

Том 98, номер 7

ISSN 0044-4537
Июль 2024



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



НАУКА
— 1727 —

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Том 98 № 7 2024 Июль

Основан в 1930 г.
Выходит 12 раз в год
ISSN: 0044-4537

*Журнал издается под руководством
Отделения химии и наук о материалах РАН*

Главный редактор
академик РАН А.Ю. Цивадзе

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, В.Н. Андреев, О.В. Батищев, В.В. Болдырев,
Е.В. Болдырева, А.К. Буряк (*заместитель главного редактора*),
М.А. Воротынцев, К.С. Гавричев, Ю.Г. Горбунова, А.А. Горюнков,
С.Н. Калмыков, М.Г. Киселев, Т.Л. Кулова, Л.М. Кустов,
А.Л. Максимов, В.П. Мешалкин, В.Н. Пармон, Р.З. Сагдеев,
М.Ю. Синев, А.В. Столяров, С.Ф. Тимашев, Ю.К. Товбин,
И.А. Успенская (*ответственный секретарь*),
А.Ю. Цивадзе, В.П. Чижков

Международный консультативный совет:

А.Т. Бэлл (США), Ф. Вейнхольд (США),
О. Гошински (Швеция), Ж.-А. Дальмон (Франция),
Э. Дриоли (Италия), Е. Ковач (Швейцария),
У.А. Стилл (США), Х. Стратман (Нидерланды),
Дж.М. Томас (Великобритания), Д.В. Шусмит (Канада)

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
E-mail: physchem@pran.ru

Москва
ФГБУ «Издательство «Наука»

СОДЕРЖАНИЕ

Том 98, номер 7, 2024

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ»

Исследование закономерностей формирования структуры и характера
взаимодействия полиэтилена и поликапролактона в смесях

*З. Р. Абушахманова, Е. Е. Масталыгина, П. В. Пантюхов, А. А. Ольхов, С. Д. Бровина,
М. Ю. Гуйван, А. А. Попов* 3

Адсорбционные свойства алюмофосфатных молекулярных сит со структурой AEL и AFI
по данным газовой хроматографии

К. С. Баландина, М. Р. Аглиуллин, В. Ю. Гуськов, И. В. Вакулин 13

Глицинат и тирозинат магния: расчет структуры и ИК-спектров методом функционала
плотности

Д. В. Беспалов, О. А. Голованова 21

Хитозан и сывороточный альбумин как модификаторы углеродных нанотрубок

В. А. Буняев, М. Г. Чернышева, Г. А. Бадун 29

Вольтамперометрическое определение тяжелых металлов в почве и овощной продукции

И. В. Егорова, Л. П. Панова, Н. А. Родионова, В. С. Клименко 37

Свойства карбоната кальция, синтезированного из раствора желчи в присутствии
аминокислот

О. А. Голованова 42

Влияние поверхностно-активных сред на контактные упругопластические деформации
приповерхностных слоев металлов и их трибологические характеристики

Л. И. Куксенова, В. И. Савенко 54

Особенности термоллиза искусственных полимерных камней. Часть 1.
Полиэфирные и акриловые камни

А. В. Ульянов, И. А. Полунина, Р. Х. Залавутдинов, А. К. Бурак 69

Особенности термоллиза искусственных полимерных камней. Часть 2.
Акриловые камни разного состава

А. В. Ульянов, И. А. Полунина, А. К. Бурак 74

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Об изменении химического сродства в ходе реакции

А. М. Тойка, Г. Х. Мисиков, Н. Ю. Володина, А. А. Самаров 78

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Природа литиевой связи в комплексах $H_3N \dots LiHal$ ($Hal = F, Cl, Br$) по данным
квантово-химических расчетов

А. Н. Исаев 88

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Окисление поверхности поликристаллического бора

Л. А. Акашев, Н. А. Попов, Ю. В. Корх, Т. В. Кузнецова, В. Г. Шевченко, Л. Ю. Булдакова 99

Сорбционная способность полиамфолитных гидрогелей по отношению к красителям различной природы	
<i>В.А. Липин, А.Н. Евдокимов, Т.А. Пошвина, Ю.А. Петрова, Д.Д. Эрнандес Гарсиа</i>	107
Влияние не прямых корреляций между притягивающимися частицами на скорости адсорбции и десорбции при физической адсорбции	
<i>Е.В. Вотяков, Ю.К. Товбин</i>	115
Экспериментальные и молекулярно-динамические исследования процессов сорбции н-бутанола и бутилацетата на поверхности SiO ₂	
<i>Х.Т. Холмуродов, И.О. Симоненко, П.П. Гладышев, М.Ю. Яблоков</i>	124

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

Вольтамперометрическое определение витамина В6 с использованием модифицированного золотого электрода	
<i>М.А. Кованова, А.С. Постнов, А.С. Вашурин</i>	134
Применение цинковых покрытий в качестве анодного материала в электрохимической системе с хлорной кислотой и диоксидом свинца для быстроактивирующихся резервных химических источников тока	
<i>П.А. Щеглов, Д.А. Самсонов, А.Б. Павленков, Ю.М. Сидоров, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин</i>	139
Получение электрокатализаторов водородной реакции пиролизом композитов на основе ферроцианида железа в полипиррольных и полианилиновых матрицах	
<i>А.В. Сюгаев, К.А. Язовских, М.А. Еремина, В.Л. Воробьев, А.А. Шаков, А.Н. Маратканова</i>	147

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
“ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ”

УДК 691.175.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ
СТРУКТУРЫ И ХАРАКТЕРА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА
И ПОЛИКАПРОЛАКТОНА В СМЕСЯХ¹

© 2024 г. З. Р. Абушахманова^{a, b, *}, Е. Е. Масталыгина^{a, b}, П. В. Пантюхов^{a, b}, А. А. Ольхов^{a, b, c},
С. Д. Бровина^a, М. Ю. Гуйван^a, А. А. Попов^{a, b}

^aФГБОУ ВО “Российский экономический университет имени Г. В. Плеханова”,
Научная лаборатория “Перспективные композиционные материалы и технологии”, Москва, Россия,

^bФГБУН “Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля” РАН,
Лаборатория физико-химии синтетических и природных полимеров, Москва, Россия

^cФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва, Россия

* e-mail: Abushahmanova.ZR@rea.ru

Поступила в редакцию 28.09.2023 г.

После доработки 13.12.2023 г.

Принята к публикации 15.12.2023 г.

Исследованы закономерности взаимного влияния и структура межфазных границ смесей полиэтилена низкой плотности (ПЭ) и поликапролактона (ПКЛ) с разным соотношением компонентов (через 10 мас. %). Создание подобных смесевых композитов на основе одного полимера, способного к фотодеструкции под воздействием ультрафиолетового излучения, и другого полимера, подверженного гидролитическому расщеплению под воздействием микробиоты, позволяет получать материалы с ускоренной способностью к абиотической и биотической деградации после выхода из эксплуатации. По результатам исследования показано, что смесевые плёнки с высоким содержанием ПКЛ (свыше 80 мас. %) имеют признаки взаимной совместимости полимеров с формированием развитого межфазного слоя, что обуславливает повышенные прочностные свойства при растяжении и повышенную твердость. Установлены диапазоны обращения фаз: 10–30 мас. % ПКЛ (непрерывная фаза ПЭ с прерывной фазой ПКЛ), 40–60 мас. % ПКЛ (структура типа “сетка-в-сетке”), 70–90 мас. % (непрерывная фаза ПКЛ с прерывной фазой ПЭ). Композиция, содержащая 70 мас. % ПКЛ характеризовалась наибольшей дефектностью внутренней структуры, а композиция с 90 мас. % ПКЛ обладала наиболее оптимальным комплексом как механических, так и технологических свойств.

Ключевые слова: полимерная смесь, межфазные границы, полиэтилен низкой плотности, поликапролактон, сканирующая электронная микроскопия, деформационно-прочностные свойства

DOI: 10.31857/S0044453724070012, **EDN:** PWVUNN

Известно несколько подходов к получению биоразлагаемых полимерных материалов. Первый подход — синтез биоразлагаемых полимерных материалов, таких как полилактид, поликапролактон, полибутиленсукцинат, полибутилен адипат терефталат, полигидроксиалканоаты. Эксплуатационные свойства таких полимеров обычно ниже, чем у традиционных полиолефинов, а стоимость выше в 5–10 раз. Поэтому перспективным направлением является придание биоразлагаемости обычным полиолефинам (полиэтилен, полипропилен). Вто-

рой подход подразумевает введение биоразлагаемых наполнителей (чаще всего растительных отходов) в синтетическую полимерную матрицу [1]. Несмотря на очевидные преимущества, такие как высокие эксплуатационные характеристики, хорошая перерабатываемость на стандартном оборудовании для полимеров, а также низкая себестоимость [2], такие материалы не могут быть прозрачными, что особенно критично для упаковки. Третий подход предполагает смешение неразлагаемых полиолефинов с биоразлагаемыми полимерами. Получаемые таким образом материалы могут быть прозрачными, при этом биоразлагаемыми и экономически рентабельными. Путем смешения полимеров можно регулировать структуру

¹ Доклад на конференции, посвященной 125-летию со дня рождения академика АН СССР П. А. Ребиндера (Москва, ИФХЭ РАН, 2–6 октября 2023 года)

и свойства материалов, в том числе их способность к деградации после выхода из эксплуатации [3]. Так, создание гибридных композитов на основе одного полимера, способного к фотодеструкции под воздействием ультрафиолетового излучения, и другого полимера, подверженного гидролитическому расщеплению под воздействием микробиоты, позволяет получать материалы с ускоренной способностью как к абиотической, так и к биотической деградации [4–6].

В работе исследованы смеси на основе многоатомного полиолефина — полиэтилена низкой плотности (высокого давления) (ПЭ) и биоразлагаемого полиэфира капроновой кислоты — поли(ϵ -капролактона) (ПКЛ). ПКЛ способен придавать ПЭ способность к ускоренной биодеградации за счёт облегчения биоассимиляции смесей, что показано в многочисленных работах, посвященных смесям полиолефинов и биоразлагаемых полиэфилов гидроксикарбоновых кислот [7, 8].

Исследований смесей на основе ПЭ и ПКЛ не так много, но включение ПЭ в ПКЛ может быть интересным с практической точки зрения, поскольку ПЭ имеет относительно высокую кристалличность, а его химическая структура аналогична той, что присутствует в ПКЛ. ПЭ кристаллизуется при температурах выше, чем ПКЛ, и способен оказывать положительное влияние на характеристики кристаллического ПКЛ. Известна работа, показывающая значительную “механическую” совместимость в областях крайних составов смесей ПКЛ с полиэтиленом низкой плотности [9]. Кроме того, сообщалось об образовании упорядоченных, необычно толстых ламелей ПКЛ при контакте с полиэтиленовой подложкой [10].

В работе [11] авторы получали спектр смесей ПКЛ с полиэтиленом высокой плотности для оценки влияния ПЭ на транспорт газа и механическое поведение ПКЛ. Было показано, что добавление небольшого количества ПЭ (в пределах от 5 до 10 мас. %) представляется целесообразным для изготовления биосовместимых изделий медицинского назначения, где требуются более высокие механические характеристики.

ПКЛ характеризуется повышенной способностью к гидролизу в водной среде, в результате которого образуется ϵ -гидроксикапроновая кислота [12]. Пониженные значения pH могут выступать в роли катализатора, интенсифицирующего скорость фото- и термоокислительной деструкции ПЭ. В работе [13] показано увеличение скорости фотоокислительной деструкции полиэтиленоксида в кислотной среде (pH 2–3) в 2–3 раза. Показано, что при пониженных pH ускоряется деградация полиэтилена высокой и низкой плотности [14]. Также известно, что изменения pH раствора изменяют поверхностный заряд частиц стабилизаторов в ПЭ

и, таким образом, изменяют потенциал каталитических процессов [15].

В работе [16] описано поддержание биоразлагаемости ПКЛ в смесях, содержащих до 30 мас. % ПЭ, хотя скорость снижается по мере увеличения ПЭ в смеси. Ожидается, что уровень биоразлагаемости ПКЛ останется приемлемым при низком содержании ПЭ, что главным образом актуально для изделий медицинского назначения, которые предполагают медленную скорость разложения, например, при производстве устройств для пролонгированной доставки лекарственных препаратов.

Необходимо отметить, что многочисленные работы теоретиков показали, что изменение энтропии при смешении высокомолекулярных соединений ничтожно, отчего большинство полимеров расслаиваются, и, следовательно, принудительно полученные их смеси термодинамически неравновесны. Однако, создание смесей полимеров широко практикуется, как наиболее легкий путь к созданию новых материалов. Даже при отсутствии синергизма по сравнению с аддитивными значениями, смесь в одном материале сочетает основные свойства обоих компонентов. Кроме того, есть возможность регулирования технологичности смесевых материалов, их стойкости к деградации, а также удешевления дорогих полимеров (например, ПКЛ) за счет разбавления полимерами с меньшей стоимостью (например, ПЭ).

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Согласно законам термодинамики, большинство смесей полимеров считаются несовместимыми, что обусловлено прежде всего их высокой молекулярной массой [17]. Тем не менее, многие пары полимеров имеют растворимость в расплаве (выше верхней критической температуры растворения), а также в областях предельных составов [18, 19]. В результате сегментальной растворимости или взаимной диффузии сегментов несовместимых полимеров формируется межфазный слой. С помощью теоретических расчётов можно оценить возможность межмолекулярного взаимодействия несовместимых полимеров в расплаве, что, в свою очередь, обуславливает структуру межфазного слоя, прежде всего его плотность и дефектность.

Нижняя критическая температура смешения обычно наблюдается для систем с сильно взаимодействующими компонентами [20]. Система ПЭ–ПКЛ характеризуется верхней критической температурой растворения, что говорит о возможностях взаимной растворимости только в областях низких концентраций. Это, в свою очередь, сказывается на неаддитивности свойств смесей при малом содержании одного из компонентов. Сегментальная

Таблица 1. Содержание ПКЛ в смеси согласно плотностям полимеров

мас. %	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
об. %	0	9	18	26	35	44	53	61	70	79	100

растворимость ПЭ и ПКЛ проявляется в макроскопически однородных физических свойствах, прежде всего обусловленных структурой межфазного слоя.

Процесс взаимного растворения полимеров в расплаве определяется уравнением изменения свободной энергии Гиббса при растворении (молекулярном смешении) веществ:

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}}, \quad (1)$$

где $\Delta G_{\text{см}}$ — свободная энергия смешения Гиббса; $\Delta H_{\text{см}}$ — теплота молекулярного смешения; $\Delta S_{\text{см}}$ — энтропия молекулярного смешения.

Для расчета межмолекулярных параметров растворимости полимеров в расплаве-растворе используется теория Флори–Хаггинса. На основе параметров Флори–Хаггинса можно установить относительную метрику для оценки фазовых диаграмм смесей и теоретическую совместимость ПЭ и ПКЛ. Для бинарной полимерной смеси молярная свободная энергия смешения может быть выражена выражением [21, 22]:

$$\Delta G_{\text{см}} = RT \left[\frac{\phi_{\text{ПЭ}}}{v_{\text{ПЭ}} N_{\text{ПЭ}}} \ln \phi_{\text{ПЭ}} + \frac{\phi_{\text{ПКЛ}}}{v_{\text{ПКЛ}} N_{\text{ПКЛ}}} \ln \phi_{\text{ПКЛ}} + \phi_{\text{ПЭ}} \phi_{\text{ПКЛ}} \frac{\chi_{\text{ПЭ/ПКЛ}}}{v} \right], \quad (2)$$

где $\Delta G_{\text{см}}$ — свободная энергия смешения ПЭ и ПКЛ; $R = 8,31$ Дж/(моль К) — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура (К); $v_{\text{ПЭ}} = 30,4$ мл/моль и $v_{\text{ПКЛ}} = 100,0$ мл/моль — молярные объемы мономерных звеньев ПЭ и ПКЛ соответственно; $N_{\text{ПЭ}} = 2300$ и $N_{\text{ПКЛ}} = 526$ — степени полимеризации ПП и ПЭ, соответственно; $\phi_{\text{ПЭ}}$ и $\phi_{\text{ПКЛ}}$ — объемные доли ПЭ и ПКЛ в смеси, соответственно; v — относительный молярный объем сегментов (вычисляемый как $v = v_{\text{ПЭ}} v_{\text{ПКЛ}} = 55,1$); $\chi_{\text{ПЭ/ПКЛ}}$ — параметр совместимости (взаимной растворимости) Флори–Хаггинса.

При критической температуре растворимости ПЭ и ПКЛ, когда $\Delta G_{\text{см}} = 0$, критический параметр совместимости может быть рассчитан по формул:

$$\chi_{\text{кр}} = \frac{v}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{v_{\text{ПЭ}} N_{\text{ПЭ}}}} + \frac{1}{\sqrt{v_{\text{ПКЛ}} N_{\text{ПКЛ}}}} \right)^2. \quad (3)$$

Рассчитанный по формуле (3) критический параметр растворимости для смеси ПЭ/ПКЛ составляет $1,83 \times 10^{-3}$.

Растворение или молекулярное смешение веществ осуществляется, когда изменение свободной энергии смешения отрицательно. Растворение полимеров, как макромолекулярных систем, происходит с увеличением энтропии. Поэтому решающую роль в процессе смешения оказывает энтальпийный член уравнения, а энтропийным фактором можно пренебречь. Согласно этой теории, параметр взаимодействия χ характеризует степень взаимодействия между двумя полимерами и может быть рассчитан с помощью параметров растворимости Хансена по формуле [23]:

$$\chi_{\text{ПЭ/ПКЛ}} = \frac{v}{RT} (\delta_{\text{ПЭ}} - \delta_{\text{ПКЛ}})^2. \quad (4)$$

Согласно литературным данным, значения параметров растворимости Хансена полимерных сегментов/блоков (δ) для ПКЛ составляет 18,2–19,9 (Дж/мл)^{1/2} [24], для полиэтилена низкой плотности — 15,8–18,0 (Дж/мл)^{1/2} [25]. Растворимость двух веществ имеет место при минимальной свободной энергии смешения, т.е. когда их параметры растворимости будут одинаковыми или будут стремиться к равенству $\delta_{\text{ПКЛ}} = \delta_{\text{ПЭ/ПКЛ}}$. Наблюдаемая разница в параметрах растворимости смеси ПКЛ/ПЭ/ПКЛ говорит лишь о частичной взаимной растворимости полимеров на уровне сегментов с образованием межфазного слоя [26].

Рассчитанный по формуле (4) параметр растворимости для смеси ПЭ/ПКЛ при температуре компаундирования (135°C = 408K) составляет 0,78. Более высокие значения $\chi_{\text{ПЭ/ПКЛ}}$ по сравнению с критическим параметром растворимости ($\chi_{\text{кр}}$) означают слабое взаимодействие полимеров в расплаве в процессе компаундирования. То есть, ПЭ и ПКЛ не являются взаиморастворимыми, следовательно, в результате смешения компонентов в расплаве образуется эмульсия расплава одного полимера в матрице другого.

Содержание ПКЛ в исследуемых смесях ПЭ/ПКЛ составляло 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 мас. %. С учетом плотностей полимеров: 0,92 г/см³ для ПЭ, 1,14 г/см³ для ПКЛ, рассчитана объемная доля ПКЛ в смесях (табл. 1).

Для расчета соотношения ПЭ/ПКЛ в критической точке используется формула

Таблица 2. Характеристики полимеров, используемых для получения смесей, согласно данным технической документации производителей

Полимер	ПЭ	ПКЛ
Торговая марка, производитель	LUTENE LB7500, LG CHEM (Южная Корея)	600C, Shenzhen ESUN Industrial (Китай)
Плотность (г/см ³)	0.91–0.92	1.08–1.14
ПТР (г/10 мин)	7.5 (190°C, 2.16 кг)	11–12 (160°C, 2.6 кг)
Молекулярная масса (г/моль)	$M_n=30000$ $M_w=100000$	$M_n=20000$ $M_w=85000$
Температура плавления (°C)	106–107	58–60

$$\Phi_{\text{ПКЛ кр}} = \frac{1}{1 + \sqrt{N_{\text{ПКЛ}} V_{\text{ПКЛ}} / (N_{\text{ПЭ}} V_{\text{ПЭ}})}}. \quad (5)$$

Согласно расчетам, содержание ПКЛ в критической точке фазовой диаграммы составляет 53 об. %, что соответствует 60 мас. % ПКЛ в смеси.

Важно отметить, что вышеприведенное математическое моделирование относится к оценке взаимной растворимости в аморфных фазах полимеров, без учета полукристаллической природы ПЭ и ПКЛ. Теплота распада кристаллической решетки полимеров настолько велика, что полимеры не могут быть взаиморастворимы в области кристаллических фаз, то есть не способны к формированию смешанных кристаллов, построенных из разнородных макромолекул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и технология получения

Объектами исследования являлись полиэтилен низкой плотности (ПЭ) и поли(ε-капролактон) (ПКЛ) и их смеси в широком диапазоне составов. Характеристики индивидуальных полимеров приведены в табл. 2.

Смешение ПЭ и ПКЛ производили с помощью лабораторных смесительных валльцев UBL-6175-BL (Dongguan BaoPin International Precision Instruments Co., Ltd., Китай) в течение 10 минут при температуре валков 130–140°C и скорости вращения 8 об./мин. После смешения на валльцах производилось измельчение на роторно-ножевой мельнице РМ-120 (Вибротехник, Россия) с последующим прессованием пленок на гидравлическом прессе с нагревом РПА-12 (Биолент, Россия) в алюминиевых пресс-формах с целлофановой подложкой. После прессования производилась фиксация

структуры (охлаждение) в холодной воде при 18±1°C. В результате получали пленки толщиной 200±50 мкм. Высокая скорость охлаждения из расплава способствовала нивелированию дефектности материалов в связи с увеличением усадки и формированию более равномерных по структуре систем (узкомодальное распределение кристаллитов по размеру).

Методы исследования

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) проводилась с помощью микроскопа Tescan Vega 3 (Чехия), оснащенного термоэмиссионным вольфрамовым катодом 20кВ, с регистрацией сигнала от вторичных электронов (SE). Результаты обрабатывали с помощью программного обеспечения Tescan Essence™. Были проанализированы сколы образцов, полученные после выдержки материалов в жидком азоте в течение 10 минут. Проводящее магнетронное напыление платинового покрытия производили на установке Eiko IB-3 ion coater (Япония) (вакуум 0.1–0.2 торр, 4 мин, 4 мА).

Теплофизические свойства анализировали с помощью дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) теплового потока DSC214 Polyma NETZSCH-Gerätebau (Германия). Температурная шкала и энтальпия плавления калиброваны по стандартным образцам индия, цинка и олова. Масса образца составляла 10±1 мг, скорость нагрева/охлаждения – 10°C/мин. Был использован следующий режим съемки: нагрев от +22°C до +150°C, охлаждение от +150°C до +25°C, второй нагрев от +25°C до +150°C. Термограммы (кривые ДСК) образцов нормированы на навеску (1±0.1) мг. Обработка полученных данных осуществлялась при помощи программного обеспечения Proteus NETZSCH.

Твердость материалов определяли по Шору согласно ГОСТ 24621. Для определения твердости

полимерных образцов использовали дюрометр тип D (Россия).

Плотность материалов определяли методом гидростатического взвешивания в этиловом спирте (96 об. %) при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$ согласно ГОСТ 15139. Образцы представляли собой плоские прямоугольные пленки, полученные термическим прессованием, толщиной 150–250 мкм.

Деформационно-прочностные свойства при растяжении исследовали при помощи универсальной испытательной машины GP UG 5 DLC-0,5 DVT (Devotrans, Турция) в соответствии с ГОСТ 11262 (тип образца 3 – “лента” с размерами 100×10 мм). Испытание проводилось при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$, относительной влажности 50% и скорости растяжения 10 мм/мин.

Показатель текучести расплава определяли согласно ГОСТ 11645. Температура расплава составляла 150°C , диаметр капилляра 2–095 мм, масса груза 2–16 кг.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структуру смесевых пленок, полученных при быстром охлаждении из расплава, изучали методом СЭМ. При введении 10 мас. % ПКЛ в ПЭ, первый формирует свою фазу в виде сферических доменов правильной формы размером 1–2 мкм. С ростом содержания ПКЛ в смеси размер доменов увеличивается, так для смеси 20 ПКЛ / 80 ПЭ средний размер доменов составляет 2–4 мкм. Смеси с близким содержанием компонентов (40–60 мас. % ПКЛ) образуют взаимопроникающую структуру типа “сетка-в-сетке”, где обе фазы являются непрерывными.

Далее происходит инверсия фаз с выделением прерывной фазы ПЭ в матрице ПКЛ. Смесевые пленки с содержанием ПКЛ 70 мас. % характеризовались наличием доменов ПЭ в виде сферических и эллиптических доменов размером в диапазоне от 5 до 50 мкм. Широкий диапазон размеров, по-видимому, связан с низкой вязкостью расплава полимера-матрицы ПКЛ. Таким образом, низковязкий ПКЛ не способен эффективно диспергировать ПЭ. Схожие закономерности наблюдались для смесей других полимеров (полилактид/полибутиленсукцинатидипат) в работе [27]. Для смеси с содержанием ПЭ 10 мас. % и менее наблюдается взаимная растворимость полимеров, о чем говорит отсутствие границ раздела фаз.

Для всех образцов пленок наблюдалась плоскостная ориентация фаз полимеров, образованная в результате прессования. Для смеси 50 ПЭ / 50 ПКЛ плоскостная ориентация наблюдалась во всем объеме образца. При прессовании расплавленная полимерная смесь, заполнила всю пресс-форму в процессе сжатия, испытывая наибольшую

сдвиговую силу в области, близкой к поверхности формы, что приводило к образованию сферических частиц и их ориентации параллельно поверхности в приповерхностной области образцов [28].

Важно отметить разный характер взаимодействия фаз ПЭ и ПКЛ при разном их соотношении. На рис. 1 представлены области образцов смесей с содержанием ПКЛ 20, 50, 70 и 80 мас. %. Согласно общим представлениям о формировании надмолекулярной структуры полимер-полимерных систем, прерывную (дисперсную) фазу образует полимер с меньшим содержанием. Для системы с 40–60 мас. % ПКЛ характерна фазовая структура взаимопроникающих (непрерывных) фаз. В областях с меньшим содержанием ПКЛ и смесей с обеими непрерывными фазами наблюдается слабое взаимодействие полимеров. Смесь с 20 мас. % ПКЛ характеризуется даже пустотами между доменами ПКЛ и матрицей ПЭ. В смесях с большим содержанием ПКЛ в смеси, напротив, видны признаки совместимости. Матрица ПКЛ обволакивает домены ПЭ и хорошо их смачивает.

В табл. 3 приведены теплофизические данные при нагреве образцов смесей ПЭ/ПКЛ. Важно отметить, что оба полимера способны образовывать характерные орторомбические кристаллические решетки в присутствии друг друга. При нагревании кристаллиты ПКЛ и ПЭ претерпевают процессы плавления-перекристаллизации в разных смесях. Плавление происходит в ПКЛ при температуре, значительно более низкой, чем в ПЭ, во всех смесях, что подтверждено результатами ДСК.

Когда ПЭ является дисперсной фазой, его кристаллизация существенно затрудняется наличием расплавленных аморфных макроцепей ПКЛ, что еще раз указывает на существование взаимодействий между этими двумя полимерами. Температура плавления ПЭ в смесях с содержанием ПКЛ от 40 до 90 мас. % на $1\text{--}2^\circ\text{C}$ ниже по сравнению с чистым ПЭ. Малые добавки ПКЛ в ПЭ, напротив, действуют как жидкий пластификатор при кристаллизации ПЭ, поэтому значения температуры плавления и степени кристалличности для этих смесей остаются на уровне чистого ПЭ [29].

Кристаллиты ПЭ, образующиеся при высокой температуре, оказывают заметный зародышеобразующий эффект при кристаллизации ПКЛ, и сдвиг в сторону более высоких температур наблюдается в смесях с содержанием ПЭ до 60 мас. % [11]. На рис. 2 в качестве примера приведены ДСК-термограммы смесей с содержанием ПКЛ 0, 30, 70 и 100 мас. %.

