitatis Upsaliensis, Uppsala, 2003. 71 pp.

Выводы.

Результаты проведенного исследования могут быть использованы при разработке многофункциональных препаратов в целях достижения высокой стабильности пероксида водорода в процессах подготовки волокнистых материалов, придания ценных потребительских свойств текстильному материалу и высокой устойчивости полученных эффектов.

Образовательная деятельность кафедры в области нанотехнологий.

Учебные курсы для подготовки специалистов и магистров включают разделы по применению нанотехнологий для создания волокнистых материалов с высокими потребительскими свойствами. По результатам исследования процессов модификации волокнистых материалов с участием липосом как нанодиспесного материала подготовлена одна кандидатская диссертация.

Контакты:

Тел. (4932) 417855, e-mail: telegin@isuct.ru
Заведующий кафедрой Телегин Феликс Юрьевич

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ ДЛЯ ВЫПУСКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ ПОВЕРХНОСТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Б.Л.Горберг, А.А.Иванов, В.А.Стегнин, В.В.Рыбкин, В.А.Титов, О.В.Мамонтов

К широкому ряду изделий из текстильных материалов часто предъявляются ряд специфических требований. В частности, возникают задачи придания специфических свойств только тонкому поверхностному слою материала, сохраняя при этом его объемные свойства. Среди различных методов изменения поверхностных свойств, таких, например, как электрохимическое осаждение и вакуум-термическое напыление, особое место занимает метод магнетронного распыления. Способ, как один из приемов плазмохимической обработки, достаточно давно применяется в микроэлектронике, а также для декоративно - защитных покрытий металлов, пластиков и пленок, но до сих пор он не находил широкого применения в технологии изготовления текстильных материалов.

В основе работы магнетронного распылительного устройства лежат свойства катодной области аномального тлеющего газового разряда, в которой катод распыляется под действием ионной бомбардировки. Приложение к катодной области магнитного поля перпендикулярно электрическому позволяет снизить рабочее давление плазмообразующего газа без уменьшения интенсивности ионной бомбардировки и улучшить условия транспорта распыляемого вещества к подложке (текстильному материалу) за счет уменьшения рассеяния, вызванного соударениями с молекулами газа. Между катодом и подложкой возникает зона плазмы с температурой, мало отличающейся от комнатной. Распыляемые частицы осаждаются в виде тонкого слоя на текстильном материале, а также частично рассеиваются и осаждаются на стенках рабочей камеры.

При использовании разряда постоянного тока можно распылять диамагнитные металлы и их сплавы (алюминий, титан, медь, серебро, нержавеющая сталь, латунь, бронза и т.п.), а также получать их химические соединения, добавляя в плазмообразующий газ (аргон), соответствующие реактивные газы (кислород, азот и т.д.). Так, если в систему, содержащую титановую мишень, во время распыления вводить азот, то можно получить пленку нитрида титана, а введение, например, кислорода, позволяет получать на поверхности подложки пленку двуокиси титана, что подтверждается нашими исследованиями с использованием ЭСХА- спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (рис.1,2). Данные сканирующей электронной микроскопии (SEM) и атомно-силовой микроскопии (AFM), также полученные нами в экспериментальных исследованиях, показывают, что толщины пленок можно варьировать в

широких пределах, а структура поверхности получается зернистой со средним размером зерен до 20-30 нм и с развитой поверхностью со средним размером шероховатости до нескольких нанометров.

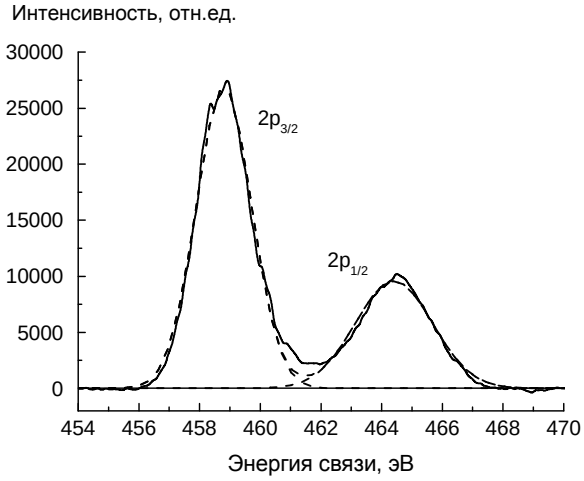


Рис.1. а) ЭСХА- спектр титана, связанного с кислородом. Максимумы соответствуют 458.8 эВ и 464.4 эВ. Сплошая линия – экспериментальная кривая, пунктир – результат деконволюции.