Значения твердости смесевых композиций представлены на рис. 3а. С увеличением доли ПКЛ в смеси линейно увеличивается твердость. Это связано с более высокой степенью кристалличности и плотностью ПКЛ по сравнению с ПЭ. Смеси,

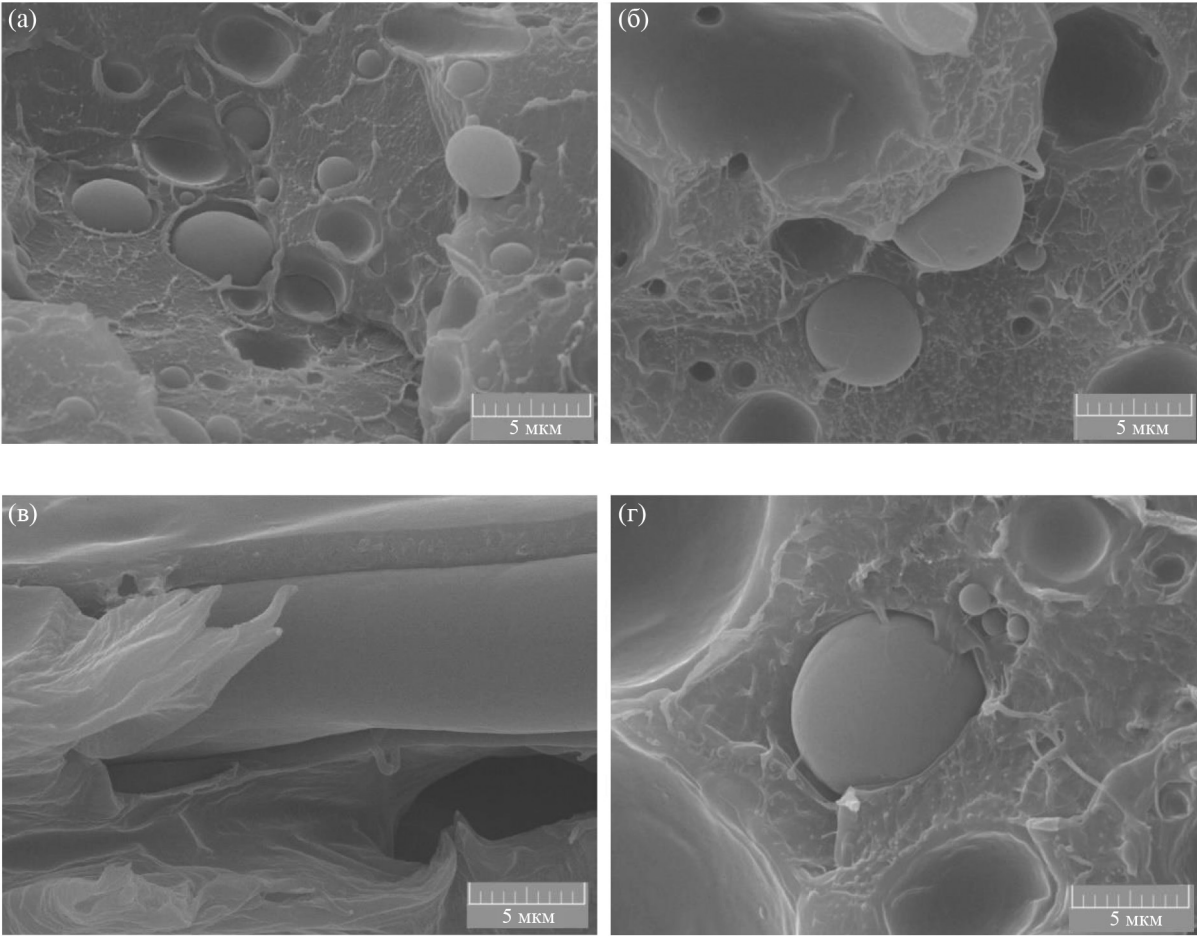


Рис. 1. СЭМ-изображения сколов образцов смесевых пленок с 20 (а), 50 (б), 70 (в), 80 (г) мас. % ПКЛ.

Таблица 3. Теплофизические свойства ПЭ и ПКЛ в образцах смесей, полученных быстрым охлаждением из расплава, с разным соотношением компонентов

Содержание ПКЛ в смеси, мас. %	Первый нагрев				Второй нагрев			
	$T_{пл\text{ ПКЛ}}, ^\circ\text{C}$ ($\Delta\pm0.2^\circ\text{C}$)	$\chi_{ПКЛ}, \%$ ($\Delta\pm1\%$)	$T_{пл\text{ ПЭ}}, ^\circ\text{C}$ ($\Delta\pm0.2^\circ\text{C}$)	$\chi_{ПЭ}, \%$ ($\Delta\pm1\%$)	$T_{пл\text{ ПКЛ}}, ^\circ\text{C}$ ($\Delta\pm0.2^\circ\text{C}$)	$\chi_{ПКЛ}, \%$ ($\Delta\pm1\%$)	$T_{пл\text{ ПЭ}}, ^\circ\text{C}$ ($\Delta\pm0.2^\circ\text{C}$)	$\chi_{ПЭ}, \%$ ($\Delta\pm1\%$)
0	—	—	106.8	21	—	—	106.0	19
10	63.1	—	107.6	18	—	—	107.5	18
20	62.2	44	106.6	20	55.6	14	106.6	20
30	61.1	41	106.6	19	56.9	18	107.0	16
40	65.1	63	105.6	12	58.6	69	106.1	12
50	62.5	44	105.5	15	58.1	46	106.9	12
60	64.3	53	104.9	17	56.8	48	105.1	11
70	64.1	55	104.2	19	56.4	51	104.5	12
80	64.4	57	104.4	15	57.1	54	104.4	14
90	62.5	56	105.5	—	58.0	51	104.8	—
100	61.4	56	—	—	57.1	58	—	—

Обозначения: $T_{пл}$ — температура плавления, χ — степень кристалличности.

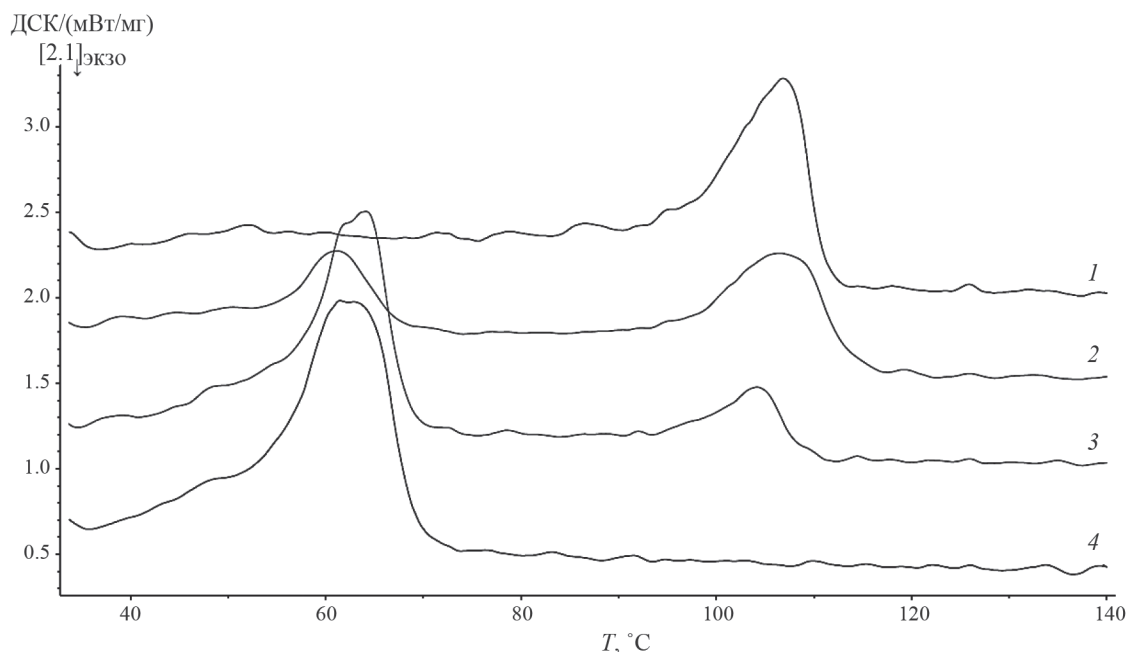


Рис. 2. ДСК-термограммы смесей с содержанием ПКЛ 0 (1), 30 (2), 70 (3) и 100 (4) мас. %.

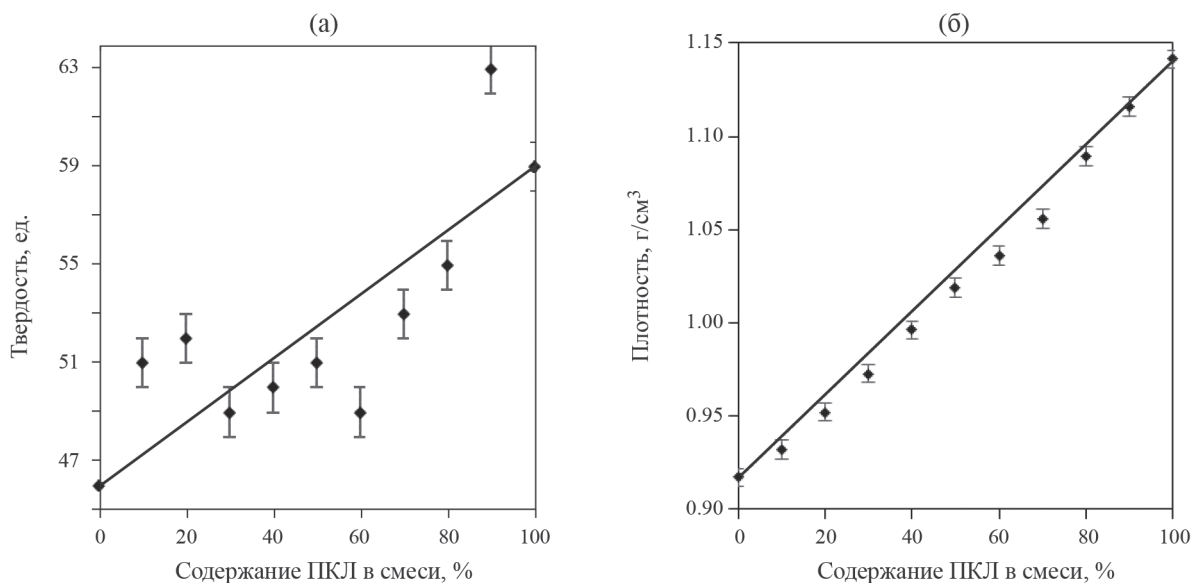


Рис. 3. Зависимости твердости (а) и плотности (б) от состава смесей ПЭ/ПКЛ.

содержание 10, 20 и 90 мас. % ПКЛ, имеют повышенную твердость по сравнению с аддитивной зависимостью. Это, вероятно, связано с взаимной растворимостью полимеров при малом содержании одного из них в смеси. Диапазон от 30 до 60 мас. % ПКЛ характеризуется низкими значениями твердости, что имеет корреляцию с их низкими механическими характеристиками. При 70 мас. % ПКЛ

начинает формировать свою непрерывную фазу, о чем свидетельствует увеличение твердости данного состава по сравнению с 60 мас. % ПКЛ.

Плотности смесевых композиций всех составов лежат на аддитивной прямой, проходящей от чистого ПЭ ($\rho=0.92$ г/см³) до чистого ПКЛ ($\rho=1.14$ г/см³) (рис. 2б). Полученные данные позволяют судить о высоком качестве смешения полимеров по

Таблица 4. Механические характеристики быстро охлажденных образцов смесей ПЭ/ПКЛ

Содержание ПКЛ в смеси, мас. %	Предел текучести, МПа		Прочность при разрыве, МПа		Относительное удлинение при разрыве, %	
	AM	S	AM	S	AM	S
0	7.3	0.3	9.0	0.7	450.2	50.1
10	5.6	0.7	6.1	0.5	205.6	30.1
20	5.6	0.2	6.0	0.8	128.1	18.2
30	5.1	0.4	5.2	0.4	11.6	3.2
40	4.3	1.9	5.3	1.6	8.1	2.5
50	3.7	0.7	5.2	0.7	11.8	4.2
60	5.5	1.2	5.3	1.4	35.8	13.1
70	5.3	0.6	4.5	1.7	88.3	51.6
80	9.1	1.1	13.7	0.6	656.5	87.5
90	10.3	0.8	19.1	3.4	874.1	155.5
100	10.5	1.0	26.1	4.0	1065.1	137.7

Обозначения: *AM* – среднее арифметическое, *S* – среднеквадратическое отклонение.

отсутствию внутренних полостей, пустот, трещин, которые обычно приводят к существенному отклонению от аддитивной прямой. Наибольшее отклонение имеет смесь с содержанием ПКЛ 70 мас. %, вероятно она имеет наиболее дефектную структуру поскольку непрерывная фаза ПКЛ только начинает образовываться при данном соотношении компонентов. Для подтверждения этого предположения можно обратиться к результатам, полученным с помощью других методов исследования структуры материалов.

Характер фазового взаимодействия можно также оценить по механическим свойствам полимерных смесей (табл. 4). Смесей с содержанием ПКЛ от 30 до 70 мас. % характеризуются пониженными механическими свойствами – прочность при пределе текучести, прочность при разрыве и относительное удлинение при разрыве для данных пяти смесей имеют наименьшие значения. Вероятно, смеси, образующие взаимопроникающую структуру типа “сетка-в-сетке” (40–60 мас. %) и сопредельные им смеси (30 и 70 мас. %), слабо способны сопротивляться приложенной нагрузке. Также, плотно переплетенные макромолекулы разных полимеров, при растяжении не способны совместно выпрямляться, из-за чего происходит хрупкий разрыв вместо эластичного вытягивания. Для наглядности на рис. 4а представлены диаграммы растяжения, видно что чистые полимеры хорошо тянутся (кривые 1 и 2), а смесь 50/50 мас. %, характеризующаяся структурой типа “сетка-в-сетке”, рвется сразу без образования “шейки” (кривая 5). Резкий рост относительного удлинения при разрыве при переходе от 70 до 80 мас. % ПКЛ, по-видимому, связан с окончательным формированием

матрицы ПКЛ при его 80 мас. % в смеси. Это также подтверждает предположение о том, что композиция с 70 мас. % ПКЛ имеет большое количество внутренних дефектов, оказывающих влияние на ее плотность, заниженную относительно аддитивной зависимости.

Механическое поведение смеси с содержанием 10 мас. % ПЭ (90 ПКЛ / 10 ПЭ) демонстрирует превосходный баланс по сравнению с поведением чистого ПКЛ. Параметры, связанные с прочностью и твердостью, увеличиваются, что свидетельствует о положительном отклонении закона смешения. Особенности, обнаруженные при низких содержаниях ПЭ, подтверждают существование благоприятных взаимодействий в аморфных областях обоих компонентов. Взаимное растворение полимеров часто наблюдается в областях предельных составов, что показано в работах [30, 31].

Фазовую структуру также можно косвенно оценить по вязкостным параметрам. На рис. 4б приведены зависимости ПТР всех смесей от состава. При построении графика зависимости ПТР от содержания ПКЛ в смеси очевидно наличие трех линейных областей: 0–30, 30–70, 70–100 мас. % ПКЛ. Причем в последней линейной области смесь с содержанием 90 мас. % ПКЛ лежит выше аддитивной прямой, что вероятно обусловлено высокой сегментальной совместимостью полимеров в данном соотношении. Очевидно, данная композиция обладает хорошей перерабатываемостью в купе с высокими механическими свойствами (прочность при пределе текучести и относительное удлинение при разрыве), что делает ее наиболее предпочтительной по совокупности эксплуатационных и технологических характеристик.

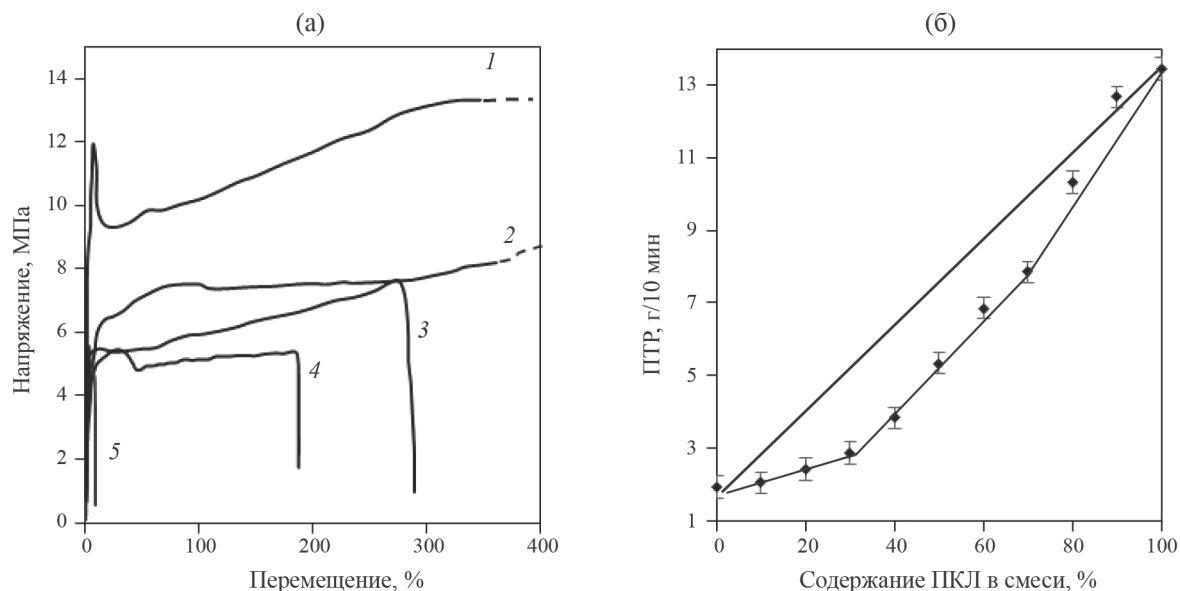


Рис. 4. Начальные участки диаграмм растяжения смесей с содержанием ПКЛ: 100 (1), 0 (2), 80 (3), 20 (4), 50 мас. % (5) (а); зависимость ПТР от состава смесей ПЭ/ПКЛ (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были исследованы смеси с разным соотношением компонентов во всем диапазоне составов от чистого полиэтилена низкой плотности до чистого поликапролактона. Создание гибридных композитов на основе одного полимера, способного к фотодеструкции под воздействием ультрафиолетового излучения, и другого полимера, подверженного гидролитическому расщеплению под воздействием микробиоты, позволяет получать материалы с ускоренной способностью как к абиотической, так и к биотической деградации.

Согласно теории Флори–Хаггинса ПЭ и ПКЛ характеризуются лишь частичной взаимной растворимостью на уровне сегментов с образованием межфазного слоя. При этом содержание ПКЛ в критической точке фазовой диаграммы составляет 53 об. %, что соответствует 60 мас. % ПКЛ в смеси. Однако, в областях предельных составов смесей проявляется совместимость ПЭ и ПКЛ, проявляющаяся в макроскопически однородных физических свойствах, обусловленных достаточно сильными взаимодействиями между полимерами.

Было установлено наличие взаимной растворимости в областях с содержанием до 20 мас. % ПКЛ и свыше 90 мас. % ПКЛ. Структура “сетка-в-сетке” характерна для смесей, содержащих от 40 до 60 мас. % ПКЛ. Такие смеси характеризуются наименьшими значениями параметров механических характеристик. При содержании 70 мас. % ПКЛ начинает образовывать свою непрерывную фазу, однако имеются внутренние дефекты (полости,

трещины), приводящие к сниженной плотности относительно аддитивной зависимости. Композиции с 90 мас. % ПКЛ характеризуются высокой сегментальной совместимостью полимеров, что проявляется в показателях повышенной прочности, твердости, показателя текучести расплава. Очевидно, данная композиция характеризуется наиболее оптимальной совокупностью эксплуатационных и технологических характеристик.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке ФГБОУ ВО “РЭУ им. Г.В. Плеханова”. Исследования проводились с применением оборудования центра коллективного пользования ФГБОУ ВО “РЭУ им. Г.В. Плеханова”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shelenkov P.G., Pantyukhov P.V., Popov A.A. // Solid State Phenomena. 2021. V. 316. P. 159.
2. Mastalygina E., Pantyukhov P., Massironi A., et al. // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2205. № 1.
3. Podzorova M.V., Tertyshnaya Yu.V., Pantyukhov P.V., et al. // AIP Conf. Proc. 2016. V. 1783. № 1.
4. Alim A.A.A., Baharum A., Shirajuddin S.S.M., Anuar F.H. // Polymers. 2023. V. 15. № 2. P. 261.
5. Rogovina S., Prut E., Aleksanyan K., et al. // J. of Appl. Polym. Sci. 2019. V. 136. № 22.
6. Vayshbeyn L.I., Mastalygina E.E., Olkhov A.A., Podzorova M.V. // J. of App. Polym. Sci. 2023. V. 13. № 8. P. 5148.

7. Trongsatitkul T., Chaiwong S. // Polym. Inter. 2017. V. 66. № 11. P. 1456.
8. Reddy N., Nama D., Yang Y. // Polym. Degradation and Stability. 2008. V. 93. № 1. P. 233.
9. Kalfoglou N.K. // J. of Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. № 8. P. 2541.
10. Chang H., Zhang J., Li L., Wang Zh. // Macromolecules. 2010. V. 43. № 1. P. 362.
11. Blázquez-Blázquez E., Pérez E., Lorenzo V., María L. Cerrada // Polymers. 2019. V. 11. № 11. P. 1874.
12. Heimowska A., Morawska M., Bocho-Janiszewska A. // Polish J. of Chem. Tech. 2017. V. 19. № 1. P. 120.
13. Hassouna F., Morlat-Thérias S., Mailhot G., Gardette J.L. // Polym. Degradation and Stability. 2007. V. 92. № 11. P. 2042.
14. Kinyua E.M., Nyakairu G.W.A., Tebandeke E., Odume O.N. // Adv. Environ. Eng. Res. 2023. V. 4. № 3.
15. Llorente-García B.E., Hernández-López J.M., Zaldívar-Cadena A.A., et al. // Coatings. 2020. V. 10. № 7. P. 658.
16. Moura I., Machado A.V., Duarte F.M., Nogueira R. // J. of Appl. Polym. Sci. 2011. V. 119. № 6. P. 3338.
17. Paul D.R., Bucknall C.B., eds. Polymer Blends. New York: Wiley, 1999. 592 p.
18. Robeson L.M. Polymer Blends: A Comprehensive Review. Munich; Cincinnati: Hanser, 2007. 459 p.
19. Потеряев А.А., Алиев А.Д., Чалых А.Е., Шпангин А.В. // Жур. физ. химии. 2021. Т. 95. № 2. С. 157.
20. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1968. 545 с.
21. Liang M., Xin X., Fan W., Wang H. et al. // Constr. and Building Mater. 2019. V. 203. P. 608.
22. Zhou D., Zhang P., Ee W. // Phys. Rev. E. 2006. V. 73. № 6.
23. Perea J.D., Langner S., Salvador M., et al. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 33. P. 18153.
24. Weidner E., Kabasci St., Kopitzky R., Mörbitz Ph. // Materials. 2020. V. 13. № 11. P. 2550.
25. Zhu J., Balieu R., Wang H. // Road Mater. and Pavement Design. 2021. V. 22. № 4. P. 757.
26. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем, 1998.
27. Ojijo V., Ray S.S., Sadiku R. // ACS Appl. Mater. Inter. 2012. V. 4. № 12. P. 6690.
28. Wei X.F., Hedenqvist M.S., Zhao L., Barth A. et al. // Green Chem. 2022. № 24. P. 8742.
29. Righetti M. Cr., Lorenzo M.L., Angiuli M., et al. // Eur. Polym. J. 2007. V. 43. № 11. P. 4726.
30. Mastalygina E.E., Popov A.A., Kolesnikova N.N., Karpova S.G. // Int. J. of Plast. Tech. 2015. V. 19. № 1. P. 68.
31. Bartczak Z., Galeski A. // Polym. Blends Handbook. 2014. P. 1203.

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
“ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ”

УДК 544.543

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМОФОСФАТНЫХ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ СО СТРУКТУРОЙ AEL И AFI ПО ДАННЫМ
ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ¹

© 2024 г. К. С. Баландина^а, М. Р. Аглиуллин^б, В. Ю. Гуськов^а, И. В. Вакулин^а

^аФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования,
Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

^бФедеральное государственное бюджетное учреждение науки, Институт нефтехимии и катализа уфимского
федерального исследовательского центра РАН, 450076, Уфа, Россия

e-mail: guscov@mail.ru

Поступила в редакцию 21.10.2023 г.

После доработки 29.11.2023 г.

Принята к публикации 01.12.2023 г.

Методом обращенной газовой хроматографии изучены адсорбционные свойства цеолитоподобных материалов — алюмофосфатных молекулярных сит AFI и AEL, относительно широкого спектра органических соединений. Получены значения удельных удерживаемых объемов, рассчитаны мольные изменения внутренней энергии и энтропии при адсорбции. Показано, что данные образцы способны к селективной по строению молекулы адсорбции. Установлено наличие эффекта молекулярного сита для аренов и *n*-спиртов. Так, на образце AFI значение удельного удерживаемого объема для *орто*-ксилола меньше, чем для толуола. На образце AEL удержание аренов меняется в ряду толуол < бензол < ксилолы. Анализ термодинамических характеристик адсорбции показывает наличие нарушения аддитивности теплот адсорбции в гомологических рядах. Это свидетельствует о наличии пор в составе алюмофосфатных молекулярных сит. Полученные закономерности в адсорбции органических соединений могут быть использованы при применении изученных материалов в адсорбционных и каталитических процессах.

Ключевые слова: молекулярное сито, адсорбция, алюмофосфат, удельный удерживаемый объем, термодинамические характеристики адсорбции

DOI: 10.31857/S0044453724070029, **EDN:** PWRHWI

Молекулярные сита представляют значительный интерес для исследователей по причине широких возможностей их применения в качестве катализаторов, адсорбентов и ионнообменных материалов [1]. Данная особенность обусловлена наличием в их структуре канальной системы с различными по размеру порами и их организацией в пространстве. Последнее может быть использовано для открытия новых возможностей в селективной по отношению к строению молекул адсорбции.

В настоящее время среди молекулярных сит, применяемых в промышленных процессах, большая их часть по химическому составу является алюмосиликатами. В то же время в процессах катализа и адсорбции все больше находят применение молекулярные

сита на основе алюмофосфатов $AlPO_n$ и их производных $MeAlPO_n$ и $SAPO_n$ [2, 3].

Впервые о синтезе молекулярных сит $AlPO_4$ -*n* было сообщено сотрудниками Union Carbide Wilson и соавторами в 1982 г [4]. Кристаллическая структура указанных материалов сформирована из строго чередующихся тетраэдров AlO_4 и PO_4 , связанных через общие атомы кислорода. Микропористые алюмофосфаты характеризуются большим разнообразием структур, отличающихся размерами пор ($AlPO$ -18 3.8×3.8 Å, $AlPO$ -5 7.3×7.3 Å, VPI-5 12.7×12.7 Å) и организацией системой каналов в пространстве (1D $AlPO$ -31, 2D $AlPO$ -57, 3D $AlPO$ -18). Решетка $AlPO$ -*n* является электронейтральной и в ней отсутствуют кислотные центры, которые могут приводить к нежелательным каталитическим превращениям молекул адсорбата. Поэтому алюмофосфаты являются перспективными материалами для разделения различных органических соединений [5, 6].

¹ Доклад на конференции, посвященной 125-летию со дня рождения академика АН СССР П. А. Ребиндера (Москва, ИФХЭ РАН, 2–6 октября 2023 года)

Среди большого разнообразия AlPO_4 -п особый интерес вызывают молекулярные сита AlPO_4 -11(AEL) и AlPO_4 -5(AFI) из-за одномерной канальной структуры с порами размером $4.0 \times 6.5 \text{ \AA}$ и $7.4 \times 7.4 \text{ \AA}$ соответственно, которые сопоставимы с размерами молекул различных важных органических соединений [7, 8].

Поэтому представляет интерес изучить процессы физической адсорбции органических соединений различной природы на цеолитоподобных материалах AEL и AFI, с целью дальнейшего применения полученных данных для прогнозирования особенностей адсорбционных и каталитических свойств изучаемых материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез алюмофосфатных молекулярных сит AlPO_4 -5 и AlPO_4 -11

Алюмофосфаты получали гидротермальным синтезом из реакционных гелей следующих составов: $1.0\text{Al}_2\text{O}_3:1.0\text{P}_2\text{O}_5:1.0\text{TEA}:40\text{H}_2\text{O}$ и $1.0\text{Al}_2\text{O}_3:1.0\text{P}_2\text{O}_5:1.0\text{DPA}:40\text{H}_2\text{O}$ для образцов AFI и AEL соответственно. В качестве источников соединений фосфора и алюминия использовали ортофосфорную кислоту (H_3PO_4 , 85%, Реахим, Россия) и бемит ($\text{AlO}(\text{OH})$, 72% Al_2O_3 , Ишимбайский Специализированный Завод Катализаторов, Россия), соответственно. В качестве темплата для AFI использовали триэтиламин (TEA, 99%, Acros Organics), для AEL — ди-*n*-пропиламин (DPA, 99%, Acros Organics). После добавления всех компонентов смесь интенсивно перемешивали в течение 1 ч, полученный гель выдерживали в термостате при 90°C в течение 24 ч соответственно. Ранее показано, что использование стадии старения гелей позволяет при дальнейшей кристаллизации получить указанные молекулярные сита высокой фазовой чистоты [9]. Далее полученные гели загружали в автоклав из нержавеющей стали со специальным фторопластовым покрытием и кристаллизовали при 200°C в течение 24 ч. После кристаллизации образцы AFI и AEL промывали дистиллированной водой до нейтрального pH, центрифугировали и сушили при 90°C в течение 24 ч.

Методы анализа материалов

Химический состав полученных молекулярных сит определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе Shimadzu EDX-7000P.

Рентгенограммы непрокаленных порошкообразных образцов AlPO_4 -5 и AlPO_4 -11 записывали на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Сканирование осуществляли в области углов 2θ от 5 до 40° с шагом $1^\circ/\text{мин}$. Фазовый анализ полученных рентгенограмм проводили с привлече-

нием базы данных PDF2. Кристалличность оценивали по доли интенсивности аморфного гало в области от 20 до $30^\circ 2\theta$ в программе XRD Shimadzu.

Морфологию и размеры кристаллов AlPO_4 -5 и AlPO_4 -11 определяли методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе Hitachi Regulus SU8220. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ.

Характеристики пористой структуры прокаленных образцов AlPO_4 -5 и AlPO_4 -11 оценивали с помощью сорбтометра Quantachrome Nova 1200e методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Расчеты удельной поверхности проводили методом многоточечной БЭТ (Брунауэра—Эммета—Теллера). Объем микропор в присутствии мезопор оценивали методом t-Plot. Распределение пор по размеру рассчитывали по модели ВЖН (Баррета—Джойнера—Халенды) по ветви десорбции.

Методы исследования адсорбционных свойств алюмофосфатных молекулярных сит AlPO_4 -5 и AlPO_4 -11

Исследование проводилось методом обращенной газовой хроматографии в режиме бесконечного разбавления проб на хроматографе Хромос GX-1000 (Химаналитсервис, Дзержинск, Россия) с пламенно-ионизационным детектором, в изотермическом режиме при температурах: для образца AEL от 230 до 270°C ; для образца AFI от 230 до 290°C . Температура испарителя и детектора составляли 220°C . Использовалась насадочная колонка размером $350 \times 3 \text{ мм}$. Скорость газа-носителя гелия (марка А, Реторта, Уфа, Россия) составляла 20 мл/мин . В испаритель хроматографа вводился воздух из промытого адсорбтом шприца с количеством вещества на пределе чувствительности детектора. В качестве адсорбатов использовались *n*-алканы C_5 – C_{12} , изооктан, циклогексан, циклогексен, циклогексанон, бензол, толуол, орто-, мета- и пара-ксилолы, этилацетат, бутилацетат, *n*-спирты C_2 – C_6 и изо-спирты C_3 – C_5 .

Значения удельных удерживаемых объемов адсорбатов (V_g^0 , мл/г) были рассчитаны по следующей формуле:

$$V_g^0 = j \frac{(t_R - t_M) \omega}{m} \frac{T}{T_{\text{комн}}}, \quad (1)$$

где j — коэффициент Джеймса—Мартина; t_R — время удерживания, мин; t_M — время удерживания несорбирующегося компонента, мин; ω — скорость газа-носителя, мл/мин; m — масса неподвижной фазы; T — температура колонки; $T_{\text{комн}}$ — температура окружающей среды.

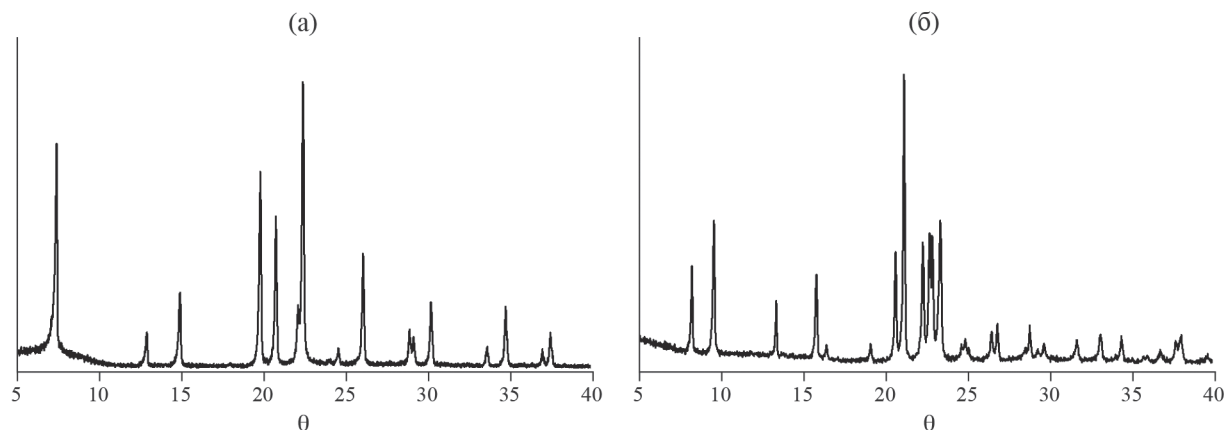


Рис. 1. Рентгенограммы алюмофосфатных молекулярных сит: а – образец AFI, б – образец AEL; Θ – угол.

При выбранных условиях эксперимента десорбционные ветви пиков различной высоты накладывались друг на друга, пики были симметричны, а значения удельных удерживаемых объемов не зависели ни от скорости газа-носителя, ни от объема вводимой пробы. Это дает основание считать процессы адсорбции в колонке в данных условиях близкими к условиям идеальной равновесной хроматографии, и приравнять значения V_g° к константам адсорбционно-десорбционного равновесия (константам Генри). Это позволило рассчитать молярные изменения внутренней энергии ($-\Delta U$, кДж/моль) и энтропии ($-\Delta S$, Дж/(моль К)) адсорбции по стандартным формулам [10, 11].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что адсорбционные и каталитические свойства молекулярных сит существенно зависят от содержания в них примесей посторонних фаз. На рис. 1 приведены рентгенограммы синтезированных алюмофосфатов. Видно, что порошкообразные образцы являются молекулярными ситами $\text{AlPO}_4\text{-11}$ (PDF№ 00-046-0315) и $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (PDF№ 00-041-0044) высокой фазовой чистоты с кристалличностью более 90%. Для алюмофосфатных молекулярных сит с высокой кристалличностью соотношение атомов P и Al в кристаллической решетке всегда близко к 1 [12]. В табл. 1

приведены результаты элементного анализа для исходных гелей и продуктов кристаллизации. Видно, что независимо от структуры алюмофосфатов, в конечных продуктах кристаллизации сохраняется соотношение $\text{P/Al} \sim 1$.

Морфология и дисперсность молекулярных сит существенно влияет на скорость адсорбции анализируемых соединений. С помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) была изучена морфология исследуемых образцов. На рис. 2 приведены снимки СЭМ алюмофосфатных молекулярных сит. Видно, что образец $\text{AlPO}_4\text{-11}$ характеризуется кристаллами в виде вытянутых призм размером от 1 до 2 мкм, а также сростками, состоящими из кристаллов меньшего размера. Кристаллы образца $\text{AlPO}_4\text{-5}$ представляют собой восьмигранные призмы размером 2–3 мкм, на торцах которых наблюдаются внутрикристаллические поры.

На рис. 3 приведены изотермы адсорбции-десорбции азота, распределение пор по размеру. Видно, что для образцов наблюдаются изотермы близкие к I-му типу. Такой тип изотерм характерен для микропористых материалов. Для образца $\text{AlPO}_4\text{-11}$ наблюдаются мезопоры с размерами от 2 до 25 нм при удельной поверхности $196 \text{ м}^2/\text{г}$ и объеме микропор 0.07 мл/г . Как было отмечено выше, формирование мезопор в образе $\text{AlPO}_4\text{-11}$ обусловлено наличием среди сростков кристаллов меньшего

Таблица 1. Элементный состав алюмофосфатных молекулярных сит и их кристалличность

Образец	Гель	$\text{AlPO}_4\text{-}n$	Фазовый состав	Кристалличность, %
	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$		
$\text{AlPO}_4\text{-5}$	1.00*1.01	1.00*1.05	AFI	92
$\text{AlPO}_4\text{-11}$	1.00*0.99	1.00*0.98	AEL	93

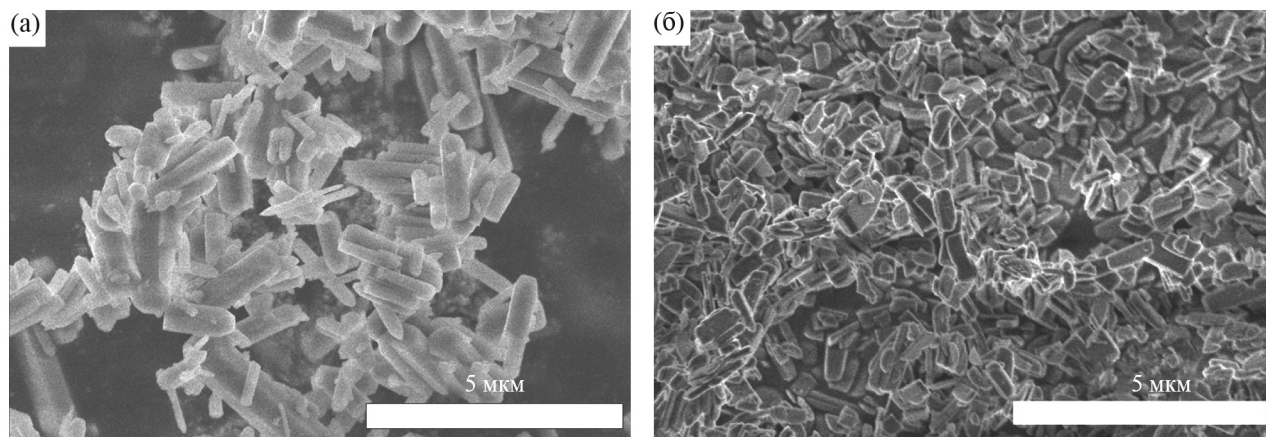


Рис. 2. Снимки СЭМ алюмофосфатных молекулярных сит: а — образец AFI, б — образец AEL.

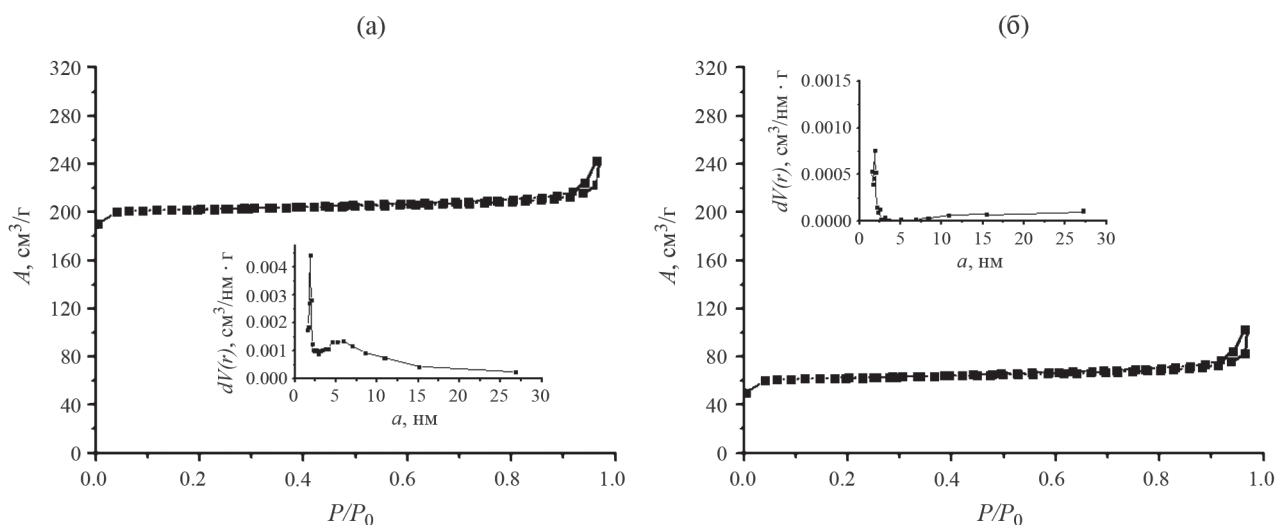


Рис. 3. Изотермы адсорбции-десорбции азота алюмофосфатных молекулярных сит: а — образец AFI, б — образец AEL; P/P_0 — относительное давление, A — адсорбция.

размера пустого пространства, в котором могут формировать вторичные мезо- и макропоры. Образец $\text{AlPO}_4\text{-5}$ характеризуются более высокими значениями удельной поверхности и объемом микропор ($230 \text{ м}^2/\text{г}$ и 0.19 мл/г соответственно) по сравнению с образцом $\text{AlPO}_4\text{-11}$, что обусловлено каналами большего размера.

Значения удельных удерживаемых объемов для ряда органических соединений при 230°C на цеолитах AFI и AEL приведены в табл. 2 и 3 соответственно. Как видно из полученных данных, на изучаемых образцах удерживание n -алканов возрастает в гомологическом ряду. При этом на образце AEL V_g^0 выше, чем на AFI. Так, удельный удерживаемый объем n -гексана на AEL составляет 107.8 мл/г , а на AFI — 23.8 мл/г .

При этом в ряду аренов и n -спиртов наблюдается снижение V_g^0 в гомологическом ряду. Так на AFI и AEL n -пентанол удерживается хуже, чем n -бутанол. На образце AFI ксилолы имеют удельный удерживаемый объем меньше, чем толуол. На AEL для аренов V_g^0 меняется в ряду толуол < бензол < ксилолы. Таким образом, на обоих изучаемых образцах наблюдается молекулярно-ситовой эффект. Так, при сравнении отношений удерживания n -алканов и аренов на образце AEL, для пары с шестью атомами углерода соотношение удерживания n -гексан/бензол = 0.84 ; для пары C_7 — 1.16 ; для пары C_8 — 1.01 . На AFI аналогичные соотношения составляют 0.82 , 0.78 и 1.23 соответственно. По достижении определенного размера удерживание плоских молекул аренов ухудшается за счет снижения возможности адсорбции в микропорах цеолитов.

Таблица 2. Значения удельных удерживаемых объемов (V_g^0 , мл/г) при 230°C для ряда органических соединений на алюмофосфатном молекулярном сите AFI

Адсорбат	V_g^0	Адсорбат	V_g^0	Адсорбат	V_g^0
<i>n</i> -Пентан	19.9	Циклогексан	23.3	<i>n</i> -Пропанол	27.6
<i>n</i> -Гексан	23.8	Циклогексен	24.7	Изопропанол	30.4
<i>n</i> -Гептан	29.7	Циклогексанон	28.6	<i>n</i> -Бутанол	32.9
<i>n</i> -Октан	36.3	Бензол	29.1	Бутанол-2	26.2
<i>n</i> -Нонан	42.3	Толуол	37.9	<i>n</i> -Пентанол	19.3
<i>n</i> -Декан	48.3	<i>o</i> -Ксилол	29.5	Изопентанол	20.6
<i>n</i> -Ундекан	61.3	<i>m</i> -Ксилол	29.0	<i>n</i> -Гексанол	50.0
<i>n</i> -Додекан	66.9	<i>n</i> -Ксилол	29.1	Этилацетат	21.2
Изооктан	31.8	Этанол	17.8	Бутилацетат	22.4

Таблица 3. Значения удельных удерживаемых объемов (V_g^0 , мл/г) при 230°C для ряда органических соединений на алюмофосфатном молекулярном сите AEL

Адсорбат	V_g^0	Адсорбат	V_g^0	Адсорбат	V_g^0
<i>n</i> -Пентан	99.8	Циклогексан	152.1	<i>n</i> -Пропанол	65.4
<i>n</i> -Гексан	107.8	Циклогексен	164.9	Изопропанол	72.8
<i>n</i> -Гептан	133.4	Циклогексанон	219.6	<i>n</i> -Бутанол	100.7
<i>n</i> -Октан	163.8	Бензол	128.0	Бутанол-2	83.5
<i>n</i> -Нонан	227.8	Толуол	114.6	<i>n</i> -Пентанол	80.8
<i>n</i> -Декан	276.6	<i>o</i> -Ксилол	162.0	Изопентанол	138.1
<i>n</i> -Ундекан	307.2	<i>m</i> -Ксилол	144.2	<i>n</i> -Гексанол	111.6
<i>n</i> -Додекан	326.0	<i>n</i> -Ксилол	155.9	Этилацетат	52.6
Изооктан	122.3	Этанол	59.4	Бутилацетат	59.5

Размер молекул аренов, для которых наблюдается молекулярно-ситовой эффект, коррелирует с размером «молекулярного окна» изучаемых материалов. Так, размер ультрамикropор образца AEL составляет 6.5 Å, в то время как AFI — 7.4 Å. В результате бензол может адсорбироваться в полости AEL, а толуол — уже нет. Аналогично, в случае AFI толуол может проникать через «молекулярное сито», а ксилолы — нет.

При сравнении значений удельных удерживаемых объемов циклогексана и бензола заметно, что на образце AEL циклогексан адсорбируется сильнее, в то время как на AFI наблюдается обратная картина. Последнее традиционно наблюдается на цеолитах — за счет способности к специфическим межмолекулярным взаимодействиям бензол адсорбируется сильнее [10]. При сравнении удерживаний циклогексана и циклогексена последний на всех изучаемых образцах удерживается несколько лучше. Такие закономерности могут быть связаны с большей «объемностью» молекулы циклогексана, затрудняющей адсорбцию в порах сравнимого с циклогексаном размера. В ряду ксилолов, на

AEL закономерность изменения удельных удерживаемых объемов является традиционной: сильнее всего удерживается *орто*-ксилол, а слабее всего — *мета*-ксилол. В случае адсорбции на образце AFI V_g^0 для ксилолов совпадало в пределах ошибки.

Таким образом, закономерности удерживания на изучаемых образцах свидетельствуют о наличии характерного эффекта молекулярного сита, однако его проявление для упорядоченных цеолитоподобных материалов отличается от классических цеолитов. Так, удерживаемый объем изооктана на AEL равен таковому для *n*-гептана. На AFI V_g^0 *n*-гептана больше изооктана, однако последний в любом случае отличен от нуля. По данному наблюдению, а также по удерживаемым объемам других, не способных проникать в «молекулярное окно» соединений можно сделать вывод о том, что в структуре синтезированных образцов помимо характерных для цеолитов ультрамикropор имеются и поры большего размера. Адсорбция в таких порах обеспечивает удерживание изооктана и других подобных соединений.

Примеры зависимостей $\ln V_g^0$ от $1/T$ для *n*-алканов представлены на рис. 4, 5. Как видно из

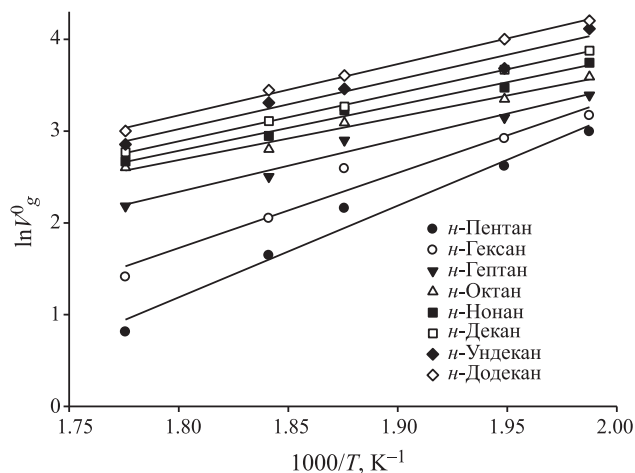


Рис. 4. Зависимости $\ln V_g^0$ от $1/T$ на алюмофосфатном молекулярном сите AFI.

полученных графиков, все зависимости линейны. Это позволяет принять, что в исследуемом интервале температур теплоемкость не меняется с изменением температуры, и использовать полученные зависимости для расчета мольных изменений внутренней энергии и энтропии адсорбции.

Рассчитанные значения термодинамических характеристик адсорбции приведены в табл. 4, 5. Как видно из полученных данных, в гомологическом ряду *n*-алканов наблюдается нарушение аддитивности теплот адсорбции. Так, на образце алюмофосфатного молекулярного сита AFI теплоты адсорбции убывают от *n*-алкана C_5 до C_8 . Далее с увеличением количества атомов углерода наблюдается слабый рост теплоты адсорбции. Ранее схожая картина наблюдалась нами на адсорбентах, модифицированных супрамолекулярными сетчатыми структурами с размерами пор, близким к изучаемым молекулярным ситам [13–16].

При сравнении теплот и энтропий адсорбции *n*-гексана, циклогексана и бензола на AFI заметно, что с наибольшим выделением теплоты и с наибольшим уменьшением энтропии адсорбируется *n*-гексан. Теплота адсорбции циклогексана меньше на 13 кДж/моль, бензола — на 40 кДж/моль. Примечательно, что циклогексан адсорбируется с большей теплотой, чем бензол. В то же время сильнее удерживается бензол. Это говорит о решающем действии энтропийного фактора. Так, уменьшение энтропии при адсорбции циклогексана составляет 83 Дж/(моль К), в то время как бензола — только 29 Дж/(моль К). Таким образом, циклогексан адсорбируется заметно более упорядоченно, чем бензол. Вероятно, плоская структура бензола в поре AFI размером 5 Å не способна взаимодействовать с поверхностью всеми атомами углерода. Это приводит как к снижению теплоты адсорбции,

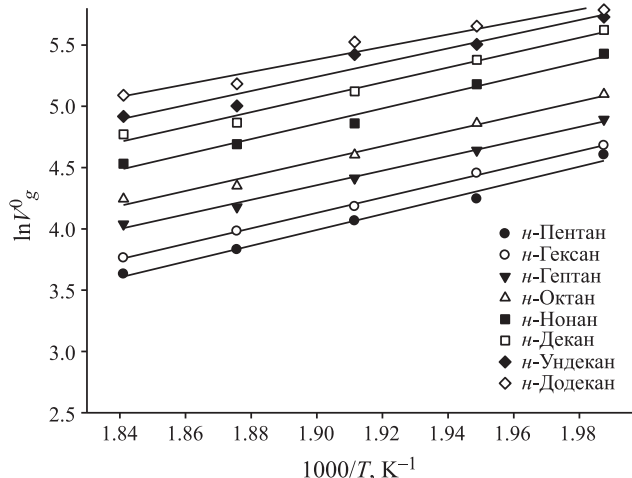


Рис. 5. Зависимости $\ln V_g^0$ от $1/T$ на алюмофосфатном молекулярном сите AEL.

так и к тому, что часть молекулы сохраняет степени свободы.

На AEL наблюдается иная картина. Циклогексан имеет V_g^0 больше, чем бензол. При этом различие в теплотах адсорбции составляет 18 кДж/моль, энтропии же различаются на 35 Дж/(моль К). Это меньшее различие, чем в случае AFI. Как следует из полученных данных, меньшее различие проявляется не за счет высокой $-\Delta S$ бензола, но за счет более низкой $-\Delta S$ циклогексана. Таким образом, на AEL циклогексан адсорбируется менее упорядоченно, чем на AFI, что приводит к росту его удерживания относительно бензола.

При сравнении термодинамики адсорбции ксилолов на изучаемых образцах молекулярных сит заметно, что на образце AFI с наибольшей теплотой и наибольшим уменьшением энтропии адсорбируется *n*-ксилол. Для *m*-ксилола теплота адсорбции наблюдалась на 12 кДж/моль ниже, чем для *o*-ксилола. При этом значения уменьшения энтропии еще меньше. Так, условное отношение $-\Delta U/-\Delta S$ по абсолютному значению для *n*-ксилола составляет 0.70, для *o*-ксилола — 0.76, а для *m*-ксилола — 0.94. Таким образом, *m*-ксилол адсорбируется менее упорядоченно, чем другие изомеры. Более низкие значения теплот адсорбции могут свидетельствовать о том, что *o*- и *m*-ксилолы взаимодействуют с поверхностью адсорбента не всеми атомами углерода.

Но молекулярном сите AEL *o*- и *n*-ксилолы имеют одинаковую теплоту адсорбции. Это означает, что они взаимодействуют с поверхностью одним и тем же количеством атомов углерода. В то же время, теплота адсорбции *m*-ксилола на 16 кДж/моль меньше. Если предположить, что *o*- и *n*-ксилолы взаимодействуют с поверхностью всеми 8 атомами углерода, то *m*-ксилол взаимодействует

Таблица 4. Значения мольных изменений внутренней энергии ($-\Delta U$, кДж/моль) и величины, пропорциональной мольным изменениям энтропии ($-\Delta S$, Дж/(моль К)) адсорбции на алюмофосфатном молекулярном сите AFI

Адсорбат	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r	Адсорбат	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r
<i>n</i> -Пентан	83	140	0.9857	<i>o</i> -Ксилол	42	55	0.9877
<i>n</i> -Гексан	68	108	0.9764	<i>m</i> -Ксилол	30	32	0.9903
<i>n</i> -Гептан	48	67	0.9849	<i>n</i> -Ксилол	53	76	0.9857
<i>n</i> -Октан	38	46	0.9941	Этанол	58	91	0.9959
<i>n</i> -Нонан	41	51	0.9916	<i>n</i> -Пропанол	43	57	0.9950
<i>n</i> -Декан	43	54	1.0000	Изопропанол	30	30	0.9395
<i>n</i> -Ундекан	45	56	0.9799	<i>n</i> -Бутанол	39	48	0.9890
<i>n</i> -Додекан	46	57	0.9976	Бутанол-2	42	58	0.9740
Изооктан	49	69	0.9545	<i>n</i> -Пентанол	52	80	0.9963
Циклогексан	55	83	0.9967	Изопентанол	48	71	0.9792
Циклогексен	50	73	0.9578	<i>n</i> -Гексанол	68	102	0.9963
Циклогексанон	34	40	0.9451	Этилацетат	55	83	0.9936
Бензол	28	29	0.9940	Бутилацетат	32	38	0.9698
Толуол	18	6	0.9818				

Таблица 5. Значения мольных изменений внутренней энергии ($-\Delta U$, кДж/моль) и величины, пропорциональной мольным изменениям энтропии ($-\Delta S$, Дж/(моль К)) адсорбции на алюмофосфатном молекулярном сите AEL

Адсорбат	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r	Адсорбат	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r
<i>n</i> -Пентан	58	76	0.9871	<i>o</i> -Ксилол	60	77	0.9829
<i>n</i> -Гексан	57	75	0.9759	<i>m</i> -Ксилол	44	46	0.9803
<i>n</i> -Гептан	49	58	0.9973	<i>n</i> -Ксилол	60	77	0.9887
<i>n</i> -Октан	51	58	0.9939	Этанол	59	83	0.9988
<i>n</i> -Нонан	52	58	0.9928	<i>n</i> -Пропанол	56	77	0.9605
<i>n</i> -Декан	50	54	0.9925	Изопропанол	57	82	0.9707
<i>n</i> -Ундекан	48	48	0.9749	<i>n</i> -Бутанол	63	87	0.9935
<i>n</i> -Додекан	42	36	0.9791	Бутанол-2	61	84	0.9825
Изооктан	39	37	0.9835	<i>n</i> -Пентанол	61	83	0.9960
Циклогексан	62	82	0.9922	Изопентанол	62	82	0.9580
Циклогексен	59	75	0.9893	Гексанол	65	87	0.9919
Циклогексанон	67	88	0.9922	Этилацетат	80	127	0.9974
Бензол	44	47	0.9961	Бутилацетат	67	99	0.9753
Толуол	33	26	0.9910				

только шестью. Это может свидетельствовать о том, что в случае адсорбированного *m*-ксилола обе метильные группы находятся на удалении от поверхности.

При анализе термодинамических характеристик адсорбции *n*-спиртов заметно, что на образце AFI мольные изменения внутренней энергии и энтропии при адсорбции убывают в ряду C_2 - C_4 . Далее в ряду C_4 - C_6 наблюдается рост значений $-\Delta U$

и $-\Delta S$. Данное явление вряд ли можно связать с «размерными эффектами», так как размер молекулы *n*-пентанола существенно меньше, чем *n*-нонана, начиная с которого начинается рост теплоты адсорбции в гомологическом ряду *n*-алканов. Скорее всего это связано с ранее уже наблюдавшейся инверсией зависимости теплоты адсорбции от количества атомов углерода в гомологическом ряду спиртов на высокополярных поверхностях.

В случае таких адсорбентов, способных к сильным специфическим межмолекулярным взаимодействиям, для первых членов гомологического ряда полярных молекул может наблюдаться зависимость не от поляризуемости, а от дипольного момента. Последний убывает с ростом числа атомов углерода. Поэтому наблюдается падение теплоты адсорбции.

На образце АЕЛ наблюдается иная закономерность адсорбции спиртов. Теплоты адсорбции спиртов C_2 – C_6 практически равны друг другу. Аналогичные значения $-\Delta U$ и $-\Delta S$ наблюдаются и для изо-спиртов. Это необычное явление может быть объяснено следующим образом. При адсорбции молекулы спиртов взаимодействуют с поверхностью только гидроксильной группой. Углеродородный радикал при этом не адсорбируется. В этом случае, длина углеводородного радикала не влияет на теплоту адсорбции, и значения последних выравниваются.