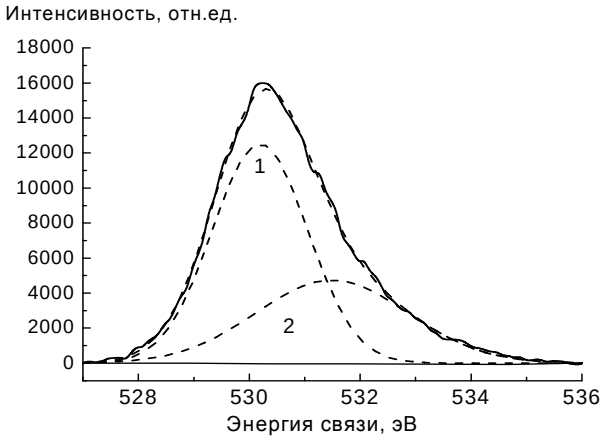


Рис.1. б) ЭСХА- спектр O_{1s} и его деконволюция. Глубина анализа 10 нм. 1 – связи Ti-O-Ti-O в самом TiO_2. 2 - связи Ti-OH на поверхности.

Варьируя содержание реактивного газа и скорость напыления, удается получать пленки разной толщины, химического и фазового состава. Так для нитрида титана можно получить металлический желтый цвет, напоминающий цвет золота, что может быть использовано для защитно – декоративных покрытий синтетических тканей.

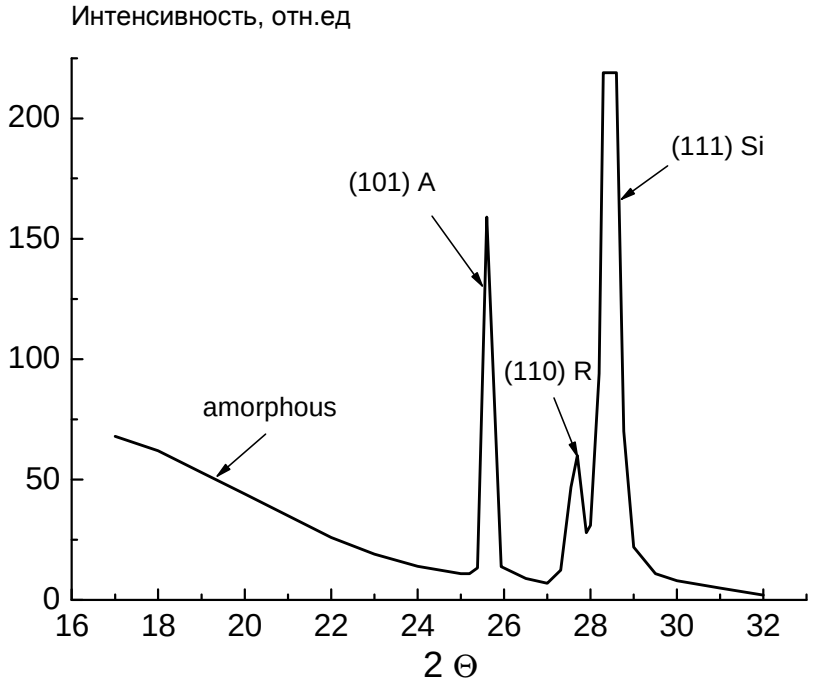


Рис.2. Рентгеновский спектр пленки TiO_2 толщиной 200±50 нм. A-анатаз, R-рутил

Пленка двуокиси титана также декорирует ткань, позволяя получать интерференционные цвета от голубого до перламутрового. Кроме того, как известно, TiO_2 в присутствии УФ- излучения обладает фотокаталитическим эффектом. Таким образом, можно ожидать, что

наружное применение тканей покрытых пленкой TiO_2 будет обладать эффектом самоочистки (self – cleaning effect). Характерные толщины напыляемых слоев, в зависимости от параметров обработки и вида покрытия, составляют от единиц до нескольких сотен нанометров в минуту. Это дает основания причислить указанную технологию к нанотехнологиям.