Таким образом, изученные в работе образцы молекулярных сит показали способность к селективной по отношению к строению молекулы адсорбции. Полученные закономерности в удерживании аренов и спиртов могут быть использованы для повышения селективности при применении данных алюмофосфатных молекулярных сит в качестве катализаторов.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-73-00119).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lin Z.-E., Zhang J., Yang G.-Y. // Inorg. Chem. 2003. V.42. P. 1797.
2. Potter M.E. // ACS Catalysis. 2020. V.10. P. 9758.
3. Clerici M.G., Domine M.E. Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis. Hoboken. N.J.: Wiley, 2013. V.548.
4. Wilson S.T. L.B.M., Messina C.A., Cannan T.R., Flanigen E.M. // J. of the American Chemical Society. 1982. V.104. № 4. P. 1146.
5. Padin J., Rege S.U., Yang R.T., Cheng L.S. // ChemEng Sci. 2000. V.55. № 20. P. 4525.
6. Zhaowang Z., Elsaidi S.K., Thallapally P.K., Carreon M.A. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2017. V.56. № 14. P. 4113.
7. Mapele R.O. S.A.O.S., Souza M.J.B., Pedrosa A.M.G., et.al. // Appl. Sci. 2021. № 6544. P. 1.
8. Shuo Tao X.L., Xiaoge Wang, Ying Wei, et.al. // Angewandte Chemie. 2020. V.9. № 59. P. 3455.
9. Agliullin M.R., Cherepanova, S.V., Kuvatova, R.Z. et al. // Pet. Chem. 2023. V.63. P. 149.
10. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
11. Киселев А.В., Иогансен А.В., Сакодынский К.И. Физико-химическое применение газовой хроматографии. М.: Химия, 1973. 256 с.
12. Pastore H.O. C.S., Marchese L. // Annu. Rev. Mater. Res. 2005. V.35. P. 351.
13. Гуськов В.Ю., Гайнуллина Ю.Ю., Иванов С.П., и др. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 6. С. 1058.
14. Гуськов В.Ю., Гайнуллина Ю.Ю., Иванов С.П., и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 1. С. 59.
15. Гуськов В.Ю., Иванов С.П., Кудашева Ф.Х. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 10. С. 1735.
16. Гуськов В.Ю., Иванов С.П., Хабибуллина Р.А., и др. // Там же. 2012. Т. 86. № 3. С. 546.

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
“ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ”

УДК 541.11

ГЛИЦИНАТ И ТИРОЗИНАТ МАГНИЯ: РАСЧЕТ СТРУКТУРЫ
И ИК-СПЕКТРОВ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ¹

© 2024 г. Д. В. Беспалов^a, *, О. А. Голованова^a

^aОмский государственный университет им. Ф. М. Достоевского. Химический факультет, Омск, 644077, Россия

*e-mail: d.v.bespalov@rambler.ru

Поступила в редакцию 10.10.2023 г.

После доработки 10.10.2023 г.

Принята к публикации 15.11.2023 г.

Методом функционала плотности с использованием B3LYP в базисах 6–31G(d, p), 6–31G минимизированы энергии и построены структурно динамические модели глицината и тирозината магния. Рассчитаны геометрические параметры, и частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении в ИК-спектре моделей представленных соединений. Осуществлен синтез комплекса магния(II) с глицином и тирозином из водных растворов хлорида магния и соответствующих аминокислот. Содержание аминокислот в синтезированных соединениях определяли формольным титрованием по методу Серенсена. Содержание ионов магния(II) – комплексометрическим титрованием. Представлены ИК-спектры синтезированных соединений, измеренные в диапазоне 500–4000 см^{–1}. Интерпретированы расчетные и экспериментальные ИК-спектры синтезированных соединений. Проведено сравнение расчетных ИК-спектров со спектрами синтезированных соединений, сделаны выводы о их строении. Данные о координации соединений ионов магния с АК, могут помочь достоверно установить строение их малоизученных комплексов, а также совершенствовать методы синтеза данных комплексных соединений заданного состава.

Ключевые слова: Метод функционала плотности, глицинат магния, тирозинат магния, ИК-спектр, синтез

DOI: 10.31857/S0044453724070032, **EDN:** PWRGHF

Взаимодействия ионов магния (II) с биогенными аминокислотами, а также разработка методов для полного исследования этих соединений, представляют собой одно из перспективных научных направлений в области физической химии. Актуальность этой темы заключается в необходимости получения достоверных данных о термодинамических константах устойчивости комплексов ионов магния (II) с аминокислотами. Известно, что ион магния необходим для нормального функционирования множества клеток и тканей организма человека [1–4]. Роль аминокислот же строительная, регулятивная, поддержание работы рецепторов, поддержка иммунитета — они входят в состав мышц, связок, суставов, а также гормонов и ферментов [5]. Следовательно, ион магния и аминокислоты имеют множество областей, в которых возможно их взаимодействие, в процессе которого могут образоваться различные соединения, устойчивость которых

может определять скорость обменных процессов в организме человека. Данные об этих соединениях разнятся, и нуждаются в уточнении. Уточнение требуют их строения, физико-химические свойства, механизм образования в различных условиях, в том числе в организме человека. В настоящее время единой теории с доказательной базой для объяснения различного взаимодействия магния с аминокислотами не существует.

Известно, что биологически активные металлокомплексы, включающие в себя ион магния (II) и аминокислоты (АК) и участвуют в различных реакциях. Эти комплексы могут выполнять каталитическую функцию и участвовать в обменных процессах в организме человека. Ион магния является составной частью минеральной компоненты костной ткани, участвует в формировании биоэлектрического потенциала как антагонист кальция. Также уровень магния в организме человека влияет на специфический и неспецифический иммунный ответ, и сбалансированный гомеостаз магния имеет значение для функции иммунной системы [6] Нарушение обменных процессов иона магния,

¹ Доклад на конференции, посвященной 125-летию со дня рождения академика АН СССР П. А. Ребиндера (Москва, ИФХЭ РАН, 2–6 октября 2023 года)

в том числе по причине комплексобразования, может вызывать патологические процессы, которые являются причиной ряда заболеваний [7–10]. Информация о данных комплексах может найти применения в создании лекарственных препаратов для доставки иона магния и соответствующей АК в организм человека.

Изучение структуры и поведения комплексов магния с АК, как отдельных соединений, поможет более полно понимать процессы, происходящие в тканях и жидкостях организма человека. Такой результат можно достичь при использовании систематического подхода к исследованию процессов, связанных с образованием комплексов магния (II) с АК [11]. Получение новых знаний о свойствах комплексных соединений ионов магния (II) с аминокислотами в кристаллической фазе и через расчетную квантово-химическую модель изолированной молекулы имеет значение для развития фундаментальных знаний о данных комплексных соединениях и может быть применено в биохимических исследованиях. Полученная информация о координации соединений ионов магния с аминокислотами помогает понять строение малоизученных комплексов, а также совершенствовать методы синтеза комплексных соединений с определенным составом и структурой [12].

На сегодняшний день, моделировать молекулярные комплексы возможно используя квантово-химический расчет. По данным литературы [13–16], одним из наиболее достоверных методов, который дает результаты расчета колебательных спектров близких к реальным, является метод теории функционала плотности (DFT). В области $2800\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ для нормальных колебаний в ИК-спектроскопии абсолютная ошибка для метода DFT принимает значения не более 5%, а в области $2800\text{--}500\text{ см}^{-1}$ составляет порядка 2%.

Структура и ИК-спектры молекул глицината и тирозината магния, рассчитанные с помощью метода DFT, а также сравнение расчетных спектров с ИК-спектрами, полученными экспериментальным путем являются объектом данного исследования. Расшифровка и интерпретация таких ИК спектров сложная задача, которая до настоящего времени решена не полностью. Предполагается, что рассматриваемые соединения относятся к комплексным, где в качестве комплексообразователя выступают ионы магния(II), в качестве лигандов — глицин (Gly), тирозин (Tyr).

Цель работы — построение моделей глицината и тирозината магния методом DFT (с использованием функционала B3LYP) в базисах 6–31G(p, d), 6–31G реализованного в пакете программ GAMESS (US) и интерпретация расчетных и экспериментальных ИК-спектров глицината и тирозината магния, установления строения данных комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для расчета модельной структуры использовался стандартный пакет программ для квантово-химического моделирования, в котором реализован метод DFT (B3LYP) GAMESS (US). Используемые базисы 6–31G(d, p) и 6–31G являются валентно-расщепленными, содержащими одну основную функцию внутренней оболочки для каждого атома. Для каждой оболочки используется группа из шести гауссовых функций, а также набор из трех гауссовых функций для внутренней и внешней валентной оболочек, в первом случае дополненные поляризационными функциями *p*- и *d*- типа для повышения точности расчета. Для учета влияния конденсированной фазы на физико-химические свойства исследованного соединения использовали модель поляризованного континуума (PCM). В модели PCM полость выбирается путем описывания вокруг атомов сферических полостей с радиусами равными ван-дер-ваальсовым радиусам атомов. Получаемая полость сложного размера значительно правильнее описывает контакты окружающей среды и молекулы [17]. Энергия исследуемой модели соединения магния с аминокислотой приведена к минимальной, рассчитана структура, и частоты нормальных мод для метода ИК-спектроскопии.

За основу был взят метод синтеза аналогичных соединений из работы [18]. Навеску АК (Gly — 0.1125 г, Tyr — 0.2715 г.) растворяли в 10 мл дистиллированной воды, где pH раствора доводили электролизом, на графитовых электродах до значений выше изоэлектрической точки для АК для активации механизма внутрикюнгированного основания. Затем добавляли навеску $m(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.3048$ г. Раствор изолировали от солнечного света. При комнатной температуре происходит химическая реакция АК с ионами Mg^{2+} . Через 7 дней образовался осадок, его промыли небольшим объемом воды, и сушили при температуре $40\text{--}50^\circ\text{C}$ для удаления лишней влаги.

Для определения группового состава синтезированного образца был применен метод ИК-спектроскопии. На спектрофотометре ФСМ 2202 (Инфраспек, Россия) были сняты ИК-спектры исследуемых синтезированных соединений ионов магния с АК. Кристаллические образцы измельчали в ступке до состояния порошка, и в таком виде смешивали с KBr, после чего наносили на германиевую кювету и прессовали. Спектр был снят в области $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, разрешающая способность 4 см^{-1} .

С помощью комплексонометрического титрования проводили определение ионов магния (II). Для этого полученные осадки растворяли в определенном объеме дистиллированной воды. Отбирали 10 мл раствора, добавляли 15 мл аммиачного

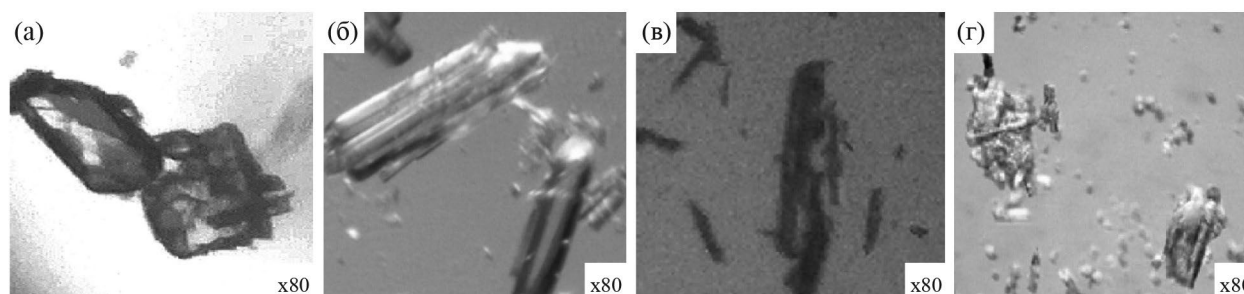


Рис. 1. Осадки под электронным микроскопом XSP-140 с разрешением $\times 80$: а) АК – глицин, б) соединение Mg^{2+} : Gly, в) АК – тирозин, г) соединение Mg^{2+} : Tyr.

Таблица 1. Результаты определения молярного соотношения ионов магния (II) и АК в синтезированных соединениях

Определение количества ионов магния (II)			Определение количества аминокислоты	
Соединение	C_n (трилон Б), моль-экв/л	$n(\text{Mg}^{2+})$, моль	$C_m(\text{NaOH})$, моль/л	$n(\text{АК})$, моль
Mg^{2+} –Gly	0.01	0.00075	0.1	0.0015
Mg^{2+} –Tyr	0.01	0.0019	0.1	0.0038

буфера и индикатор хромогена черного. Полученный раствор титровали стандартным раствором трилона Б (0.01 Н) до перехода вино-красной окраски в синюю. Проводили три параллельных определения. Результаты усредняли и рассчитывали содержание магния в полученных соединениях.

Содержание аминокислоты определяли формольным титрованием по методу Серенсена. Известную массу исследуемого образца растворили прибавляя воду до объема 20 мл. При необходимости раствор нейтрализовали до pH 7.0 с помощью 0.1 М раствора гидроксида натрия или 0.1 М раствора соляной кислоты. По окончании нейтрализации прибавляли 20 мл 35%-го раствора формальдегида. Полученный раствор перемешивали и титровали 0.1 М раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина до появления слабо-розового окрашивания.

Обработка результатов осуществлялась с помощью программ MS Excel 2019 и OriginPro 2021.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтезированы соединения Mg^{2+} :Gly и Mg^{2+} :Tyr, изучена их морфология, фотографии осадков приведены на рис. 1, сравнение морфологии полученного образца выявило отличие от морфологии соответствующий АК.

Результаты химических анализов содержания магния (II) и аминокислот в синтезированных соединениях и их молярные соотношения

представлены в табл. 1. Анализ полученных результатов показал, что молярное соотношение иона магния (II) и соответствующих аминокислот в полученных соединениях составляет 1:2.

Построены модели предполагаемых соединений, минимизирована энергия молекул глицината и тирозината магния, они равны -767.361 Хартри (-3.345×10^{-15} Дж) и -1443.043 Хартри (-6.291×10^{-15} Дж) соответственно. На рис. 2 представлено строение исследуемого соединения.

В табл. 2 приведены рассчитанные термодинамические характеристики моделей глицината и тирозината магния при стандартной температуре 298.15 К. Выбор стандартной температуры дает возможность сопоставления данных с литературными значениями.

На рис. 3 приведены ИК-спектры: расчетный (DFT в базисе 6–31G) (а) и экспериментальный (б) для глицината магния.

Анализ расчетного (на примере DFT в базисе 6–31G(d, p)) и экспериментального ИК-спектров глицината магния демонстрирует:

1. В спектре модели глицината магния имеются высоко интенсивные полосы $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})=1652 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})=1278 \text{ см}^{-1}$, в то время как в синтезированном соединении Mg^{2+} :Gly наблюдаются подобные полосы $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})=1634 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})=1278 \text{ см}^{-1}$. Погрешность около 2%, можно сделать вывод, что ион Mg^{2+} взаимодействует с карбоксильной группой в синтезированном соединении так же, как и в предполагаемой в модели.

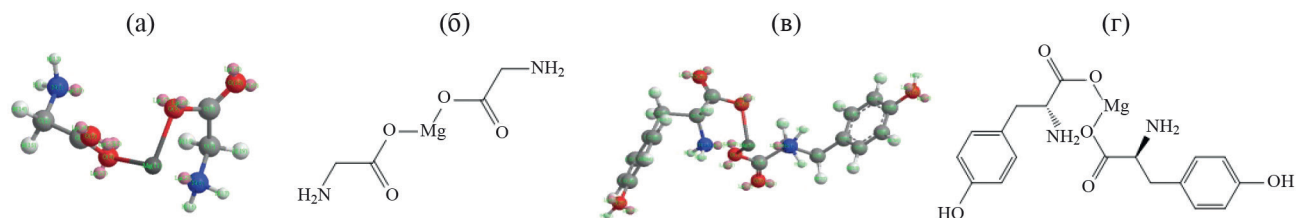


Рис. 2. Расчетная структура исследуемых соединений: а) 3D-модель глицината магния, б) структурная формула глицината магния, в) 3D-модель тирозината магния, г) структурная формула тирозината магния.

Таблица 2. Расчетные характеристики модельной структуры комплексов глицината и тирозината магния при $T=298.15$ K

Параметр	Значение DFT 6-31G(d, p)	Значение DFT 6-31G	Значение DFT 6-31G(d, p)	Значение DFT 6-31G
Модель 1:2	$Mg^{2+}:Gly$		$Mg^{2+}:Tyr$	
ΔH , ккал/моль	102.915	102.020	257.397	256.442
ΔS , кал/моль K	99.059	98.178	141.889	144.844
ΔF , ккал/моль	68.033	68.930	215.093	213.257
U , ккал/моль	97.323	98.79	256.805	255.849
$E_{кин}$, ккал/моль	475289	475498	910458	903631
$E_{п}$, ккал/моль	-952203	-952294	-1819502	-1809093

Обозначения: ΔH – энтальпия, ΔS – энтропия, ΔF – свободная энергия Гиббса, U – внутренняя энергия, $E_{кин}$ – кинетическая энергия, $E_{п}$ – потенциальная энергия.

2. В модельном спектре наблюдаются две ярко выраженные полосы $\nu_{as}(NH_2)=3479$ cm^{-1} и $\nu_s(NH_2)=3330$ cm^{-1} , которые не присутствуют в спектрах аминокислот из-за их биполярной структуры. В спектре синтезированного соединения комплекса также наблюдаются полосы $\nu_{as}(NH_2)=3435$ cm^{-1} и $\nu_s(NH_2)=3241$ cm^{-1} с погрешностью около 5%. Это свидетельствует о возможном использовании донорно-акцепторного механизма для образования связи между комплексообразователем и лигандом.

3. Отсутствие на спектре модельного соединения специфической полосы в области ~ 2006 cm^{-1} , указывается на отсутствие сильного взаимодействия $N-H \cdots O$, но данные полосы обнаруживаются в спектре синтезированного соединения. Выдвинуто предположение, что в спектре синтезированного соединения наблюдаются эти полосы, что подтверждает наличие сильного взаимодействия между аминогруппой АК и водой.

4. Вероятен донорно-акцепторный механизм образование связи $Mg-N$, на что может указывать наличие характерной малоинтенсивной полосы 1845 cm^{-1} для синтезированного соединения, и 1859 cm^{-1} для модели, что может указывать на взаимодействие иона магния с атома азота аминокислоты.

5. Область $500-1500$ cm^{-1} – область отпечатков пальцев. Подробный анализ этой области и сравнение со спектром синтезированного соединения приведен в табл. 3.

6. Модель изолированного соединения имеет ряд ограничений, и не учитывает множество факторы, влияющих на колебания связей в реальных условиях, тем самым в спектре реальных соединения наблюдаются наличие некоторых пиков и обертонов. Например, наличие структурной воды, межмолекулярные взаимодействия, наличие примесей и пр.

Основываясь на всех перечисленных выше перечисленных факторов, наличие которых достоверно указывает на то, что предполагаемое комплексное соединение $Mg^{2+}:Gly$ имеет состав такой же, как и в модельное соединение, но с тем отличием, что в структуре синтезированного комплекса имеется вода, которая видна на ИК-спектре.

Подобным образом рассмотрим ИК-спектры тирозината магния.

Анализ расчетного (на примере DFT в базисе 6-31G(d, p)) и экспериментального ИК-спектров тирозината магния демонстрирует:

1. В спектре модели тирозината магния имеются высокоинтенсивные полосы $\nu_{as}(C=O)=1669$ cm^{-1}

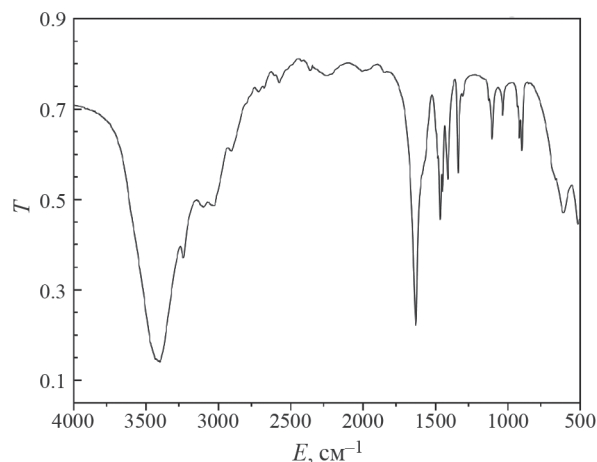


Рис. 3. ИК-спектр синтезированного соединения $Mg^{2+}:Gly$.

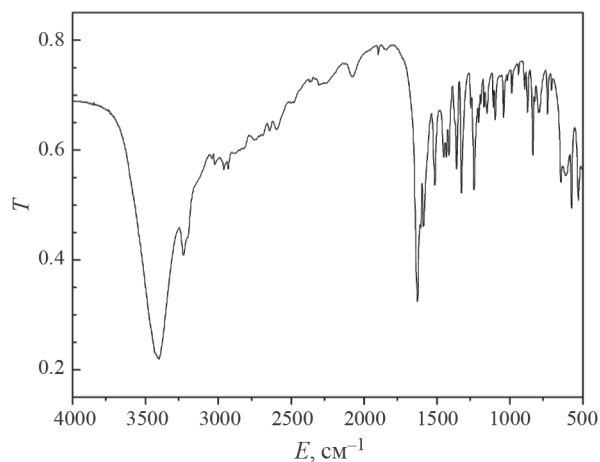


Рис. 4. ИК-спектр синтезированного соединения $Mg^{2+}:Tyr$.

и $\nu_{as}(C-O)=1278\text{ см}^{-1}$, в то время как в синтезированном соединении $Mg^{2+}:Tyr$ наблюдаются подобные полосы $\nu_{as}(C=O)=1661\text{ см}^{-1}$ и $\nu_{as}(C-O)=1285\text{ см}^{-1}$. Погрешность менее 1%, можно сделать вывод, что ион Mg^{2+} взаимодействует с карбоксильной группой в синтезированном соединении так же, как и в предполагаемой в модели.

2. В модельном спектре наблюдаются две ярко выраженные полосы $\nu_{as}(NH_2)=3483\text{ см}^{-1}$ и $\nu_s(NH_2)=3240\text{ см}^{-1}$, которые не присутствуют в спектрах аминокислот из-за их биполярной структуры. В спектре синтезированного соединения комплекса также наблюдаются полосы $\nu_{as}(NH_2)=3403\text{ см}^{-1}$ и $\nu_s(NH_2)=3243\text{ см}^{-1}$ с погрешностью около 5%. Это свидетельствует о возможном использовании донорно-акцепторного механизма для образования связи между комплексообразователем и лигандом.

3. На образование связи $Mg-N$ по донорно-акцепторному механизму, может указывать наличие характерной малоинтенсивной полосы 1845 см^{-1} для синтезированного соединения, и ее наличие в модельном спектре 1859 см^{-1} может указывать на взаимодействие иона магния с атома азота аминокислоты.

4. Стоит отметить, что в областях спектра $3000-1900\text{ см}^{-1}$ появляются дополнительные полосы, которые являются обертонами колебаний бензольного кольца, а также вероятно обертонами колебаний аминокислоты, и воды, которые могут варьироваться по интенсивности, но из-за их возможного наложения описание данных малоинтенсивных пиков в данной работе не рассматривается.

5. Область $500-1500\text{ см}^{-1}$ — область отпечатков пальцев. Подробный анализ этой области и сравнение со спектром синтезированного соединения приведен в табл. 4.

6. Модель изолированного соединения имеет ряд ограничений, и не учитывает множество факторы, влияющих на колебания связей в реальных условиях, тем самым в спектре реальных соединений наблюдаются наличие некоторых пиков и обертонов. Например: межмолекулярные взаимодействия, наличие примесей и пр.

Основываясь на всех перечисленных выше перечисленных факторов, наличие которых достоверно указывает на то, что предполагаемое комплексное соединение $Mg^{2+}:Tyr$ имеет состав такой же, как и в модельное соединение (рис. 4).

При сравнении между собой полученных данных глицината и тирозината магния можно сделать вывод, что боковая группы тирозина из-за жесткости бензольного кольца способствует координации аминокислоты с ионом магния в изолированной молекулы. Отсутствие боковой группы в изолированной молекуле глицината магния также оказывает влияние. Координация аминокислоты с ионом магния произошла с одной из двух аминокислот, вторая образовала связь с молекулой воды, что наблюдается на ИК-спектре синтезированного соединения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексонометрическим титрованием и формольным титрованием по методу Серенсена установили, что в синтезированном соединении ион магния (II) с соответствующим лигандом (Gly, Tyr) находятся в мольном соотношении — 1:2. Построены структурно-динамические модели глицината и тирозината магния методом DFT(B3LYP) в базах 6-31G(d, p), 6-21G представлены термодинамические характеристики изолированных молекул. Дан анализ и расшифрованы ИК-спектры моделей

Таблица 3. Расчетные и экспериментальные частоты колебаний ИК-спектра молекулы глицината магния.

$\nu_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{DFT 6-31G(d,p)}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{DFT 6-31G}}, \text{см}^{-1}$	Форма колебаний
557	576	572	$\gamma(\text{OCO}), \chi(\text{OCCC}), \chi(\text{OCCH}), \chi(\text{CCCC}), \text{Q}(\text{CO})$
672	662	667	$\chi(\text{CCCO}), \chi(\text{HCCC}), \chi(\text{CCCC}), \gamma(\text{CCO}), \chi(\text{HCCO}), \chi(^*\text{CO}_2)$
709	702	706	$\chi(\text{CCCO}), \text{Q}(\text{CC}), \gamma(\text{CCO}), \chi(\text{HCCO}), \chi(\text{HNH}), \chi(\text{CCN})$
749	745	735	$\chi(\text{HCCO}), \gamma(\text{NCCO}), \chi(\text{HCCH}), \text{Q}(\text{CC}), \chi(\text{CCCC}), \chi(\text{CCCO}), \text{Q}(\text{CO}), \gamma(\text{CCO}), \chi(\text{HCCC}), \chi(\text{OCCH}), \beta(\text{CCH}), \chi(\text{HNH})$
786	797	756	$\text{Q}(\text{CC}), \chi(\text{CCCO}), \gamma(\text{CCC}), \chi(\text{CCCO}), \chi(\text{NCCO}), \chi(\text{HNH})$
800	810	810	$\chi(\text{CCCH}), \beta(\text{CCH}), \chi(\text{HCCH}), \chi(\text{OCCC}), \chi(\text{HNH}), \chi(\text{CCN})$
872	876	888	$\chi(\text{CCCH}), \text{Q}(\text{CO}), \chi(\text{HNH})$
921	925	921	$\chi(\text{OCCH}), \chi(\text{HCCO}), \chi(\text{HCCH}), \text{Q}(\text{CC}), \text{Q}(\text{CO}), \chi(\text{CCCO}), \beta(\text{HCC}), \gamma(\text{CCC}), \text{Q}(\text{OC}), \chi(\text{HNH})$
964	969	971	$\gamma(\text{OCC}), \text{Q}(\text{CO}), \text{Q}(\text{CC}), \text{Q}(\text{OC}), \chi(\text{HCCH}), \gamma(\text{OCC}), \chi(\text{HNH})$
1035	1045	1039	$\chi(\text{CCCC}), \chi(\text{OCCC}), \text{Q}(\text{CO}), \chi(\text{HCCH}), \chi(\text{CCCH}), \chi(\text{CCCO}), \text{Q}(\text{CC}), \text{Q}(\text{CN})$
1088	1088	1081	$\chi(\text{OCCC}), \chi(\text{CCCC}), \text{Q}(\text{CO}), \chi(\text{HCCH}), \text{Q}(\text{CC}), \beta(\text{CCH}), \chi(\text{HCCO}), \text{Q}(\text{CN})$
1113	1110	1115	$\text{Q}(\text{CO}), \text{Q}(\text{CC}), \text{Q}(\text{OC}), \chi(\text{OCCH}), \text{Q}(\text{CN}), \chi(\text{CN})$
1154	1148	1178	$\text{Q}(\text{CO}), \text{Q}(\text{CC}), \text{Q}(\text{OC}), \text{Q}(\text{CN}), \chi(\text{CN}), \chi(\text{CCN})$
1186	1182	1178	$\beta(\text{CCH})$
1247	1259	1242	$\beta(\text{OCCH})$
1285	1278	1277	$\beta(\text{CCH}), \chi(\text{HCCO}), \chi(\text{HCCC}), \chi(\text{OCCH}), \text{q}(\text{CO}_2^-), \text{q}(\text{C=O})$
1308	1299	1297	$\beta(\text{HCCO}), \chi(\text{HCCO}), \beta(\text{CCH}), \chi(\text{CCCH}), \chi(\text{NH}_2)$
1368	1376	1365	$\chi(\text{HCCH}), \beta(\text{CCH}), \chi(\text{OCCH}), \chi(\text{HCCO}), \beta(\text{HCCO}), \text{Q}(-\text{CO}_2^-)$
1391	1400	1403	$\beta(\text{HCO}), \chi(\text{NCCO}), \chi(\text{HCCH}), \beta(\text{CCH}), \chi(\text{HCCO}), \beta(\text{HCC}), \text{Q}(\text{CC}), \beta(\text{HCCO}), \beta(\text{CCH}), \chi(\text{HCCO}), \beta(\text{CCH}), \text{Q}(\text{NH}_2), \chi(\text{NH}_2)$
1427	1428	1443	$\text{Q}(\text{OC}), \text{Q}(\text{CC}), \beta(\text{CCH}), \chi(\text{HCCH}), \chi(\text{CCCH}), \text{Q}(\text{NH}_2), \chi(\text{NH}_2), \alpha(\text{HCH})$
1459	1457	1457	$\alpha(\text{HCH}), \beta(\text{OCCH}), \chi(\text{HCCH}), \chi(\text{HNH}), \chi(\text{CCN})$
1512	1517	1510	$\alpha(\text{HCH}), \beta(\text{OCCH}), \chi(\text{HCCC}), \chi(\text{NH}_2), \text{Q}(\text{HNH})$
1600	1599	1588	$\text{q}(\text{C=O}), \text{q}(\text{O=CO}), \text{Q}(\text{NH}_2), \chi(\text{NH}_2), \chi(\text{HOH})$
1637	1634	1644	$\text{q}(\text{C=O}), \text{q}(\text{O=CO}), \chi(\text{HOH})$
1661	1669	1654	$\chi(\text{HOH}), \text{q}(\text{C=O}), \text{q}(\text{O=CO}), \chi(\text{N...Mg})$
1845	1859	1840	$\chi(\text{HOH}), \chi(\text{N-H}^+ \dots \text{O})$
2006	—	—	$\text{q}(^*\text{CO}_2)$
2363	—	—	$\text{q}(\text{CH})$
2938	2933	2968	$\text{q}(\text{CH})$
2968	3001	3023	$\text{q}(\text{CH})$
3051	3059	3098	$\text{q}(\text{CH})$
3243	3240	3235	$\text{q}(\text{HNH}), \text{q}(\text{NH}_2^+), \text{q}(\text{OH})$
3403	3483	3452	$\text{q}(\text{HNH}), \text{q}(\text{NH}_2^+), \text{q}(\text{OH})$

Примечание. Использованы общепринятые обозначения координат: валентные колебания связей — q , Q , плоские деформационные колебания — γ , β — с участием одного атома Н, неплоские деформационные колебания — χ , $^*\text{CO}_2$ — углекислый газ.