Адгезия к подложке (текстильному материалу) металлических слоев, полученных магнетронным способом, существенно выше, чем у таких же покрытий, полученных вакуум-термическим напылением, при сравнимых скоростях напыления. Это связано с более высокой энергией частиц, конденсирующихся при распылении (несколько электрон-вольт), в то время, как при испарении энергия осаждаемых частиц составляет доли электрон-вольт. Кроме того, в случае магнетронного распыления, поверхность текстильного материала дополнительно активируется воздействием плазмы.

Напыление слоя металла может приводить к появлению у ткани электрической проводимости (рис.3). В отличие от других способов металлизации способ магнетронного распыления позволяет достаточно тонко регулировать толщину металлического слоя, а значит и его сопротивление, что очень важно при создании структур с определенной проводимостью. Появление проводимости приводит к тому, что синтетические ткани или нетканые материалы приобретают антистатические свойства. Это весьма важно, например, для создания искробезопасных фильтров для использования на взрывоопасных производствах (угледобывающая, деревообрабатывающая, пищевая промышленность).

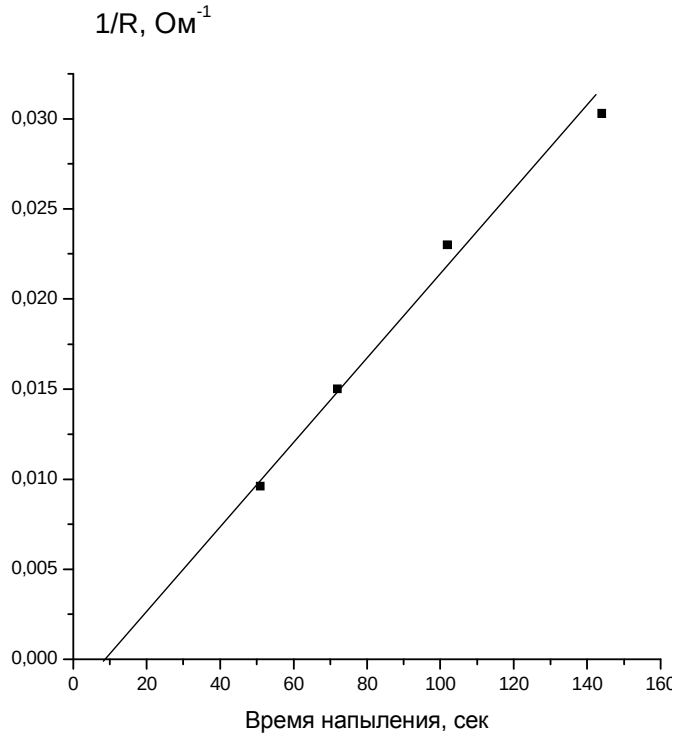


Рис.3. Проводимость полиамидной ткани арт.5369-06
в зависимости от времени напыления

Появление проводимости дает возможность получать материалы, экранирующие электромагнитные излучения, а также радиопоглощающие материалы. Это может быть использовано при создании на текстильной основе легких, прочных, долговечных и декоративно привлекательных радиоэкранирующих материалов, а также радиопоглощающих материалов (в том числе композитов), обладающих маскирующими свойствами в ВЧ- и СВЧ- диапазонах частот (рис.4) (радиотехнические измерения выполнены в ООО НПП «Радиострим» г. Москва).

Рис.4. Коэффициент пропускания полиамидной ткани арт.52001, металлизированной алюминием, в диапазоне частот 1-1250 МГц

Магнетронный способ напыления является весьма экономичным. При определенных параметрах обработки возможно нанесение сверхмалых количеств металлов. Это полезно при напылении дорогостоящих металлов и сплавов, например, серебра, небольшое количество которого, как известно, может придавать материалам бактерицидные свойства.