Таблица 4. Расчетные и экспериментальные частоты колебаний ИК-спектра молекулы тирозината магния

$\nu_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{DFT 6-31G}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{DFT 3-21G}}, \text{см}^{-1}$	Форма колебаний
575	576	572	$\gamma(\text{OCO}), \chi(\text{OCCC}), \chi(\text{OCCH}), \chi(\text{CCCC}), \text{Q}(\text{CO})$
614	607	621	$\chi(\text{CCCCO}), \chi(\text{HCCC}), \chi(\text{CCCC}), \gamma(\text{CCO}), \chi(\text{HCCO}), \chi(*\text{CO}_2)$
649	655	672	$\chi(\text{CCCCO}), \text{Q}(\text{CC}), \gamma(\text{CCO}), \chi(\text{HCCO}), \chi(\text{HNH}), \chi(\text{CCN})$
713	705	706	$\chi(\text{HCCO}), \gamma(\text{NCCO}), \chi(\text{HCCH}), \text{Q}(\text{CC}), \chi(\text{CCCC}), \chi(\text{CCCCO}), \text{Q}(\text{CO}), \gamma(\text{CCO}), \chi(\text{HCCC}), \chi(\text{OCCH}), \beta(\text{CCH}), \chi(\text{HNH})$
740	745	732	$\text{Q}(\text{CC}), \chi(\text{CCCCO}), \gamma(\text{CCC}), \chi(\text{CCCCO}), \chi(\text{NCCO}), \chi(\text{HNH})$
794	797	753	$\chi(\text{CCCH}), \beta(\text{CCH}), \chi(\text{HCCH}), \chi(\text{OCCC}), \chi(\text{HNH}), \chi(\text{CCN})$
829	810	810	
841	840	840	
877	872	884	$\chi(\text{CCCH}), \text{Q}(\text{CO}), \chi(\text{HNH})$
897	900	893	
939	931	921	$\chi(\text{OCCH}), \chi(\text{HCCO}), \chi(\text{HCCH}), \text{Q}(\text{CC}), \text{Q}(\text{CO}), \chi(\text{CCCCO}), \beta(\text{HCC}), \gamma(\text{CCC}), \text{Q}(\text{OC}), \chi(\text{HNH})$
984	985	979	$\gamma(\text{OCC}), \text{Q}(\text{CO}), \text{Q}(\text{CC}), \text{Q}(\text{OC}), \chi(\text{HCCH}), \gamma(\text{OCC}), \chi(\text{HNH})$
1015	1015	1016	$\chi(\text{CCCC}), \chi(\text{OCCC}), \text{Q}(\text{CO}), \chi(\text{HCCH}), \chi(\text{CCCH}), \chi(\text{CCCCO}), \text{Q}(\text{CC}), \text{Q}(\text{CN})$
1042	1048	1040	
1099	1092	1101	$\chi(\text{OCCC}), \chi(\text{CCCC}), \text{Q}(\text{CO}), \chi(\text{HCCH}), \text{Q}(\text{CC}), \beta(\text{CCH}), \chi(\text{HCCO}), \text{Q}(\text{CN})$
1112	1111	1116	$\text{Q}(\text{CO}), \text{Q}(\text{CC}), \text{Q}(\text{OC}), \chi(\text{OCCH}), \text{Q}(\text{CN}), \chi(\text{CN})$
1155	1153	1169	
1176	1178	1181	$\text{Q}(\text{CO}), \text{Q}(\text{CC}), \text{Q}(\text{OC}), \text{Q}(\text{CN}), \chi(\text{CN}), \chi(\text{CCN})$
1197	1199	1193	$\beta(\text{CCH})$
1214	1214	1210	
1245	1251	1242	$\beta(\text{OCCH}), \beta(\text{CCH}), \chi(\text{HCCO}), \chi(\text{HCCC}), \chi(\text{OCCH}), \text{q}(\text{CO}_2^-), \text{q}(\text{C=O})$
1267	1278	1277	
1330	1335	1339	$\beta(\text{HCCO}), \chi(\text{HCCO}), \beta(\text{CCH}), \chi(\text{CCCH}), \chi(\text{NH}_2)$
1363	1368	1360	$\chi(\text{HCCH}), \beta(\text{CCH}), \chi(\text{OCCH}), \chi(\text{HCCO}), \beta(\text{HCCO}), \text{Q}(-\text{CO}_2^-)$
1417	1415	1420	$\beta(\text{HCO}), \chi(\text{NCCO}), \chi(\text{HCCH}), \beta(\text{CCH}), \chi(\text{HCCO}), \beta(\text{HCC}), \text{Q}(\text{CC}), \beta(\text{HCCO}), \beta(\text{CCH}), \chi(\text{HCCO}), \beta(\text{CCH}), \text{Q}(\text{NH}_2), \chi(\text{NH}_2)$
1435	1429	1443	
1453	1453	1453	$\text{Q}(\text{OC}), \text{Q}(\text{CC}), \beta(\text{CCH}), \chi(\text{HCCH}), \chi(\text{CCCH}), \text{Q}(\text{NH}_2), \chi(\text{NH}_2), \alpha(\text{HCH})$
1513	1514	1509	$\alpha(\text{HCH}), \beta(\text{OCCH}), \chi(\text{HCCH}), \chi(\text{HNH}), \chi(\text{CCN})$
1591	1591	1588	$\alpha(\text{HCH}), \beta(\text{OCCH}), \chi(\text{HCCC}), \chi(\text{NH}_2), \text{Q}(\text{HNH})$
1610	1615	1618	$\text{q}(\text{C=O}), \text{q}(\text{O=CO}), \text{Q}(\text{NH}_2), \chi(\text{NH}_2), \chi(\text{HOH})$
1633	1645	1661	$\text{q}(\text{C=O}), \text{q}(\text{O=CO}), \chi(\text{HOH})$
1846	1852	1861	$\chi(\text{HOH}), \chi(\text{N-H}^+ \dots \text{O}), \text{q}(\text{C=O}), \text{q}(\text{O=CO})$
2370	—	—	$\text{q}(*\text{CO}_2)$
2938	2933	2968	$\text{q}(\text{CH})$
2961	2960	2991	$\text{q}(\text{CH})$
3024	3020	3026	
3040	3061	3057	$\text{q}(\text{CH})$
3237	3234	3245	$\text{q}(\text{HNH}), \text{q}(\text{NH}_2^+), \text{q}(\text{OH})$
3413	3467	3473	$\text{q}(\text{HNH}), \text{q}(\text{NH}_2^+), \text{q}(\text{OH})$

Примечание. Используются общепринятые обозначения координат: валентные колебания связей — q , Q , плоские деформационные колебания — γ , β — с участием одного атома Н, $\alpha = \alpha(\text{HCH})$, неплоские деформационные колебания — χ , $*\text{CO}_2$ — углекислый газ.

глицината и тирозината магния. Основываясь на приведенных данных квантово-химических расчетах ИК-спектра моделей соединений иона магния(II) с Gly и Tyr сделан вывод о строении синтезированных комплексах $Mg^{2+}:Gly$ и $Mg^{2+}:Tyr$ – они адекватно описываются построенными моделями.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 075-03-2023).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добрынина Н.А. Бионеорганическая химия. М.: МГУ, 2007. 36 с.
2. Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. М.: Издательский дом «ОНИКС 21 век»: Мир, 2004. 216 с.
3. Юдина Н.В., Торшин И.Ю., Громова О.А., и др. // Кардиология. 2016. Т. 56. № 10. С. 80.
DOI: <https://dx.doi.org/10.18565/cardio.2016.10.80-89>
4. Senni K., Foucault-Bertaud A., Godeau G. // *Magnesium Res.* 2003 V. 16. № 1. P. 70.
5. Левчук Л.В., Бородулина Т.В., Санникова Н.Е., и др. // Уральский медицинский журнал. 2017. Т. 149. № 5. С. 11.
6. Шилов А.М., Авшалумов А.Ш., Марковский В.Б., и др. // Русский медицинский журнал. 2009. Т. 17. № 8. С. 576.
7. Golovanova O.A., Solodyankina A.A. // *J. Crystallography Reports*. 2017. V. 62. № 2. P. 342.
8. Abiri B., Vafa M. // *Trials*. 2020. V.21. № 1. P. 225
DOI: <https://doi.org/10.1186/s13063-020-4122-9>
9. Waheed E.J., Obaid S.M., Ali-Abbas A.A.S // *Research J.of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. 2019. V.10. № 2. P. 1624.
10. Golovanova O.A., Tomashevsky I.A. // *Rus. journal of Phys. Chem.* 2019. V. 93. № 1. P. 7.
DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024419010084>
11. Seelig M.S. // *J. Am. College of Nutrition*. 1993. V. 12. P. 442.
DOI: [10.1080/07315724.1993.10718335](https://doi.org/10.1080/07315724.1993.10718335)
12. Накоскин А.Н., Воронцов Б.С., Лунева С.Н., и др. // *Современные проблемы науки и образования* 2012. № 3. С. 3.
13. Babkov L.M., Moiseikina E.A., Korolevich M.V. // *J. of Applied Spectroscopy*. 2010. V. 77. № 2. P. 166.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10812-010-9310-z>
14. Бутырская Е.В., Нечаева Л.С., Шапошник В.А., и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. Т. 12. № 4. С. 501.
15. Kon V. // *UFN*. 2002. V. 172. № 3. P. 336.
DOI: [10.3367/UFN.0172.200203e.0336](https://doi.org/10.3367/UFN.0172.200203e.0336)
16. Mamand D., Qadr H. // *Russian journal of physical chemistry*. 2022. V. 96. P. 2155.
DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024422100193>
17. Игнатов С.К. // *Нижний Новгород: ННГУ им. Н.И. Лобачевского*. 2019. 94 с.
18. Bepalov D.V., Golovanova O.A. // *J. Butlerov Communications*. 2021. V.65. № 1. P. 15.
DOI: <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/21-65-1-15>

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
“ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ”

УДК 544.77.032.1

ХИТОЗАН И СЫВОРОТОЧНЫЙ АЛЬБУМИН КАК МОДИФИКАТОРЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК¹

© 2024 г. В.А. Буняев^{a, b, *}, М.Г. Чернышева^{a, **}, Г.А. Бадун^{a, ***}

^aМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

^bГЕОХИ им. В.И. Вернадского, Москва, Россия

*e-mail: bunyaev@geokhi.ru

** e-mail: chernyshevamg@my.msu.ru

*** e-mail: badunga@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.10.2023 г.

После доработки 15.12.2023 г.

Принята к публикации 18.12.2023 г.

Получены комплексы углеродных нанотрубок (УНТ) с бычьим сывороточным альбумином (БСА) и хитозаном в результате адсорбции из водных растворов. С помощью меченных тритием соединений найдено, что количество связываемых с УНТ биополимеров пропорционально их концентрации в растворе. Показано, что образуются прочные комплексы, которые не разрушаются после удаления раствора адсорбата и промывки водой. Проведена последовательная модификация УНТ исследуемыми веществами и установлено, что порядок последовательной модификации не влияет на состав комплекса, что может быть объяснено отсутствием конкуренции за сайты связывания. Показано, что полученные комплексы обладают высокой седиментационной устойчивостью в водных средах. Электрокинетический потенциал комплекса УНТ с хитозаном достигал величины +36 мВ при концентрации модифицирующего агента 8 мг/мл. При последовательной модификации УНТ сначала БСА затем хитозаном электрокинетический потенциал комплекса снижался до +20 мВ. Электрокинетический потенциал комплекса УНТ с БСА изменялся от –10 мВ до –18 мВ при увеличении концентрации белка в растворе от 0.2 до 5 мг/мл. Последовательная модификация УНТ сначала хитозаном затем БСА приводила к образованию комплексов с низким электрокинетическим потенциалом. С помощью измерения краевого угла смачивания показано, что модификация УНТ хитозаном и БСА приводит к увеличению гидрофильности нанесенных на стекло покрытий.

Ключевые слова: адсорбция биополимеров, углеродные нанотрубки, модификация углеродных нанотрубок, электрокинетический потенциал, метод радиоактивных индикаторов, меченные тритием соединения

DOI: 10.31857/S0044453724070049, **EDN:** PWLSRA

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия активно проводятся исследования в области синтеза и практического применения углеродных наноматериалов. Интерес к такому типу материалов как углеродные нанотрубки (УНТ) обусловлен их физико-химическими и механическими свойствами [1]. Обладая высокой прочностью и в тоже время гибкостью, одностенные углеродные нанотрубки могут быть рассмотрены как материал протезов – компонентов анатомического и функционального

восстановления частей тела человека. При таком использовании УНТ важно обеспечить их биосовместимость. При адсорбции полисахаридов или белков на поверхности УНТ изменяются физико-химические свойства материала, что можно использовать при разработке биосовместимых материалов.

Сывороточный альбумин является важным компонентом крови и представляет собой глобулярный белок, выполняющий роль регулятора онкотического давления плазмы и рН крови. С точки зрения транспортной функции альбумины связывают и переносят биологические молекулы (белки, пептиды, жирные кислоты и пр.) и ионы металлов внутри живого организма [2]. Поскольку

¹ Доклад на конференции, посвященной 125-летию со дня рождения академика АН СССР П.А. Ребиндера (Москва, ИФХЭ РАН, 2–6 октября 2023 года)

вышеперечисленные функции белка являются критически важными для нормального функционирования организма человека — необходимо исследовать взаимодействие УНТ с альбумином.

Материалы, которые не проявляют токсичности к компонентам крови и не рассматриваются иммунной системой как чужеродные, принято считать биосовместимыми. Такие материалы можно отнести к двум основным классам: неорганические (некоторые сплавы металлов, керамика медицинского назначения, композитные неорганические материалы) и органические (белки, полисахариды и другие биodeградируемые биополимеры) [3,4]. Для обеспечения биосовместимости можно использовать покрытия, в том числе биополимерами, например, хитозаном. Хитозан получают из хитина путем деацетилирования N-ацетилглюкозамина. Амин в гликозаминовом звене в области низких значений pH (<6) находится в протонированной форме, что повышает растворимость хитозана в водной среде. Количество гликозаминовых звеньев хитозана определяет его среднюю молекулярную массу, а степень деацетилирования — долю аминогрупп, освобожденных от ацетильной функциональной группы [5,6].

Важно знать количество модификатора, нанесенного на поверхность УНТ, что является нетривиальной задачей. В данной работе для определения количества модификатора, связанного с углеродным материалом, предложено использовать метод радиоактивных индикаторов и меченные тритием хитозан и бычий сывороточный альбумин (БСА). Универсальным методом получения меченных тритием соединений является метод термической активации трития, в котором реакционными частицами являются атомы трития, получаемые диссоциацией молекул на вольфрамовой проволоке, нагретой электрическим током до 1500–2100 К. Этот метод позволяет ввести тритий как в низкомолекулярные соединения, так и полимеры с сохранением их свойств [7,8].

Целью данной работы является:

1) выявить возможность адсорбционной модификации углеродных нанотрубок биополимерами: хитозаном со средней молекулярной массой 50 и 210 кДа и БСА (молекулярная масса 66.5 кДа) как по отдельности, так и при комбинированном применении;

2) определить с помощью меченных тритием соединений количество белка и хитозана на поверхности УНТ в равновесии с сорбционным раствором, а также после промывки водой;

3) подтвердить изменение свойств УНТ с помощью определения электрокинетического потенциала суспензий и измерения краевого угла смачивания стекол, на которые наносили исходный и модифицированный материал.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Использовали одностенные углеродные нанотрубки (УНТ), функционализированные фтором, чистотой >99 мас. % содержание фтора $7 \pm 2\%$ ат. (Cheap Tubes, США) в форме порошка с удельной поверхностью 570 м²/г (согласно данным по низкотемпературной адсорбции азота), бычий сывороточный альбумин (Fraction V modified, Biowest США) с молекулярной массой 66.5 кДа, полисахарид хитозан (Aldrich) со средней молекулярной массой 50 и 210 кДа и степенью деацетилирования 65 и 68% соответственно. Степень деацетилирования определили с помощью титрования водным раствором NaOH (0.1М) по методике, описанной в работе [9]. Для приготовления растворов использовали деионизированную воду, очищенную с помощью мембранной системы очистки Milli-Q, Millipore.

В качестве радиоактивного индикатора в адсорбционном эксперименте использовали меченные тритием хитозан и БСА, которые получали с помощью метода термической активации трития [8]. Использовали методики, представленные в работах [7,10,11] с некоторыми модификациями.

Для получения меченного тритием хитозана 1 мг вещества в виде раствора в соляной кислоте с эквивалентным соотношением HCl — свободные аминогруппы лиофилизировали на стенках реакционного сосуда. После вакуумирования сосуд заполняли газообразным тритием и активировали реакцию атомизации нагреванием вольфрамовой проволоки электрическим током до температуры 1980 К в течение 10 с. Дно реакционного сосуда охлаждали жидким азотом, а стенки с нанесенным хитозаном находились при комнатной температуре. Остаточный газ удаляли, заполняли новой порцией трития и повторяли атомизацию. Меченный препарат смывали со стенок реакционного сосуда водой, выдерживали при 4°C 1 сут и удаляли воду на ротормном испарителе. Повторяли процедуру растворения-упаривания 2 раза. Затем удаляли радиоактивные примеси гидрофобной природы (пары вакуумной смазки) трехкратной экстракцией толуолом. На последней стадии препарат сушили под вакуумом и до использования хранили при температуре –18°C. В результате были получены препараты с удельной радиоактивностью 22 и 34 Ки/г для [³H]хитозана 50 и 210 кДа соответственно.

Для получения меченного тритием БСА 1 мг вещества в виде водного раствора лиофилизировали на стенках реакционного сосуда. Дальнейшие операции по введению трития были такими же, как для хитозана, с изменением температуры атомизатора (1830 К) и использованием только одного напуска газообразного трития. Меченный препарат смывали со стенок водой, однократно упаривали досуха с помощью ротормного испарителя. Затем проводили

диализ в воде в течение 5 сут через мембрану 12 кДа. Далее препарат очищали от радиоактивных примесей с помощью эксклюзионной хроматографии с использованием оборудования Waters (Breeze): колонка Ultrahydrogel 1000 размером 300×7.8 мм, заполненная гелем на основе гидроксилатполиметакрилата с размером пор 1000 Å, элюирование 0.05 М фосфатным буфером (pH 7.0) со скоростью 0.5 мл/мин, детектирование при 280 нм. Фракции, относящиеся к БСА, объединили, обессолили препарат с помощью колонки PD-10 и хранили до использования при температуре 4°C. Удельная радиоактивность [³H]БСА составила 11 Ки/г.

Адсорбционная модификация УНТ альбумином и полисахаридом. Смешивали растворы исходного и меченного тритием биополимеров для получения препаратов с требуемой концентрацией и удельной радиоактивностью. Концентрация растворов варьировалась в диапазоне от 0.2 до 8.0 мг/мл, а их удельная радиоактивность составляла от 2.0 до 3.6 мКи/мл, что позволило достоверно определить содержание биополимеров в составе комплекса. В полученный раствор вносили УНТ (5 мг ± 0.2 мг), 10 мин обрабатывали ультразвуком с помощью УЗ-ванны «Град» (110 Вт) и оставляли в термостате при 23 ± 2°C от двух до семи суток. В предварительных экспериментах было показано, что равновесие в системе наступает через 2 сут. Осадок отделяли от надосадочного раствора центрифугированием (13400–21000 rpm, 15–30 мин). Измеряли радиоактивность раствора по методу жидкостной сцинтилляционной спектрометрии отбором аликвоты в сцинтилляционную жидкость OptiPhase HiSafe-III. Твердую фазу промывали деионизированной водой (2 × 1 мл). На каждой стадии промывки измеряли радиоактивность надосадочного раствора и отбирали надосадочную жидкость. После последней стадии промывки к образцам добавляли по 1 мл воды, суспензировали и выдерживали в термостате при 23 ± 2°C в течение двух–четырех суток.

Для определения взаимного влияния белка и хитозана на процесс адсорбции биополимеров на УНТ использовали методику последовательного модифицирования нанотрубок этими веществами. Сначала проводили модификацию УНТ хитозаном (или БСА) без добавки меченого вещества в отработанных ранее условиях, удаляли остаточный раствор и вносили второй модификатор, меченный тритием. После первичной модификации УНТ раствором БСА с концентрацией 2.5 мг/мл использовали для вторичной модификации 1 мл водного раствора хитозана 50 кДа и хитозана 210 кДа с удельной радиоактивностью 3.7 мКи/мл в диапазоне концентраций от 2.0 до 8.0 мг/мл. После первичной модификации УНТ раствором хитозана 210 кДа с концентрацией 4.0 мг/мл проводили вторичную модификацию добавлением 1 мл водного раствора [³H]БСА с удельной радиоактивностью

2.0 мКи/мл и концентрацией от 0.2 до 5.0 мг/мл. Дальнейший ход адсорбционного эксперимента аналогичен методике индивидуального модифицирования УНТ биополимерами.

Определение количества прочносвязанного полимера. Для определения количества прочносвязанного с поверхностью УНТ биополимера использовали методику кислотного растворения хитозана при нагревании. Для этого осадок переносили в стеклянный флакон, добавляли 1 мл HNO₃ (53 мас. %), герметично закрывали флакон крышкой и нагревали в течение 1 ч до температуры кипения. Затем выдерживали 1 ч для остывания до комнатной температуры. Потерю раствора из флакона в процессе нагревания определяли по изменению массы флакона, и она не превышала 2%.

Определение электрокинетического потенциала. Электрокинетический потенциал суспензий УНТ и модифицированных УНТ определяли методом электрофоретического рассеяния света. Перед измерением суспензии диспергировали в воде с помощью ультразвуковой ванны («Град», Россия), разбавляли до концентрации 1 мг/мл и проводили измерения электрокинетического потенциала на анализаторе частиц Malvern ZetaSizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd., UK). Для получения достоверного результата измерения проводили в трехкратной повторности.

Определение краевого угла смачивания. Образцы УНТ, УНТ – хитозан и УНТ – БСА диспергировали в воде до концентрации 1 мг/мл. В полученные суспензии помещали покрывное стекло, предварительно обезжиренное и высушенное. Стекло с нанесенным слоем УНТ и модифицированных УНТ высушивали. С помощью анализатора краевого угла смачивания OCA 15EC (DataPhysics, Германия) измеряли краевой угол смачивания поверхности модифицированного стекла водой в течение 4 мин в режиме “as fast as possible”. Дозировку капли (8 мкл) и расчет краевого угла проводили с помощью программного обеспечения прибора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для модификации УНТ использовали меченные тритием хитозан и БСА, что позволило определить количество модифицирующего агента, связавшегося с углеродным наноматериалом. Было найдено, что в исследуемых областях концентраций белка и полисахарида наблюдается практически линейная зависимость адсорбции от начальной и равновесной концентраций модификатора (рис. 1).

Было показано, что значительное количество хитозана и БСА прочно удерживается на поверхности УНТ и не удаляется после промывки сорбента водой. Поэтому при интерпретации результатов использовали начальную концентрацию адсорбата

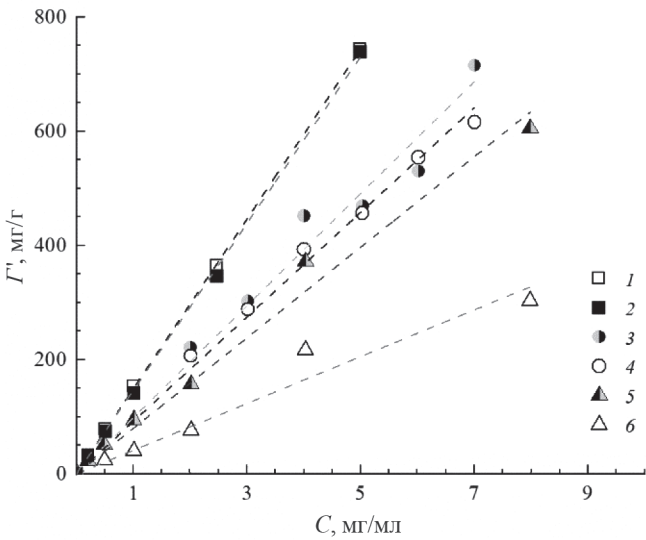


Рис. 1. Изотермы адсорбции биополимеров на УНТ: БСА, рН 7 (1, 2), хитозан 50 кДа, рН 1.6 (3, 4), хитозан 210 кДа, рН 2 (5, 6); равновесная адсорбция (1, 3, 5) и после отмывки водой (2, 4, 6).

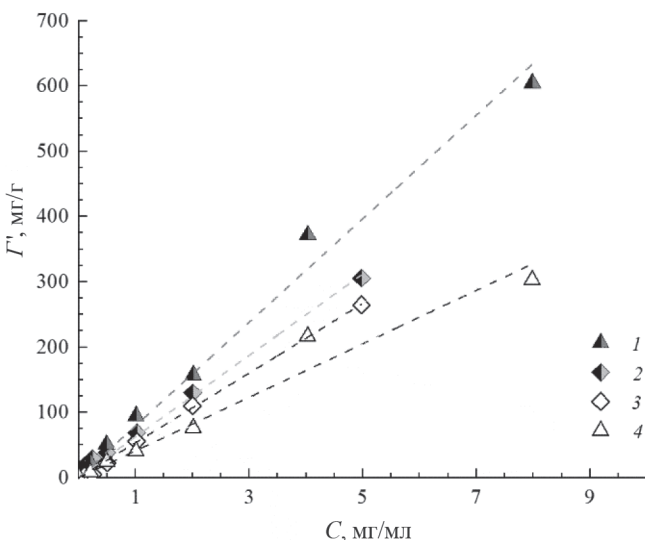


Рис. 2. Изотермы адсорбции хитозана 210 кДа на УНТ при рН 2 (1, 3) и рН 7 (2, 4); равновесная адсорбция (1, 2) и после отмывки водой (3, 4).

Таблица 1. Константа линейной зависимости количества адсорбированного вещества от начальной концентрации адсорбата в растворе

Адсорбент	Адсорбат	Константа в (1), мл/мг	
		Равновесие с адсорбатом	После отмывки
УНТ	Хитозан 50 кДа (рН 1.6)	98.1±3.1	91.5±1.4
УНТ	Хитозан 210 кДа (рН 2)	79.3±2.8	41.0±2.5
УНТ	Хитозан 210 кДа (рН 7)	62.4±1.4	53.3±0.6
УНТ	БСА (рН 7)	148.6±0.4	145.9±1.5
УНТ/хитозан 210 кДа	БСА (рН 7)	144.5±3.9	144.8±1.8
УНТ/БСА	Хитозан 50 кДа (рН 1.6)	—	81.5±2.5
УНТ/БСА	Хитозан 210 кДа (рН 2)	—	31.5±1.1

в растворе, которая прежде всего определяет, как будет протекать адсорбция.

На примере хитозана 210 кДа исследовали влияние рН раствора на адсорбцию. Увеличение рН приводило к тому, что равновесная адсорбция уменьшалась, а необратимая возрастала (рис. 2).

Изотермы адсорбции описали уравнением, аналогичным уравнению Генри:

$$\Gamma = K_{\Gamma}C,$$
 (1)

где K_{Γ} — константа (мл/мг); C — концентрация биополимера в растворе (мг/мл). В табл. 1 приведены значения константы этого уравнения для всех сорбционных экспериментов.

В результате адсорбции хитозана повышалась стабильность УНТ в водном растворе за счет

увеличения электрокинетического потенциала, который измеряли для препаратов, отмывых от раствора модификатора, то есть содержащих прочно связанный хитозан. Данные представлены на рис. 3. Хотя адсорбция хитозана 50 кДа была выше, чем хитозана 210 кДа, изменение электрокинетического потенциала при увеличении концентрации хитозана в растворе происходило похожим образом, и при концентрации 8 мг/мл были получены близкие значения электрокинетического потенциала 36 ± 1 мВ для обоих препаратов.

Использование кислой среды для адсорбции хитозана связано с тем, что растворы получали растворением хитозана в соляной кислоте. Таким образом полимерные молекулы хитозана в растворе представляли собой поликатионы с хлорид-ионом в качестве противоиона. Известно, что взаимо-

действие между полисахаридами и УНТ протекает преимущественно по нековалентному механизму [12]. Одним из факторов, влияющих на связывания хитозана с УНТ, может быть присутствие в их составе других атомов кроме углерода или углерод-содержащих функциональных групп. Так как при очистке углеродных нанотрубок после синтеза проводят их обработку кислотами или кислородом при нагревании, на поверхности образуются кислород-содержащие функциональные группы, которые могут вносить свой вклад в электростатическое взаимодействие между УНТ с полисахаридом [13,14]. Так как равновесная адсорбция при кислом pH возрастала, а необратимая изменялась мало, можно сделать вывод, что карбоксильных групп в составе УНТ мало, и они не оказывают влияние на адсорбцию хитозана.

Согласно данным производителя в составе УНТ содержится фтор в количестве $7 \pm 2\%$ ат. Такие УНТ обычно имеют электронейтральную поверхность, что и было показано при измерении электрокинетического потенциала немодифицированных УНТ. Потенциально можно представить возможность взаимодействия аминогруппы хитозана с фтором по нуклеофильному механизму [15]. Однако в условиях адсорбционного эксперимента, проводимого при комнатной температуре, реализация такого механизма маловероятна. Вместе с тем необратимую адсорбцию хитозана на УНТ можно объяснить образованием множественных водородных связей между фтором и амино- и гидроксильными группами хитозана. Дополнительными факторами, объясняющими необратимую адсорбцию хитозана на УНТ, могут являться гидрофобные и π - π взаимодействия между алкильным фрагментом ацетильной группы полисахарида с sp^2 -гибридизованным углеродом в составе УНТ [16].

Для объяснения обнаруженных закономерностей адсорбции хитозана на УНТ будем исходить из того, что на поверхности углеродного материала достаточно мало карбоксильных групп, поэтому первоначально поверхность УНТ является незаряженной, особенно при $pH < 2$. Отсутствие электростатических взаимодействий с молекулами хитозана частично компенсируется диполь-дипольными и дисперсионными взаимодействиями, в том числе из-за присутствия фтора в составе УНТ. Благодаря фтору повышается также возможность образования водородных связей с гидроксильными и аминогруппами хитозана. Множественные водородные связи приводят к тому, что молекула прочно удерживается на поверхности, и такая адсорбция будет практически необратимой. Уменьшение средней молекулярной массы хитозана способствует более плотной упаковке молекул в адсорбционном слое, что и наблюдали в эксперименте.

В качестве модифицирующего агента использовали также БСА. Изотермы адсорбции БСА

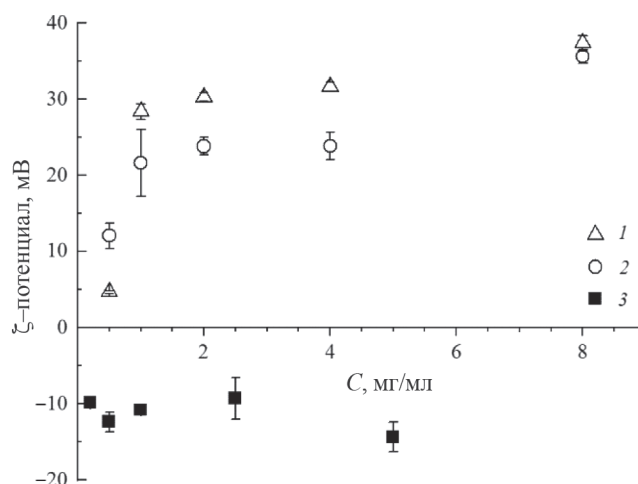


Рис. 3. Зависимости электрокинетического потенциала комплекса УНТ-модификатор: хитозан 210 кДа (1), хитозан 50 кДа (2), БСА (3); от концентрации полимера в насыщающем растворе.

представлены на рис. 1. Зависимость адсорбции белка от его концентрации в растворе оказалась близкой к линейной. Прочное связывание БСА с УНТ возможно за счет различных взаимодействий: электростатического, гидрофобного, образования водородных связей между фтором и амино- и гидроксильными группами аминокислотных остатков. Подтверждением возможных типов взаимодействий являются данные спектроскопии комбинационного рассеяния как исходных УНТ, так и их комплексов с БСА [17]. Известно, что при pH 7 заряд белка имеет отрицательное ($-18e$) значение [18]. В результате адсорбции БСА электрокинетический потенциал комплекса УНТ с БСА изменялся от -10 мВ до -18 мВ при увеличении концентрации белка в растворе от 0.2 до 5 мг/мл (рис. 3).

Модификация УНТ хитозаном и БСА приводила к получению устойчивых в растворе наночастиц за счет изменения электрокинетического потенциала. Были получены суспензии, которые были достаточно устойчивы в водной среде в отличие от немодифицированных УНТ. Для определения способности полученных комплексов менять свойства поверхности, на которую их можно нанести, провели измерение краевого угла смачивания стекол, на которые наносились исследуемые комплексы. Изображение стекол с нанесенными углеродными нанотрубками, нанотрубками, модифицированными хитозаном и БСА, показаны на рис. 4.

Краевой угол смачивания составил 73, 66 и 60° для нанотрубок, нанотрубок, модифицированных хитозаном, и нанотрубок, модифицированных альбумином, соответственно. Из полученных данных следует, что хитозан и альбумин увеличивают гидрофильность покрытия, причем альбумин

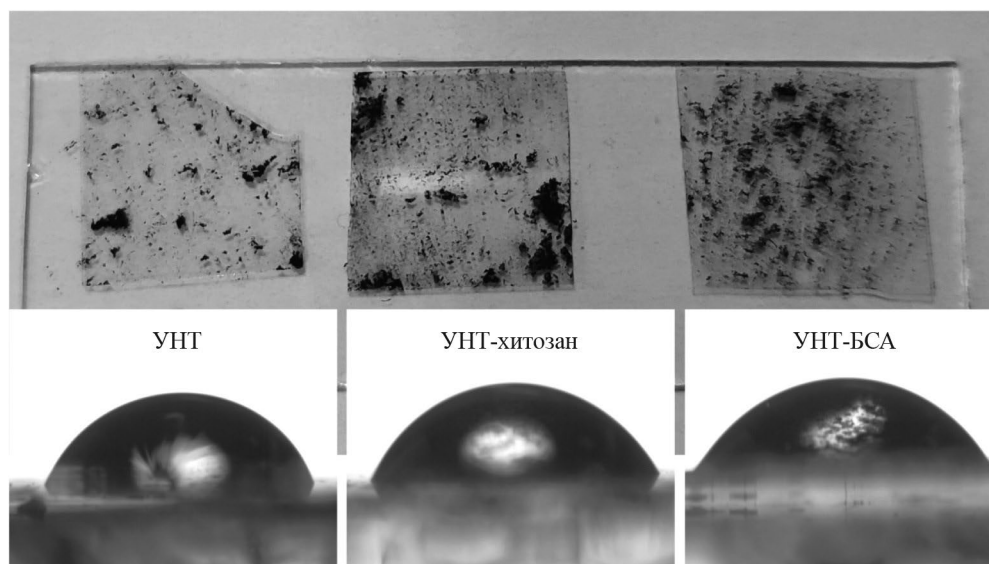


Рис. 4. Изображения стекол с нанесенными нанотрубками и капли воды на этой поверхности.

в большей степени. Результат измерения, конечно, зависит от качества покрытия стекла нанотрубками. Необходимо отметить, что трубки, модифицированные альбумином, хуже удерживались на поверхности стекла, что связано с отрицательным электрокинетическим потенциалом покрытия.

В данной работе сделали попытку определить, как изменятся свойства УНТ при последовательной модификации двумя биополимерами. Для этого проводили сначала адсорбцию хитозана при концентрации 4.0 мг/мл и после отмывки не связавшегося полисахарида добавляли растворы БСА с разной концентрацией. Аналогичный эксперимент провели с обратной последовательностью нанесения модификаторов: сначала адсорбировали БСА при концентрации раствора 2.5 мг/мл, затем наносили хитозаны 50 и 210 кДа.

Оказалось, что предварительная модификация УНТ хитозаном не влияет на количество БСА, входящего в состав адсорбционного комплекса (рис. 5). Однако модификация альбумином снижала электрокинетический потенциал комплекса даже при низких концентрациях альбумина. При увеличении концентрации белка до 2.5 г/л для УНТ, предварительно модифицированных хитозаном 210 кДа, электрокинетический потенциал изменялся от +32 до +3 мВ (рис. 6). Аналогичное изменение (от +24 до +7 мВ) было обнаружено и для УНТ, предварительно модифицированных хитозаном 50 кДа. Эффект оказался значительно больше наблюдавшегося для комплексов БСА-хитозан, которые образуются в растворе без участия УНТ [19]. Известно, что межмолекулярное взаимодействие между хитозаном и БСА обусловлено как

электростатическим взаимодействием, так и образованием водородных связей между аминокетонами хитозана и карбоксильными группами аминокислот в составе альбумина [20]. Необходимо также учитывать возможное изменение вторичной структуры БСА [21]. Было показано, что при взаимодействии альбумина с поверхностью УНТ доля α -спиралей белка снижается по сравнению с его нативной структурой [22]. Совокупность этих причин, видимо, и приводит к тому, что предварительно нанесенный хитозан не влияет на связывание альбумина с поверхностью УНТ, но получаемое покрытие способствует более сильному снижению электрокинетического потенциала комплекса.

Результаты по адсорбции хитозана на предварительно модифицированных белком УНТ представлены на рис. 7. Наблюдался линейный рост количества связываемого с УНТ хитозана с увеличением его концентрации в растворе, причем коэффициент в уравнении (1) оказался меньше примерно на 10 мл/мг для обеих хитозанов по сравнению с адсорбцией на немодифицированных УНТ (табл. 1). Однако формирование покрытия из хитозана сильно влияло на электрокинетический потенциал комплекса (рис 6). Обнаружено, что при адсорбции хитозана на такой поверхности происходила нейтрализация заряда при концентрации хитозанов 2 г/л. Увеличение концентрации в растворе хитозана с молекулярной массой 210 кДа до 4 г/л приводило к увеличению электрокинетического потенциала до 20 ± 1 мВ и эта величина далее практически не менялась при возрастании концентрации до 8 г/л. Для хитозана с молекулярной массой 50 кДа увеличение

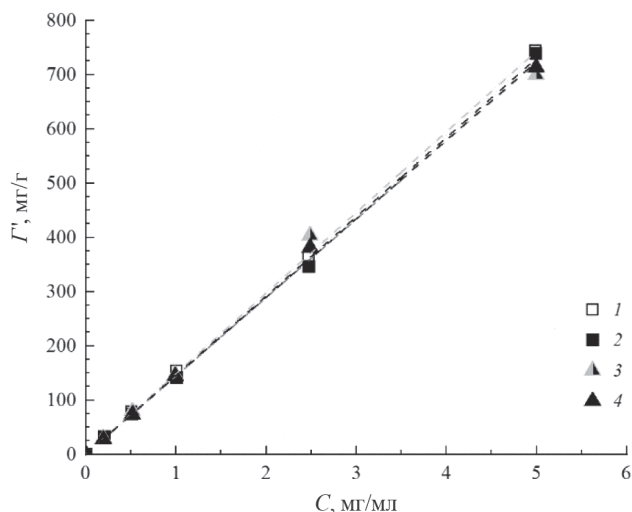


Рис. 5. Изотермы адсорбции БСА, рН 7 на УНТ: исходных (1, 2) и модифицированных хитозаном 210 кДа (3, 4); равновесная адсорбция (1, 3) и после отмывки водой (2, 4).

электрокинетического потенциала происходило медленнее с увеличением концентрации биополимера в растворе, но также достигало 20 ± 1 мВ при концентрации 8 г/л.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена адсорбционная модификация углеродных нанотрубок (УНТ) хитозаном и бычьим сывороточным альбумином (БСА), и определен состав образующихся комплексов. Установлено, что порядок последовательной модификации углеродных нанотрубок не влияет на состав комплекса, что может быть объяснено разными механизмами связывания биополимеров и отсутствием конкуренции за сайты связывания. Полученные комплексы обладают высокой седиментационной устойчивостью в водных средах. С увеличением концентрации модифицирующего белка до 2.5 мг/мл наблюдается снижение дзета-потенциала в комплексе УНТ-Хитозан. При увеличении концентрации модифицирующих хитозанов до 2 мг/мл наблюдается нейтрализация заряда в комплексе УНТ-БСА и обнаружен рост электрокинетического потенциала до 20 ± 1 мВ при повышении концентрации до 4 мг/мл и до 8 мг/мл для хитозана 210 кДа и 50 кДа соответственно. Рассмотрено влияние средней молекулярной массы и рН исходных растворов хитозана на формирование адсорбционных слоев прочно связанного с УНТ полимера. Согласно данным измерения краевого угла смачивания стеклов с нанесенным слоем модифицированных УНТ биополимерами БСА и хитозаном обнаружен рост гидрофильности таких покрытий.

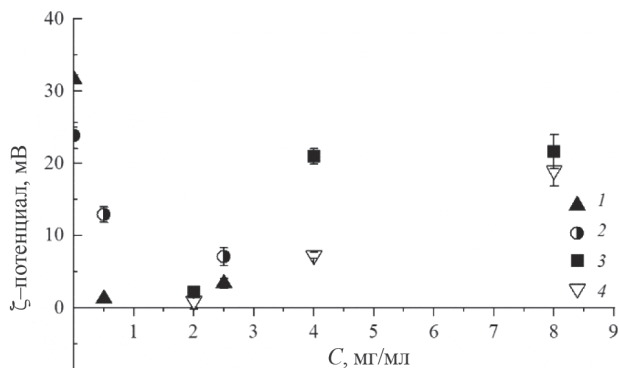


Рис. 6. Зависимости электрокинетического потенциала адсорбционных комплексов УНТ-полимер от концентрации раствора второго модификатора при проведении последовательной модификации двумя полимерами: хитозан 210 кДа–БСА (1), хитозан 50 кДа–БСА (2), БСА–хитозан 210 кДа (3), БСА–хитозан 50 кДа (4).

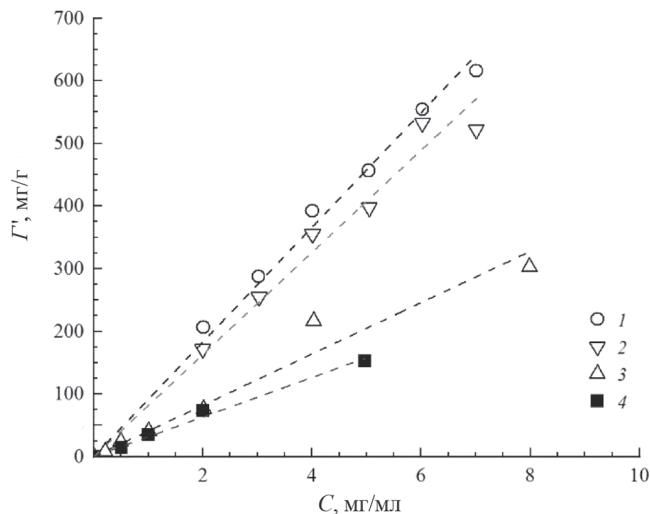


Рис. 7. Изотермы адсорбции хитозана 50 кДа, рН 1.6 (1, 2) и 210 кДа, рН 2 (3, 4) на УНТ: исходных (1, 3) и модифицированных БСА (2, 4) после отмывки водой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ruoff R.S., Qian D., Liu W.K. // *Comptes Rendus Phys.* 2003. V. 4. № 9. P. 993.
2. Mishra V., Heath R.J. // *Int. J. Mol. Sci.* 2021. V. 22. № 16. P. 8411.
3. Chen H., Yuan L., Song W. et al. // *Prog. Polym. Sci.* 2008. V. 33. № 11. P. 1059.
4. Kiradzhyska D.D., Mantcheva R.D. // *Folia Med. (Plovdiv)*. 2019. V. 61. № 1. P. 34.

5. Долгопятова Н.В., Новиков В.Ю., Кучина Ю.А. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2022. Т. 65. № 5. С. 77.
doi: 10.6060/ivkkt.20226505.6563
6. Nilsen-Nygaard J., Strand S. et al. // Polymers (Basel). 2015. V.7. № 3. P. 552.
doi:10.3390/polym7030552
7. Badun G.A., Chernysheva M.G., Ksenofontov A.L. // Radiochim. Acta. 2012. V. 100. № 6. P. 401.
8. Бадун Г.А., Чернышева М.Г. // Радиохимия. 2023. Т. 65. № 2. С. 158.
9. Czechowska-Biskup R. et al. // Prog. Chem. Appl. Chitin its Deriv. 2012. V. 2012. P. 5.
10. Gallyamov M.O., Chaschin I.S., Khokhlova M.A., et al. // Mater. Sci. Eng. C. 2014. V. 37. № 1. P. 127.
doi:10.1016/j.msec.2014.01.017
11. Chernysheva M.G., Badun G.A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2010. V.286. № 3. P. 835.
12. Zhang X., Meng L., Lu Q. // ACS Nano. 2009. V. 3. № 10. P. 3200.
doi:10.1021/nn9006362
13. Quemeneur F., Rinaudo M., Pépin-Donat B. // Biomacromolecules. 2008. V. 9. № 1. P. 396.
doi:10.1021/bm700943j
14. Hu H., Yu A., Kim E. et al. // J. Phys. Chem. B. 2005. V.109. № 23. P. 11520.
doi:10.1021/jp050781w
15. Хабашеску В.Н. // Успехи Химии. 2011. Т. 80. № 8. С. 739.
16. Aryaei A., Jayatissa A.H., Jayasuriya A.C. // J. Biomed. Mater. Res. Part A. 2014. V. 102. № 8. P. 2704.
doi:10.1002/jbm.a.34942
17. Gerasimenko A.Y., Ten G.N., Ryabkin D.I. et al. // Spectrochim. Acta – Part A Mol. Biomol. Spectrosc. Elsevier Ltd. 2020. V.227. P. 117682.
doi:10.1016/j.saa.2019.117682
18. Fologea D., Ledden B., David S. McNabb, et al. // Appl Phys Lett. 2007. V. 91. № 5. P. 053901.
doi: 10.1063/1.2767206
19. Li G., Huang J., Chen T. et al. // Carbohydr. Polym. Elsevier Ltd. 2017. V.176. P. 75.
doi: 10.1016/j.carbpol.2017.08.068
20. Rashad M.M., El-Kemary N.M., Amer S. et al. // Spectrochim. Acta – Part A Mol. Biomol. Spectrosc. Elsevier B.V. 2021. V.253. P. 119582.
doi:10.1016/j.saa.2021.119582
21. He N., Wang R., He Y. et al. // Sci. China Chem. 2012. V.55. № 9. P.1788.
doi: 10.1007/s11426-012-4604-z
22. Du P., Zhao J., Mashayekhi H. et al. // J. Phys. Chem. C. 2014. V.118. № 38. P. 22249–22257.
doi: 10.1021/jp5044943

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
“ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ”

УДК 543.552.054.1

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ
МЕТАЛЛОВ В ПОЧВЕ И ОВОЩНОЙ ПРОДУКЦИИ¹

© 2024 г. И. В. Егорова^{a, *}, Л. П. Панова^a, Н. А. Родионова^a, В. С. Клименко^a

^aБлаговещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия

*e-mail: bgpu.chim.egorova@mail.ru

Поступило в редакцию 20.12.2023 г.

После доработки 25.12.2023 г.

Принята к публикации 28.12.2023 г.

Вольтамперометрическим методом определено содержание тяжелых металлов в почве и овощах, выращенных в Амурской области в период 2020–2023 г.г. Содержание в почве цинка, кадмия, свинца, меди не превышает фоновые концентрации и ОДК. По величине валового накопления в овощной продукции тяжелые металлы располагаются в ряд: Cu > Pb > Zn > Cd.

Ключевые слова: овощная продукция, почва, тяжелые металлы, вольтамперометрический метод

DOI: 10.31857/S0044453724070056, **EDN:** PVXMWR

В настоящее время велика интенсивность антропогенного загрязнения тяжелыми металлами (ТМ) всех природных компонентов урбозкосистем, что существенно ухудшает экологическое состояние территорий. В почву ТМ попадают с гербицидами, минеральными удобрениями, стимуляторами роста растений и другими средствами химизации. Из почвы ТМ избирательно усваиваются растениями и затем попадают в пищу. Коэффициент биологического поглощения, определяющий способность биологических организмов поглощать и накапливать тяжелые металлы из окружающей среды, является важным индикатором экологического состояния и характеризует уровень загрязнения тяжелыми металлами.

Растительность оказывает активное воздействие на перераспределение ТМ в окружающей среде. Содержание в почве ТМ и сопряженная с этим транслокация их в растениях — сложный процесс, на который влияет ряд факторов: почвенно-климатические условия, свойства загрязняющих веществ, вид и возраст растений.

Для определения тяжелых металлов применяют различные физико-химические методы: атомно-адсорбционная спектрофотометрия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, ионная хроматография. Значительное внимание уделяется электрохимическим методам — инверсионной потенциометрии, адсорбционной, прямой инверсионной вольтамперометрии.

Инверсионная вольтамперометрия широко применяется для определения следов тяжелых металлов в продуктах питания, лекарственных растительных препаратах, организмах, объектах окружающей среды и обеспечивает высокую чувствительность, воспроизводимость результатов и низкий предел обнаружения [1–12]. Существенным преимуществом инверсионного вольтамперометрического метода по сравнению с другими методами определения следовых количеств металлов в растворах является относительная простота, доступность и сравнительная дешевизна вольтамперометрического анализатора.

Актуальной аналитической проблемой является определение качества продуктов питания и объектов окружающей среды, как фактора, от которого зависят жизнь и здоровье человека. К важным показателям качества относится содержание в пищевой продукции тяжелых металлов.

Цель данной работы: вольтамперометрическое определение содержания цинка, кадмия, свинца и меди в системе “почва — растение”.

Объектами исследования являются почвы земель сельхозугодий Белогорского района Амурской области и овощная продукция, выращенная на данных землях.

Отбор и анализ проб проводили в июне–сентябре 2020–2023 г. согласно ГОСТ 17.4.4.02–2017, ГОСТ 34668–2020, МУ 08-47/203, ГОСТ 33824–2016 [13–16]. Исследования осуществляли в аналитической лаборатории Благовещенского государственного педагогического университета вольтамперометрическим методом на приборе СТА-1.

¹ Доклад на конференции, посвященной 125-летию со дня рождения академика АН СССР П. А. Ребиндера (Москва, ИФХЭ РАН, 2–6 октября 2023 года)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка проб овощной продукции. Овощную продукцию предварительно высушивали в сушильном шкафу при температуре 100–105°C и мелко измельчали. Подготовку проб растительного материала проводили путем сочетания “мокрой” минерализации и “сухого” озоления [16]. В работе использовали водные растворы HNO_3 («о.с.ч.», 70%), H_2O_2 («ч.д.а.», 32%), HCl («о.с.ч.»).

Навеску пробы массой 1.0 г помещали в кварцевые стаканчики, добавляли 2.0 см³ концентрированной азотной кислоты, раствор упаривали при температуре 90–130°C до образования влажного осадка (~ 0.5 см³). Для более полного окисления органических веществ в конце мокрого озоления к пробе добавляли раствор пероксида водорода. Процедуру минерализации повторяли три раза, последний раз раствор упаривали досуха.

Стаканчики помещали в муфельную печь при температуре 450°C и выдерживали 30 мин. Обработку пробы азотной кислотой и пероксидом водорода с последующим прокаливанием повторяли до получения золы однородного цвета без черных угольных включений.

Перед анализом к полученной золе добавляли по 0.5 см³ концентрированной соляной кислоты, упаривали при температуре 120–140°C до влажных солей, охлаждали и приливали 10.0 см³ бидистиллированной воды.

Из полученного минерализата для инверсионно-вольтамперометрических измерений отбирали аликвоту объемом 1.0 см³.

Подготовка проб почвы проводили в соответствии с методикой [15].

Почвенные образцы отбирали из корнеобитаемого слоя (0–20 см) и высушивали в сушильном шкафу при 105°C. Воздушно-сухую пробу почвы, измельченную и пропущенную через сито ($\varnothing = 2$ мм), высыпали на ровную поверхность, перемешивали, распределяли слоем толщиной не более 1 см³ и отбирали пробу не менее, чем из пяти мест.

Почвенную вытяжку для определения валового содержания цинка, кадмия, свинца, меди готовили из навески пробы почвы массой 1.00 г в 15.0 см³ азотной кислоты ($C = 1$ моль/дм³). Пробу кипятили на медленном огне (30 мин), затем обрабатывали 5.0 см³ концентрированного пероксида водорода с последующим кипячением (10 мин). Полученную суспензию фильтровали, промывая осадок азотной кислотой.

Приготовление проб почвы для определения массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди проводили в комплексе пробоподготовки “Темос-Экспресс” (при открытой крышке). Минерализацию почвенной вытяжки до влажного

остатка проводили чередованием температур 130–135°C и 450°C аналогично пробоподготовке овощной продукции. Обработку пробы повторяли до получения золы белого цвета без черных угольных включений. К золе приливали по 0.5 см³ концентрированной соляной кислоты и упаривали (120–140°C), добавляли к влажным солям 10.0 см³ бидистиллированной воды. Из полученного минерализата для инверсионно-вольтамперометрических (ИВ) измерений отбирали аликвоту объемом 1.0 см³.

Метод ИВ-измерений основан на способности элементов, осажденных на индикаторном ртутно-пленочном электроде, электрохимически растворяться при определенном потенциале, характерном для каждого элемента. Регистрируемый максимальный анодный ток каждого элемента прямо пропорционально зависит от концентрации определяемого элемента. Процесс электроосаждения кадмия, свинца, меди и цинка из раствора подготовленной пробы на индикаторном ртутно-пленочном электроде проходит при потенциале электролиза, равном –1.4 В относительно хлорсеребряного электрода, в течение заданного времени электролиза. Процесс электрорастворения элементов с поверхности электрода и регистрация аналитических сигналов на вольтамперограмме проводится при линейно меняющемся потенциале от –1.20 до 0.15 В относительно хлорсеребряного электрода при заданной чувствительности прибора.

Потенциалы максимумов регистрируемых анодных пиков (аналитических сигналов) кадмия, свинца, меди и цинка на фоне муравьиной кислоты соответственно равны -0.6 ± 0.1 , -0.4 ± 0.1 , -0.1 ± 0.1 , -0.9 ± 0.1 В.

Массовые концентрации элементов в пробе определяются по методу добавок аттестованных смесей (АС) соответствующих элементов.

Подготовку электродов осуществляли в соответствии с ГОСТ 33824–2016.

Выполнение измерений массовых концентраций Zn, Cd, Pb и Cu во всех пробах проводили на вольтамперометрическом анализаторе СТА-1. Электрохимическая ячейка составлялась из хлорсеребряного электрода (электрод сравнения, заполненный раствором KCl с молярной концентрацией 1 моль/дм³) и рабочего амальгамного электрода. Для контроля чистоты используемых реактивов подготавливали “холостую пробу”, аналогично пробоподготовке анализируемого объекта, но не содержащий аналитическую пробу.