Нами разработана и изготовлена экспериментальная промышленная установка магнетронного напыления УМН-180 (рис.5), позволяющая металлизировать текстильные материалы шириной до 170 см. Накапливаемый в настоящее время опыт промышленной эксплуатации установки показывает, что существуют следующие области применения данного способа**:** создание текстильных материалов с прекрасными декоративными свойствами, используемых, например, для пошива верхней одежды, штор, портьер; создание теплоизолирующих и теплосберегающих материалов; создание новых фильтрующих материалов в т.ч. искробезопасных фильтров; создание текстильных материалов, обладающих антимикробной активностью, что позволяет их использовать для лечения инфицированных ран и др.

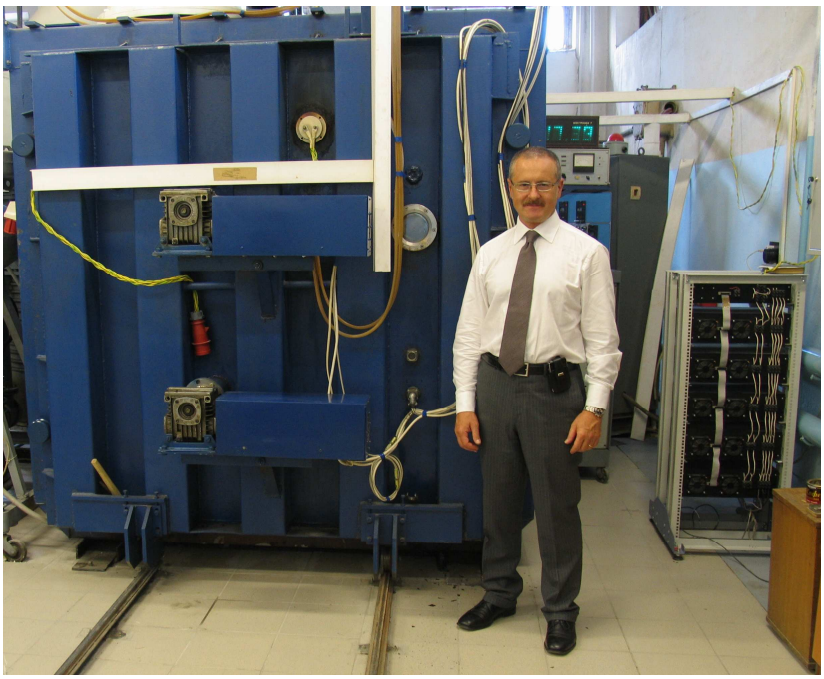


Рис.5. Внешний вид экспериментальной промышленной установки магнетронного напыления УМН-180

Учитывая экологическую безопасность и экономичность, способ металлизации текстильных материалов магнетронным распылением имеет хорошие перспективы для широкого внедрения в текстильной отрасли как для производства тканей бытового назначения, так и, в особенности, тканей для медицины и технических тканей.

Контакты:

Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, г.Иваново, проспект Ф.Энгельса,7, e-mail:plasmalab@indi.ru,
ООО «Ивтехномаш», г.Иваново, ул. полка Нормандия-Неман,5

Содержание

Предисловие..... 4
О проблемах подготовки специалистов в области нанотехнологий 7
Кафедра «Технология приборов и материалов электронной техники» 12
Кафедра «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» 32
Кафедра технологии неорганических веществ 50
Кафедры «Технология электрохимических производств», «Механика» 80
Кафедра физической и коллоидной химии 91
Кафедра тонкого органического синтеза 97
Кафедра «Технология пищевых продуктов и биотехнология» 106
Кафедра органической химии 111
Кафедра «Химия и технология высокомолекулярных соединений» 128
Кафедра «Химическая технология волокнистых материалов» 155
Лаборатория ионно-плазменных процессов 164

Научное издание

Исследования и разработки в области нанотехнологий

Под редакцией д.х.н., профессора В.И. Светцова

Подписано в печать 28.02.2009. Формат 64x84 1/8. Бумага писчая. Усл.печ.л. 19,4. Уч-изд.л. 21,6. Тираж 100 экз.

ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет.

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ».

153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7.