Выполнение измерений проводили в три этапа: отмывка электрохимической ячейки; проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту; измерение концентраций определяемых элементов в растворе предварительно подготовленной пробы. Проверку стаканчиков, фонового раствора

Таблица 1. Содержание тяжелых металлов в образцах почвы

Объект		Концентрация ТМ, мг/кг ($P = 0.95$)			
		Цинк	Кадмий	Свинец	Медь
Почва	2020	4.17 ± 0.81	1.4 ± 0.3	1.19 ± 0.23	0.48 ± 0.09
	2021	4.15 ± 0.81	1.1 ± 0.2	1.15 ± 0.23	0.45 ± 0.09
	2022	4.07 ± 0.81	0.9 ± 0.2	1.06 ± 0.21	0.37 ± 0.07
	2023	4.27 ± 0.84	1.6 ± 0.3	1.28 ± 0.26	0.40 ± 0.08
ОДК [18]		220	2.0	130	132

Таблица 2. Содержание тяжелых металлов в овощах

Объект		Концентрация ТМ, мг/кг ($P = 0.95$)			
		Цинк	Кадмий	Свинец	Медь
Лук батун “Нежность”	2020	1.0 ± 0.2	0.031 ± 0.006	0.45 ± 0.09	1.6 ± 0.3
	2021	1.6 ± 0.3	0.035 ± 0.007	0.35 ± 0.07	1.9 ± 0.4
	2022	1.4 ± 0.2	0.031 ± 0.006	0.31 ± 0.06	1.7 ± 0.3
	2023	1.0 ± 0.2	0.027 ± 0.005	0.37 ± 0.07	1.5 ± 0.3
Морковь “Лосиноостровская”	2020	0.62 ± 0.12	0.028 ± 0.006	0.38 ± 0.08	1.23 ± 0.25
	2021	0.82 ± 0.17	0.032 ± 0.006	0.38 ± 0.08	1.38 ± 0.28
	2022	0.86 ± 0.18	0.032 ± 0.004	0.38 ± 0.08	1.31 ± 0.26
	2023	0.64 ± 0.12	0.025 ± 0.004	0.38 ± 0.08	1.19 ± 0.24
Свекла “Египетская плоская”	2020	0.61 ± 0.12	0.028 ± 0.006	0.25 ± 0.05	1.1 ± 0.2
	2021	0.71 ± 0.14	0.038 ± 0.007	0.35 ± 0.07	1.7 ± 0.3
	2022	0.86 ± 0.17	0.028 ± 0.005	0.31 ± 0.06	1.6 ± 0.3
	2023	0.65 ± 0.13	0.024 ± 0.004	0.21 ± 0.05	1.2 ± 0.2
Картофель “Адретта”	2020	0.57 ± 0.11	0.015 ± 0.004	0.43 ± 0.08	2.3 ± 0.4
	2021	0.77 ± 0.15	0.015 ± 0.004	0.53 ± 0.11	2.7 ± 0.5
	2022	0.67 ± 0.13	0.015 ± 0.004	0.47 ± 0.09	2.5 ± 0.5
	2023	0.55 ± 0.11	0.015 ± 0.004	0.41 ± 0.08	2.1 ± 0.4
Томаты “Новичок”	2020	0.25 ± 0.05	0.034 ± 0.006	0.073 ± 0.015	1.9 ± 0.3
	2021	0.35 ± 0.07	0.037 ± 0.007	0.088 ± 0.017	2.1 ± 0.4
	2022	0.32 ± 0.06	0.031 ± 0.006	0.081 ± 0.016	1.9 ± 0.3
	2023	0.21 ± 0.05	0.023 ± 0.004	0.067 ± 0.013	1.7 ± 0.3
ПДК		10.0	0.03	0.5	5.0

и электродов на чистоту выполняли в соответствии с руководством пользователя прибора СТА-1.

Получение вольтамперограмм и обработка результатов измерений выполнялась в программе «СТА», согласно стандартной методике, загруженной из программы. Каждую вольтамперограмму регистрировали пять раз при одних и тех же режимах работы прибора. В ячейки приливали объем добавок аттестованных смесей ионов меди, кадмия, свинца

и цинка в соответствии с таблицей рекомендуемых добавок АС. Регистрируемый аналитический сигнал определяемого элемента после введения добавки АС элемента увеличивался в 1.5–3 раза.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вольтамперометрия — наиболее универсальный, высокочувствительный и экспрессный метод

Таблица 3. Значение среднего коэффициента биологического поглощения

Объект	КБП			
	Цинк	Кадмий	Свинец	Медь
Лук батун “Нежность”	0.21	0.02	0.38	3.3
Морковь “Лосиноостровская”	0.15	0.02	0.32	2.6
Свекла “Египетская плоская”	0.15	0.02	0.21	2.3
Картофель “Адретта”	0.14	0.01	0.36	4.8
Томаты “Новичок”	0.06	0.02	0.06	4.0

определения веществ различной природы, пригодный для анализа биохимических, геохимических, фармацевтических и других объектов. Применение вольтамперометрических методов анализа позволяет определять концентрации веществ порядка 10^{-10} – 10^{-8} моль/дм³ [17].

Одним из основных химических показателей загрязнения является валовое содержание ТМ в почве. Степень загрязнения определяют путем сравнения с фоновым, эталонным содержанием, ПДК или ОДК.

Согласно данным ИВ-измерений (табл. 1) содержание ТМ в почве не превышает фоновые концентрации и ОДК, однако концентрация кадмия близка к предельному значению [18, 19].

За период 2020–2023 г.г. установлено, что в образцах лука батун “Нежность”, моркови “Лосиноостровская”, свекле “Египетская плоская”, томатах “Новичок” содержание кадмия (0.027 ± 0.005 – 0.037 ± 0.007 мг/кг) превышает ПДК. Высокое содержание свинца наблюдается в исследуемых образцах картофеля (0.45 ± 0.09 мг/кг) и лука (0.43 ± 0.08 – 0.53 ± 0.11 мг/кг) (табл. 2). По величине валового накопления в овощной продукции ТМ располагаются в следующий убывающий ряд: $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd}$.

Интенсивность вовлечения химических элементов из почвы в растения оценивается коэффициентом биологического поглощения (КБП), рассчитываемого по отношению содержания тяжелого металла в золе растения к содержанию тяжелого металла в почве, на которой произрастает данное растение.

Рассчитанные значения КБП (0.011–0.38) цинка, кадмия и свинца свидетельствуют о том, что овощная продукция не накапливает цинк, кадмий и свинец. В табл. 3 приведены средние КБП за 2020–2023 г.г. Содержание меди в почве не превышает ОДК, однако высокое значение КБП подтверждает ее активное поглощение и накопление, что связано с ролью меди как микроэлемента, необходимого для жизнедеятельности растений.

Таким образом, содержание тяжелых металлов в почве не превышает фоновые концентрации

и ОДК. Содержание кадмия превышено и близко к ПДК во всех образцах овощной продукции, кроме картофеля. Высокое содержание свинца установлено в образцах лука батун “Нежность” и картофеля “Адретта”. Овощная продукция не накапливает цинк, кадмий и свинец. Значение КБП свидетельствует об активном поглощении и накоплении растениями меди.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chernikova N., Fedorenko A., Beschepnikov V. et al. // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. V. 862. № 012050. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/862/1/012050>
2. Shute T., Macfie S.M. // Sci. of the Total Environment. 2006. V. 371(1–3). P. 63. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.07.034>
3. Zhu Y., Yu H., Wang J. et al. // J. Agric. Food Chem. 2007. V. 55(3). P. 1045. <https://doi.org/10.1021/jf062971p>
4. Prommi T., Payakka A. // Pol. J. Environ. Stud. 2018. Vol. 27. № 5. P. 2237. <https://doi.org/10.15244/pjoes/78627>
5. Staden J.F., Matoetoe M.C. // Anal. Chim. Acta. 2000. V. 411(1–2). P. 201. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)00785-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)00785-6)
6. Palisoc S.T., Estioko L.C.D., Natividad M.T. // Mater. Res. Express. 2018. V. 5(8). № 085035. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aad43a>
7. Атанасян Т.К., Муравьева С.А., Стрючкова А.В. и др. // Социально-экологические технологии. 2019. Т. 9. № 4. P. 502. <https://doi.org/10.31862/2500-2961-2019-9-4-502-515>
8. Лейтес Е.А., Меренкова М.Е. // От химии к технологии шаг за шагом. 2023. Т. 4. Вып. 2. С. 35–43.
9. Sawan S., Maalouf R.; Errachid A. et al. // Trends Anal. Chem. 2020. V. 131. № 116014. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116014>
10. Rajendrachari S., Kenchappa Somashekharappa K., Peramenahalli Chikkegouda S. et al. Frontiers in Voltammetry. IntechOpen., 2023. P. 112. <https://doi.org/10.5772/intechopen.102271>

11. *Melucci D., Locatelli M., Locatelli C.* // Food Chem. Toxicol. 2013. V. 62. P. 901.
<https://doi.org/10.1016/j.fct.2013.10.029>
12. *Tesfaye E., Singh Chandravanshi B., Negash N. et al.* // RSC Adv. 2022. V. 12. P. 35367.
<https://doi.org/10.1039/D2RA06941E>
13. ГОСТ 17.4.4.02–2017. Межгосударственный стандарт. Почвы: методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа; введен 2019–01–01. М.: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации; М.: Стандартинформ, 2017. – 12 с.
14. ГОСТ 34668–2020. Продукция пищевая. Методы отбора и подготовка образцов (проб) для определения показателей безопасности; введен 2020–01–07. М.: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации; М.: Стандартинформ, 2016. – 37 с.
15. МУ 08-47/203 Почва. Методика выполнения измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, никеля, кобальта, железа, мышьяка, селена и ртути методом инверсионной вольтамперометрии. Томск: Томский политехнический университет, 2009.
16. ГОСТ 33824–2016. Государственный стандарт РФ. Продукты пищевые и продовольственное сырье: инверсионно-вольтамперометрические методы определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди, цинка); введен 2017–06–01. М.: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации; М.: Стандартинформ, 2016. – 26 с.
17. Основы аналитической химии. В 2 т. Т. 2: Учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / [Н.В. Алов и др.]; под ред. Ю.А. Золотова. – 5-е изд., стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2012. – 416 с.
18. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве: Гигиенические нормативы. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. 10 с.
19. *Бородин Н.А.* // Междунар. журн. гуманитарных и естественных наук. 2022. Биологические науки. Т. 1–1 (64). С. 6.

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
“ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ”

УДК: 544-971,544-1,544-7

СВОЙСТВА КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ, СИНТЕЗИРОВАННОГО ИЗ
РАСТВОРА ЖЕЛЧИ В ПРИСУТСТВИИ АМИНОКИСЛОТ¹

© 2024 г. О. А. Голованова

Омский государственный университет имени Ф. М. Достоевского, Омск, Россия

e-mail: golovanova2000@mail.ru

Поступила в редакцию 11.10. 2023 г.

После доработки 28.12.2023 г.

Принята к публикации 29.12.2023 г.

Данное исследование направлено на поиск зависимостей между составом и свойствами CaCO_3 в желчи и концентрациями аминокислот в ней. В работе синтезировано 22 образца карбоната кальция в желчи при варьировании концентраций аминокислот Гистидин (His), Метионин (Met), Аргинин (Arg) и Триптофан (Trp). Термодинамическим моделированием установлено, что введение аминокислот приводит к повышению стабильности желчи за счет снижения мольной доли свободных ионов Ca^{2+} . Установлено содержание CaCO_3 в составе твердой фазы синтезированных образцов, при этом максимальный выход по CaCO_3 имеют образцы, полученные с Arg, минимальный выход – с Met. Результаты рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-фурье-спектроскопии показали, что основа всех полученных порошков представлена ватеритом. Для аминокислот Met и Arg доказан их стабилизирующий эффект по отношению к метастабильному арагониту. Оптическая микроскопия доказала присутствие сферолитов ватерита во всех полученных порошках. Методом фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС) установлено, что микрочастицы карбоната кальция радиусом менее 10 мкм представлены тремя фракциями. Все исследованные аминокислоты имеют потенциальную возможность использования их в качестве медицинских препаратов для лечения и профилактики микрохолелитиаза.

Ключевые слова: карбонат кальция, желчные камни, термодинамика, комплексообразование, желчь, аминокислоты, радиус, ватерит

DOI: 10.31857/S0044453724070064, **EDN:** PVRYUM

В настоящее время образование желчных камней (холелитов), приводящее к желчнокаменной болезни (ЖКБ) представляет собой общемировую проблему, ей страдает порядка 15% населения планеты, а единственным наиболее эффективным и практикуемым методом лечения является оперативное вмешательство [1–5]. При этом истинные причины желчнокаменной болезни до сих пор остаются неустановленными, несмотря на уже известные факторы риска развития данного заболевания [4, 5]. Поиск решения данной проблемы проводится на стыке физической химии, бионеорганической, коллоидной и биохимии, а найденные ответы в перспективе помогут разработать новые неинвазивные методы профилактики и лечения холелитиаза.

Важно отметить, что в состав х желчных камней входят органические и неорганические соли кальция, которые заслуживают особого внимания

в рассмотрении вопроса физико-химических причин возникновения ЖКБ [6–8]. Особое значение в процессе формирования желчных камней имеет процесс образования микрокристаллов карбоната кальция, свойства которых (фазовый состав, морфология, размер частиц) тесно связаны с кристаллизацией холестерина из желчи и, как следствие, с ростом холелитов. Соли кальция тесно связаны с процессами нуклеации, кристаллизации и агрегации холестерина в желчи, что является главным фактором в определении механизма образования желчных камней, по мнению ряда авторов [9–11].

Становится ясным то, что в отсутствие неорганических солей кальция (в частности, карбоната кальция как преобладающей неорганической фазы в составе желчных камней), самопроизвольная нуклеация холестерина невозможна физиологически, поэтому нуклеация холестерина происходит в результате гетерогенной кристаллизации с участием карбоната и билирубината кальция [4,12,13]. При этом важную роль играет состав желчи и концентрация ее компонентов [5].

¹ Доклад на конференции, посвященной 125-летию со дня рождения академика АН СССР П. А. Ребиндера (Москва, ИФХЭ РАН, 2–6 октября 2023 года)

В настоящее время изучено протекание холелитиаза от стадии уже образовавшихся микрохолелитов (последняя стадия микрохолелитиаза) до стадии крупных холелитов, растущих в процессе развития ЖКБ [5, 8]. При этом основным неорганическим компонентом микролитов (как и желчных камней, впоследствии) является карбонат кальция [5,12]. Изучение особенностей его кристаллизации, определение зависимости размеров образующихся микрочастиц CaCO_3 от концентрации и природы компонентов желчи может выявить условия и факторы, способствующие возникновению микрохолелитиаза и желчнокаменной болезни в целом.

Полный механизм, физико-химические и биохимические причины формирования желчных камней до сих пор до конца не установлены, однако существуют теории, описывающие этапы образования холелитов, описанные на основе информации об их составе и структуре.

В данной работе внимание будет уделено аминокислотам в составе желчи, которые присутствуют в ней в свободном виде, как и во многих других биологических жидкостях человека, причем концентрация данных органических веществ может варьироваться как естественным, так и искусственным образом [14–16]. Известно, что аминокислоты могут оказывать влияние на состав и свойства карбоната кальция при осаждении его из водных растворов, а также ингибировать его кристаллизацию. Характер влияния аминокислот на образование CaCO_3 позволит определить потенциальную возможность использования данных соединений в качестве медицинских препаратов для профилактики и лечения холелитиаза на ранних стадиях.

Известно, что карбонату кальция свойственен полиморфизм. Данное соединение характеризуется наличием шести различных полиморфных модификаций: кристаллические — кальцит (стабилен), арагонит и ватерит (метастабильны); гидраты — моногидрокальцит и икаит (гексагидрат); а также аморфный кальцит (моногидрат) [17]. Все эти модификации отличаются не только особенностями своего строения (кристаллохимическими параметрами), но и растворимостью в воде.

Особого внимания заслуживает тот факт, что в неорганической составляющей желчных камней преобладающей фазой является именно метастабильная модификация карбоната кальция — ватерит, а арагонит и кальцит содержатся в холелитах в примесных количествах, что непосредственно связано с условиями протекания процесса кристаллизации CaCO_3 [4,13,17–19]. Такая особенность фазового состава CaCO_3 , образованного в организме человека в естественных условиях, представляет интерес, так как может помочь открыть истинные механизмы и причины зарождения желчных

камней и разработать новые неинвазивные способы лечения и профилактики ЖКБ.

Целью работы является термодинамическое и экспериментальное моделирование влияния аминокислот гистидина (His), аргинина (Arg), метионина (Met) и триптофана (Trp) при варьировании их концентраций на состав и свойства карбоната кальция, осаждаемого из желчи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы

Концентрации свободных аминокислот (АК) в желчи человека зависят от их концентраций в плазме крови и, как правило, имеют схожие значения. Таким образом, в качестве концентраций АК в пузырной желчи человека в работе будут использованы концентрации из [18].

В работе для изучения стабилизирующей активности АК по отношению к образованию ватерита выбирались концентрации АК в диапазоне от 10 до 50 ммоль/л, что на 1–2 порядка больше концентраций АК в плазме крови человека (табл. 1). При этом отношения концентраций АК к Ca^{2+} , вводимых в реакционную смесь, составляли 2:1, 1:1 и 1:10.

Для повышения точности и воспроизводимости результатов экспериментального моделирования, в работе при синтезе CaCO_3 решено использовать модельные концентрации ионов Ca^{2+} и HCO_3^- и аминокислот, в 10 раз превышающие средние концентрации этих же веществ в желчи человека. Такое пропорциональное увеличение сохраняет соотношения между концентрациями исследуемых веществ, не превышая при этом суммарную ионную силу (включая ионы Na^+ и Cl^-) раствора желчи, содержащего в норме и другие ионы, и позволяет проводить синтезы CaCO_3 в малых объемах.

Как уже было указано ранее, в исследовании будут рассмотрены 4 аминокислоты (табл. 1), которые представляют интерес с точки зрения их влияния на кристаллизацию и фазообразование CaCO_3 , основная информация об этих АК представлена в табл. 1.

Для синтеза карбоната кальция использовали гидрокарбонат натрия и дигидрат хлорида кальция, данные об их концентрациях в соответствии с пересчетом на модельные условия представлены в табл. 2.

Непосредственно перед проведением синтеза готовился модельный раствор желчи (желчь КРС сухая, очищенная, ТУ 10.02.01.112-89, ОМСКРЕ-АКТИВ).

Синтез образцов CaCO_3 осуществляется в соответствии с уравнениями:

Таблица 1. Аминокислоты, исследуемые в работе [18]

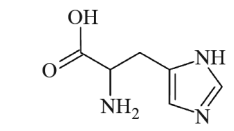
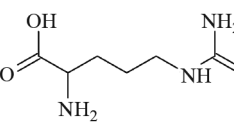
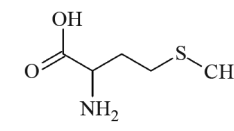
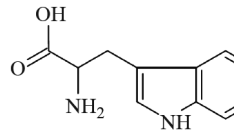
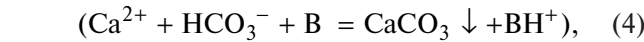
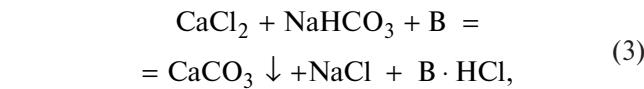
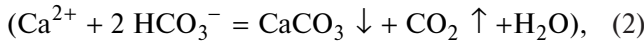
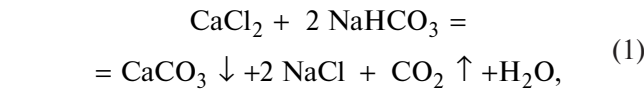
Название, сокращение	Структурная формула	<i>M</i> , г/моль	<i>C</i> _{средняя} , мкмоль/л	<i>C</i> _{модельная} , ммоль/л
Гистидин, His (H)		155.16	123	1.23
Аргинин, Arg (R)		174.20	132	1.32
Метионин, Met (M)		149.21	27	0.27
Триптофан, Trp (W)		204.23	60	0.60

Таблица 2. Характеристика реагентов

Реагент (формула)	Вводимый ион	<i>M</i> , г/моль	<i>C</i> _{средняя} (иона), ммоль/л	<i>C</i> _{модельная} (иона), ммоль/л
NaHCO ₃	HCO ₃ [–]	84.01	10	0.10
CaCl ₂ ·2H ₂ O	Ca ²⁺	147.01	12	0.12



(где В – органическое основание в составе желчи; например, желчная соль или лецитин), причем выход осадков указывает на то, что преимущественно протекает процесс по уравнениям (3),(4), а уравнения (1),(2) описывают побочный процесс.

Полученный раствор помещается в шкаф-термостат БИОТРОН-4 и выдерживается в нем 7 суток при температуре 310±1 К. После выдержки раствор фильтровали, осадок на фильтре промывали и высушивали 24 ч в шкафу-термостате БИОТРОН-4

при 310±1 К, затем 24 ч в эксикаторе при комнатной температуре до постоянной массы.

Методы анализа

Рентгенофазовый анализ (РФА). РФА полученных образцов проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (Россия), излучении CuKα. Первичная обработка спектров производилась в программе DifWin 1 (Россия). Качественный и количественный анализ фазового состава образцов осуществлялся в программе Match! 3 (Crystal Impact, Германия) на основе открытой кристаллографической базы данных (COD, 2020). Для интерпретации получаемых данных также использовалась литература [19].

ИК-фурье-спектроскопия (ИКФС). ИКФС порошков проводилась на спектрофотометре ФСМ-2202 (Инфраспек, Россия). Для исследования образец в виде порошка массой 0.5 мг смешивали с 50 мг KBr и прессовали в таблетку диаметром 3 мм, анализ проводился при комнатной температуре. Разрешение получаемых спектров – 4 см^{–1},

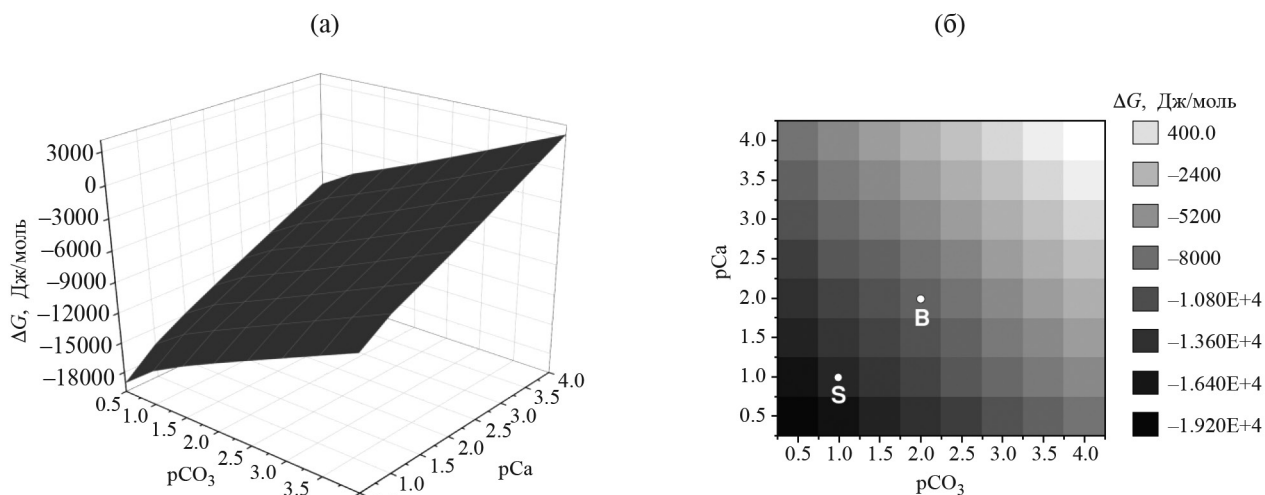


Рис. 1. Зависимости $\Delta G = f(pCa, pCO_2)$, представленные в а) объеме, б) проекции.

общее число сканирований — 32, область сканирования — от 400 до 4000 см^{-1} . Обработка ИК-спектров осуществлялась на основе литературных источников ИК-спектров неорганических соединений [20].

Оптическая микроскопия. Оптическая микроскопия синтезированных образцов проводилась с помощью микроскопа XSZ-107 (Армед, Россия) и оборудования TourCam (TourTek, Китай) с фотоматрицей 3,1 Мп. Микрофотографии получали с помощью программы TourView (TourTek, Китай). Данным методом исследовали морфология полученных частиц.

Фотонная корреляционная спектроскопия (ФКС). Определение гидродинамического радиуса частиц синтезированных порошков проводили методом ФКС на анализаторе размера частиц Photocor Compact (Фотокор, Россия) с применением оригинального пакета программ: Photocor-FC и DynaLS [21, 22].

Комплексонометрическое титрование. Определение содержания CaCO_3 в синтезированных образцах проводили методом КТ. Методика анализа разработана на основе ГОСТ 21138.5–78 [23] и ГОСТ 23268.5–78 [24] и адаптирована под исследуемый объект.

Термодинамическое моделирование. Теоретическая модель процесса формирования твердой фазы в системе $\text{Ca}^{2+} - \text{CO}_3^{2-}$ в желчи человека представляет собой гипотетический раствор, имитирующий содержание неорганических веществ, ионную силу, pH и температуру желчи взрослого среднестатистического человека [4, 18, 25, 26], учитывая средние значения данных показателей. Влияние органических макрокомпонентов желчи на кристаллизацию не учитывается.

Термодинамическое моделирование процесса кристаллизации карбоната кальция проводится с целью определения устойчивости раствора желчи как коллоидной системы, способной к зарождению новой фазы при изменении условий, полный алгоритм аналогичных расчетов приведен в [27].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты термодинамического моделирования

По рассчитанным значениям условных произведений растворимости для CaCO_3 была построена трехмерная зависимость $\Delta G = f(pCa, pCO_2)$ процесса кристаллизации без учета влияния комплексобразования с аминокислотами. На рис. 1а данная зависимость показана в объеме, на рис. 1б — в проекции (вид сверху). На рис. 1б отмечено две точки: точка В описывает нормальное состояние желчи; точка S — состояние системы, создаваемое при синтезах образцов CaCO_3 в работе.

Из построенных диаграмм видно, что обе рассматриваемые точки лежат в области $\Delta G < 0$, что свидетельствует о склонности системы $\text{Ca}^{2+} - \text{CO}_3^{2-}$ к образованию твердой фазы CaCO_3 в модельном растворе желчи человека, как в условиях синтеза, так и в норме. Рассчитанные значения ΔG (в норме) = -8.57 кДж/моль, ΔG (в синтезе) = -14.4 кДж/моль отличаются незначительно, но при этом в норме в желчи не происходит образования осадка, а в условиях синтеза образуется твердая фаза со средним выходом порядка 70%. В данном случае можно сделать вывод о том, что в реальных условиях в желчи наблюдается один из двух путей реализации устойчивого состояния: или какие-то из органических макрокомпонентов желчи (к примеру, лецитин) непосредственно

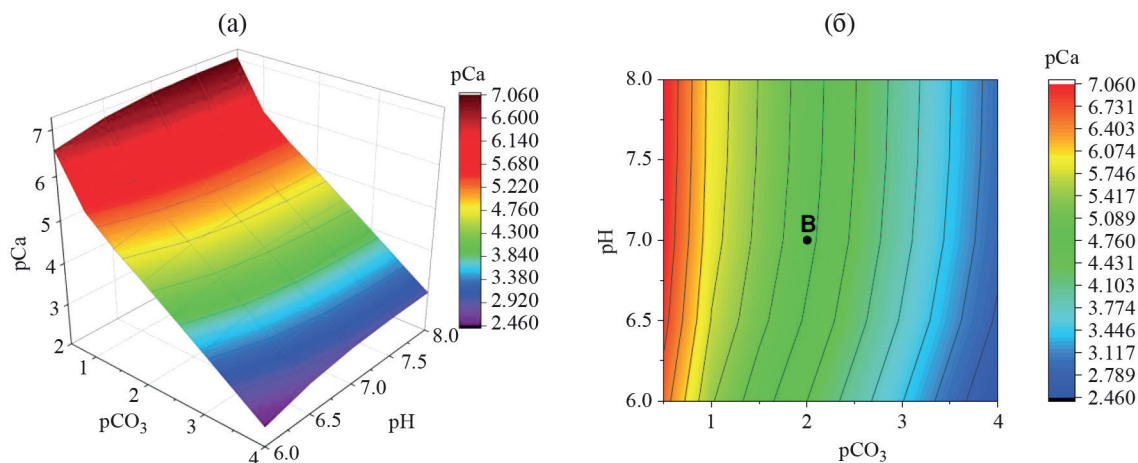


Рис. 2. Поле устойчивости ватерита без учета комплексообразования, представленное в а) объеме; б) проекции.

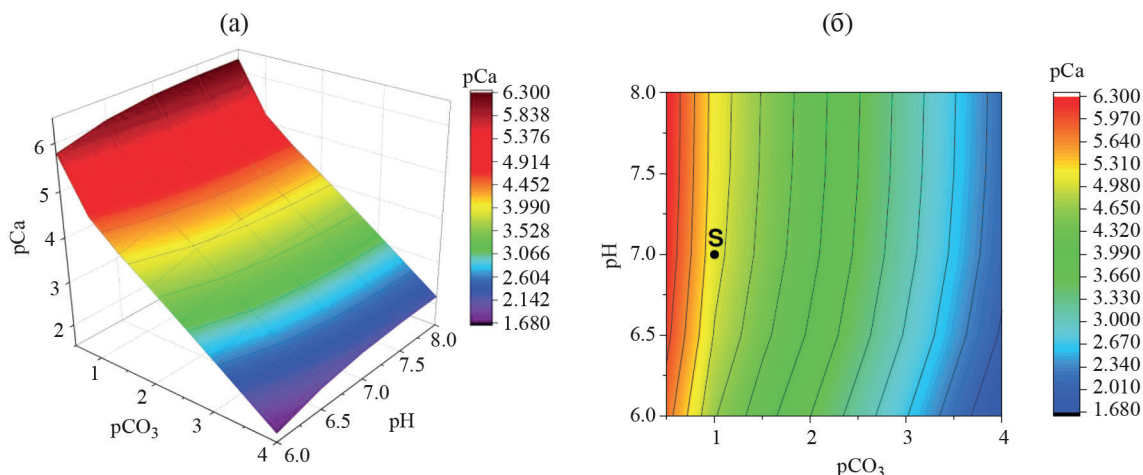


Рис. 3. Поле устойчивости ватерита с учетом комплексообразования с His, представленное в а) объеме; б) проекции.

ингибируют формирование CaCO_3 , повышая величину ΔG (в норме), или же величина изменения энергии Гиббса возрастает опосредованно, за счет связывания части осадкообразующих ионов в мицеллы и везикулы. Для более полного понимания данного явления были построены поля устойчивости CaCO_3 .

Поле устойчивости CaCO_3 — это трехмерная диаграмма (поверхность) функции $p\text{Ca} = f(p\text{CO}_3, \text{pH})$ при $SI = 0$. Выше данной поверхности на графике система существует в виде идеального раствора, твердая фаза не образуется ($SI < 0$, $\Delta G > 0$). Ниже данной поверхности фигуративные точки системы описывают двухфазное состояние, образуется осадок ($SI > 0$, $\Delta G < 0$). На рис. 2а, б изображено поле устойчивости карбоната кальция (ватерита) для модельного раствора желчи без учета комплексообразования.

Точка В, изображенная на рис. 2б, описывает состояние желчи в норме и лежит ниже поля устойчивости. Рассчитанное значение SI (в норме) = 1.48 для $p\text{Ca} = 1.9$ и $p\text{CO}_3 = 2.0$ при $\text{pH} = 7$ соответственно (с учетом условного произведения растворимости $K_{\text{sp},310}^0 = 1.29 \times 10^{-7}$). Таким образом, желчь в норме пересыщена осадкообразующими ионами ($SI > 0$) и склонна к образованию новой фазы ($\Delta G < 0$). Ее устойчивость обуславливается тем, что в реальности желчь существует в виде дисперсной системы, где лецитин и желчные кислоты способны связывать часть ионов Ca^{2+} в мицеллы и везикулы [4], поэтому в норме образования осадка не наблюдается, несмотря на $SI > 0$ и $\Delta G < 0$.

На рис. 3а, б изображено поле устойчивости карбоната кальция (ватерита) для модельного раствора желчи с учетом комплексообразования с гистидином при его концентрации, равной $10C_{\text{мод}}$.

Сравнивая данное поле устойчивости с тем, которое представлено на рис. 1 и 2 для случая отсутствия комплексообразования, видно, что поле сдвинуто вниз по оси pCa примерно на единицу (в пересчете на концентрацию смещение на порядок). Это доказывает, что процесс комплексообразования увеличивает область с $SI < 0$ на диаграмме, таким образом, введение аминокислоты в достаточной концентрации приводит к повышению стабильности рассматриваемой системы. При этом качественных изменений в вид поля устойчивости образование комплексного соединения не вносит.

Фигуративная точка S на рис. 3б описывает состояние системы в условиях синтеза образца H5 карбоната кальция. Данная точка расположена ниже поля устойчивости, и при $pCa = 0.9$, $pCO_3 = 1.0$, $pH = 7$, $K_{sp,310}^{cond} = 8.31 \times 10^{-7}$ значение индекса пересыщения SI (в синтезе) = 2.10 ($SI > 0$, $\Delta G < 0$). Несмотря на влияние на процесс образования комплексного соединения ионов кальция с гистицином, индекс пересыщения имеет достаточно высокое значение и показывает теоретическую возможность образования твердой фазы в рассматриваемой системе, хоть и с меньшим выходом, чем в отсутствие данной аминокислоты. Однако следует отметить, что в синтезах с более низкими концентрациями гистицина закомплексованность ионов кальция будет снижаться, и мольная доля свободных ионов Ca^{2+} будет возрастать, что в теории должно привести к увеличению выхода данных образцов.

Результаты экспериментального моделирования

Ранее нами был осуществлен синтез карбоната кальция из содержащих желчь растворов [28]. Выявлено, что образцы, синтезированные в отсутствие желчи и при ее концентрации в растворе 1 мас. %, состоят из кальцита. Увеличение концентрации желчи в исходном растворе синтеза от 5 до 100 мас.% способствует кристаллизации ватерита. При исследовании влияния желчи на массу твердой фазы установлено, что масса осадка возрастает пропорционально росту концентрации желчи в исходном растворе.

Выход образцов $CaCO_3$, синтезированных в данном исследовании, усреднен и представлен в табл. 3. Видно, что в синтезе с $10C(His)_{mod}$ выход карбоната кальция меньше, чем в синтезе без аминокислот ($0C_{mod}$). Стоит отметить, что наблюдается снижение величины выхода продукта с увеличением концентраций His и Met, что коррелирует с результатами термодинамического моделирования. Однако следует учитывать тот факт, что выход $CaCO_3$ в синтезах с аргинином и триптофаном увеличивается с ростом концентрации данных аминокислот.

Таблица 3. Выход образцов $CaCO_3$, полученных в работе

C(AK)	Выход образцов $CaCO_3$, %			
	His	Met	Arg	Trp
$0C_{mod}$	72.6			
$0.5C_{mod}$	77.0	67.4	68.7	75.5
$1C_{mod}$	75.8	69.2	75.6	67.5
$2C_{mod}$	70.1	67.9	87.7	85.8
$10C_{mod}$	61.4	64.7	93.8	93.7

Для более полного и корректного объяснения зависимостей выхода твердой фазы в синтезах от различных факторов необходимо определить содержание $CaCO_3$ в составе полученных порошков, это установлено с помощью комплексонометрического титрования. В среднем примерно половина от всего осадка в полученных образцах представлена органической составляющей. Содержание карбоната кальция варьируется. В синтезах с His и Arg наблюдается рост содержания $CaCO_3$ в твердой фазе при увеличении концентрации этих аминокислот в желчи. Это может быть связано с тем, что данные аминокислоты имеют основной характер. Аминокислоты Met и Trp не имеют каких-либо сходств в своем строении и кислотно-основных свойствах, однако проявляют схожий эффект по отношению к карбонату кальция: содержание последнего в образцах уменьшается при увеличении концентрации аминокислот, то есть данные аминокислоты проявляют ингибирующее действие на кристаллизацию $CaCO_3$.

Для синтезов с Met и Arg зависимости на рис. 4а, б соответственно имеют экспоненциальный вид, что видно из коэффициентов корреляции при наложении такой зависимости на имеющиеся точки (рис. 4в, г).

Можно заметить, что в отличие от среднего общего выхода (порядка 70%) средний выход образцов в пересчете на карбонат кальция составляет всего порядка 30%. При этом в синтезе с Met наблюдается небольшое уменьшение, а в синтезе с Arg — небольшое увеличение выхода чистого $CaCO_3$ с ростом концентрации данных аминокислот в желчи. Можно отметить общее индуцирующее действие Arg и ингибирующее действие Met на процесс образования осадка в желчи.

Таким образом, достоверного прямого комплексообразования между вводимыми аминокислотами и ионами кальция, описанного термодинамическим моделированием, в реальности не наблюдается. Влияние аминокислот на выход продукта носит опосредованный характер и связано, вероятно, с органическими макрокомпонентами

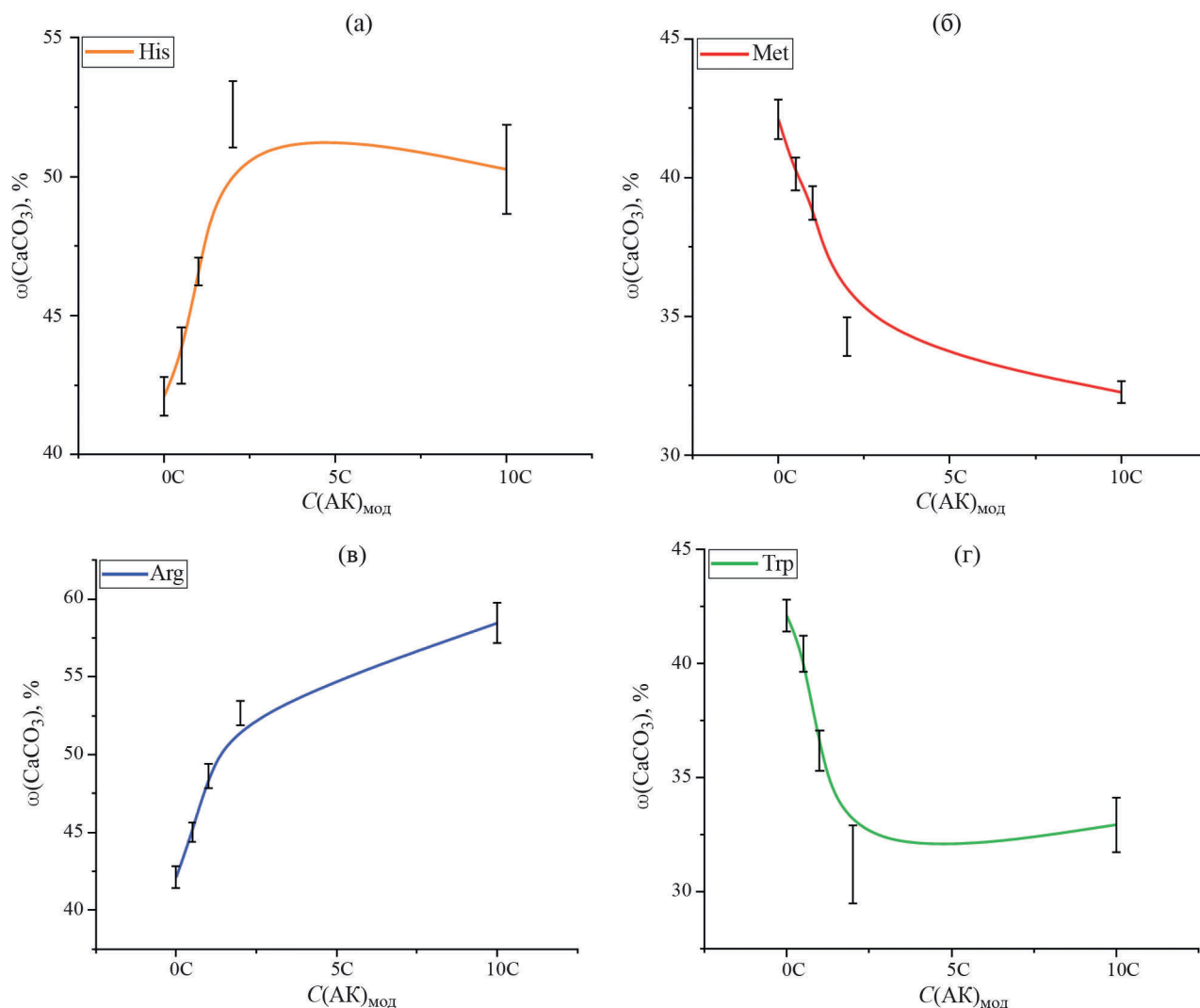


Рис. 4. Зависимость содержания CaCO_3 в синтезированных образцах от концентрации АК в желчи: а) His, б) Met, в) Arg, г) Trp.

желчи. Это объяснимо тем, что вводимые концентрации аминокислот в синтезах малы относительно концентраций макрокомпонентов желчи, способных к связыванию данных аминокислот в мицеллы и везикулы (лецитин, билирубин, желчные кислоты).

Исследование образцов методом РФА показало присутствие ватерита в качестве основной фазы в составе всех образцов, пики при углах 2θ : 24.9, 27.0, 32.7, 44.5, 50.0 $^\circ$ являются наиболее интенсивными и визуально различимы. Арагонит (2θ : 26.3, 27.3, 38.5, 33.2, 36.2, 43.0, 46.0 $^\circ$ и др.) и кальцит (2θ : 29.4, 39.5, 43.1, 48.5 $^\circ$ и др.) также обнаружены во всех образцах, однако в значительно меньшем количестве. Дифрактограммы всех синтезированных образцов CaCO_3 имеют почти идентичный вид, отличаясь лишь небольшим набором пиков

и их относительной интенсивностью (рис. 5). Для всех синтезов можно отметить смещение характеристических углов рассеяния в область меньших 2θ (максимальный сдвиг порядка 1.0 $^\circ$) без изменения общего вида спектра при повышении концентраций аминокислот в желчи. Более подробный количественный РФА установил содержание ватерита, арагонита и кальцита в составе CaCO_3 в твердой фазе.

На ИК-спектрах полученных образцов (рис. 6, пример с His) наблюдается наличие всех характеристических колебаний для тетраэдрического CO_3^{2-} аниона: невырожденное полностью симметричное изменение длин валентных связей ν_1 (ν_s) при 1040–1110 cm^{-1} ; дважды вырожденное состояние симметричной деформации противоположащих углов между связями ν_2 (δ_s) при 856–875 cm^{-1} ; трижды

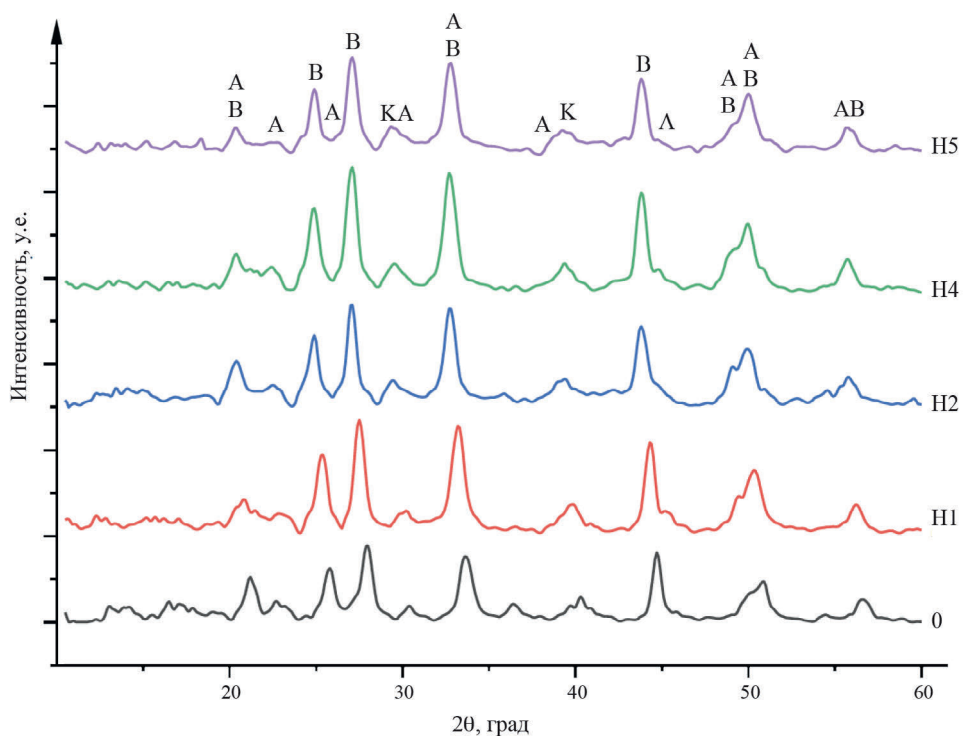


Рис. 5. Дифрактограммы образцов CaCO_3 , полученных в присутствии H_2S в желчи (А – арагонит, В – ватерит, К – кальцит).

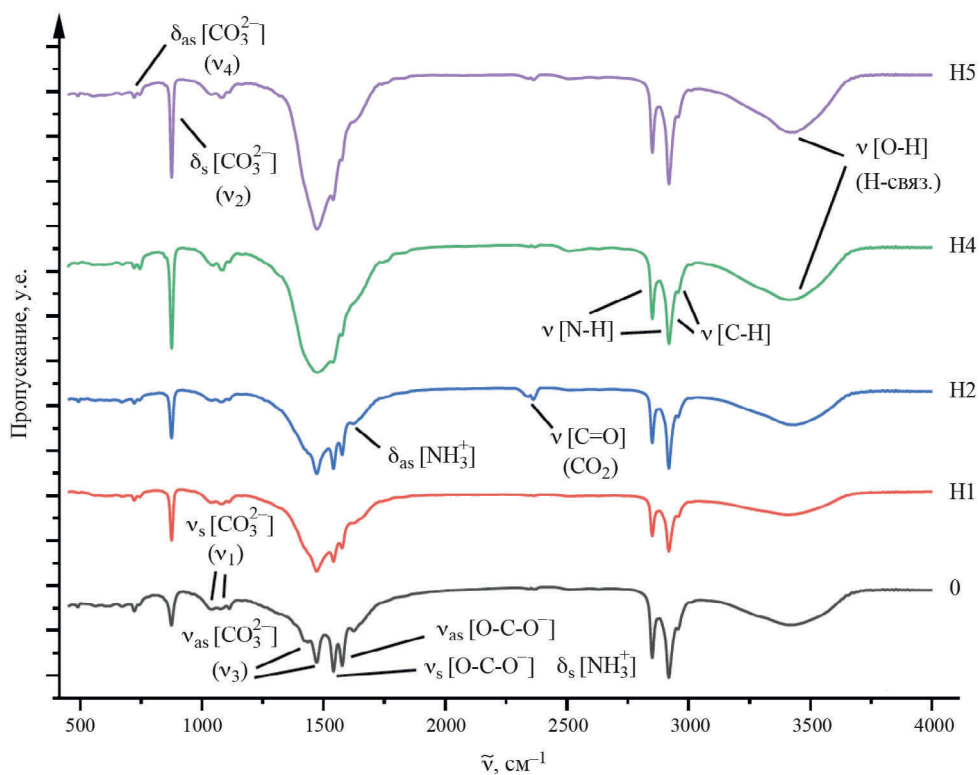


Рис. 6. ИК-спектры образцов CaCO_3 , полученных в присутствии H_2S в желчи.

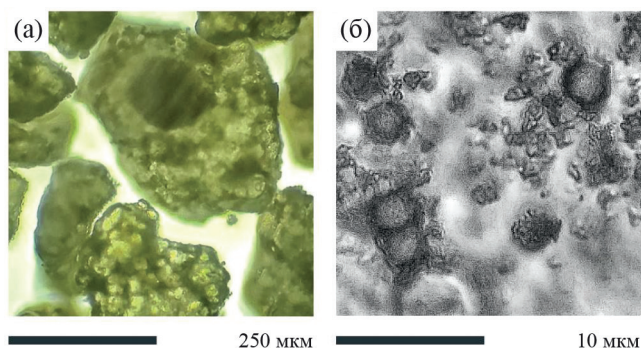


Рис. 7. Микрофотографии образца CaCO_3 , синтезированного в желчи без АК (а — неизмельченные агломераты, б — сферолиты ватерита в измельченном порошке).

вырожденные антисимметричные изменения длин валентных связей ν_3 (ν_{as}) при $1408\text{--}1490\text{ см}^{-1}$; трижды вырожденные изменения длины одной из связей, приводящее к изменению валентных углов ν_4 (δ_{as}) при $700\text{--}745\text{ см}^{-1}$.

Все остальные полосы в ИК-спектрах характеризуют функционально-групповой состав органической составляющей полученных порошков. Все образцы характеризуются наличием пиков у $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, включающих в себя валентные колебания связей $[\text{C}\text{--}\text{H}]$, перекрывающиеся валентными колебаниями связи $[\text{N}\text{--}\text{H}]$, характерными для билирубина, лецитина и аминокислот. Во всех спектрах при $3200\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ наблюдается широкая полоса колебаний связи $[\text{O}\text{--}\text{H}]$, включенной в водородную связь, характерная для холестерина и лецитина. При 2350 см^{-1} наблюдаются паразитные пики валентных колебаний $[\text{C}=\text{O}]$ CO_2 воздуха, не относящиеся к исследуемым образцам. В области $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ наблюдается набор пиков, характеризующих наличие валентных колебаний карбоксилат-аниона $[\text{O}\text{--}\text{C}\text{--}\text{O}^-]$ и деформационных колебаний связи $[\text{N}\text{--}\text{H}]$ в билирубине и группы $[\text{NH}_3^+]$ в аминокислотах.

С ростом концентраций аминокислот становятся более интенсивными пики деформационных колебаний группы $[\text{NH}_3^+]$ и валентных колебаний группы $[\text{O}\text{--}\text{C}\text{--}\text{O}^-]$ при $1540\text{--}1640\text{ см}^{-1}$, что может говорить о повышении содержания данных аминокислот в составе синтезированных порошков, где они могут присутствовать как в свободном виде в смеси с аморфной органической фазой, так и в адсорбированном состоянии на поверхности кристаллических фаз карбоната кальция.

Все образцы карбоната кальция, синтезированные в работе, представляют собой тонкодисперсные порошки (пудровая текстура) с включениями чуть более крупных частиц агломератов (рис. 7а, б). Данные агломераты представляют собой частицы,

сформированные сросшимися фрагментами сферических кристаллов ватерита, кристаллов моногидрата холестерина и аморфных органических частиц.

На рис. 7а заметно наличие непрозрачной сферической сердцевины в сформированной частице агломерата. Можно предположить, что центр такого микролита сформирован сферолитом ватерита (рис. 7б), а внешняя часть представлена кристаллами смешанной природы (в том числе холестерином).

Анализ результатов оптической микроскопии показал, что основу всех образцов составляют сферолитические микрочастицы ватерита (визуально различимы микрокристаллы от 0.5 до 10 мкм), что согласуется с проведенными исследованиями [4, 27]. В синтезах с His и Met наблюдается большое количество агломерированных частиц, аморфных включений органической природы. При этом число сферолитов ватерита уменьшается с увеличением концентрации данных аминокислот в желчи. Для образцов, синтезированных с Arg и Trp, наблюдается наибольшее число сферических частиц ватерита, причем с ростом концентрации аминокислот в желчи происходит увеличение числа таких частиц и уменьшение их среднего размера.

Методом ФКС были установлены размеры и доли частиц во фракциях порошка размером менее 10 мкм для всех исследуемых образцов. Для большинства образцов наблюдается тримодальное распределение частиц по размерам, таким образом, порошки характеризуются наличием трех фракций: I фракция — частицы радиусом порядка сотых микрометра; II фракция — частицы радиусом порядка десятых микрометра; III фракция — частицы радиусом порядка единиц микрометра (рис. 8а–г).

В ряде образцов распределение микрочастиц по размерам носит бимодальный характер, а первая фракция отсутствует полностью. Рассматривая фракционный состав полученных образцов CaCO_3 , методом однофакторного дисперсионного анализа (STATIC2) можно определить наличие зависимостей между концентрацией аминокислот в желчи, размером частиц каждой из фракций и их долей в составе общей фракции с радиусами менее 10 мкм . В синтезе с His при увеличении концентрации аминокислоты в желчи происходит рост размера частиц II и III фракций, понижение их содержания и увеличение доли I фракции (ее появление в составе осадков наблюдается при увеличении $C_{\text{мод}}$ гистидина до $2C_{\text{мод}}$ и $10C_{\text{мод}}$).

Во всех образцах, полученных с Met, наблюдается появление I фракции только при концентрации метионина $1C_{\text{мод}}$. Размер частиц практически не изменяется (незначительно снижается после скачкообразного увеличения при $1C_{\text{мод}}$) при увеличении концентрации Met в желчи, однако содержание II

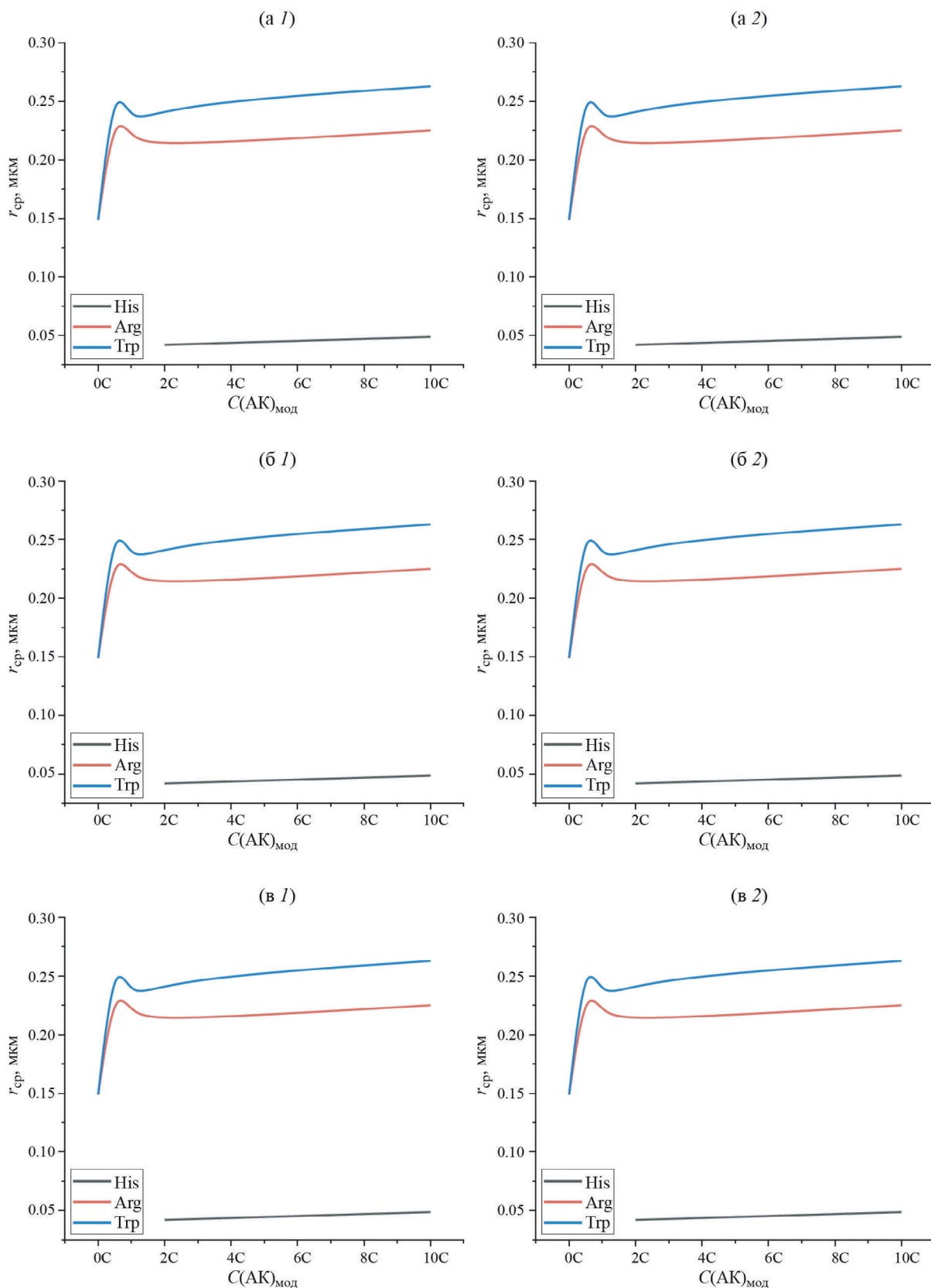


Рис. 8. Зависимости радиуса микрочастиц (1) и доли микрочастиц карбоната кальция (2) от концентрации АК: а) I фракция; б) II фракция; в) III фракция.

и III фракций варьируется, при $1C_{\text{мод}}$ происходит скачкообразное изменение их содержаний.

Образцы, полученные в присутствии Arg, характеризуются полным набором всех трех фракций. Радиусы частиц практически не изменяются при увеличении концентрации аминокислоты в желчи, однако средний размер I фракции достоверно отличается от размера частиц, полученных в отсутствии аминокислот. Для II и III фракций наблюдается скачкообразное изменение их долей при $1C_{\text{мод}}$ аргинина с повышением доли II и снижением доли III фракций при дальнейшем введении АК.

Синтезированные с Trp осадки характеризуются I фракцией, достоверно большей по размерам, чем образцы без АК, при этом с ростом концентрации Trp размеры I и II фракций практически не изменяются, а размер III фракции возрастает. Доля I и II фракций снижается, а III — увеличивается при повышении концентрации Trp в желчи. Такой эффект снижения доли “крупных” частиц и повышения доли “малых” может иметь ингибирующее действие на рост и агрегацию образующихся холелитов.

ВЫВОДЫ

Термодинамическим моделированием процесса кристаллизации CaCO_3 в желчи установлено, что в норме желчь пересыщена ионами Ca^{2+} и HCO_3^- , поэтому ее стабильность обусловлена существованием данного раствора в виде коллоидной системы, самопроизвольно снижающей величины SI путем мицеллообразования. Введение аминокислот в достаточной концентрации приводит к повышению стабильности желчи за счет снижения мольной доли свободных ионов Ca^{2+} .

Установлено содержание CaCO_3 в составе твердой фазы всех синтезированных образцов. Максимальный выход по CaCO_3 имеют образцы, полученные с Arg, минимальный выход — с Met. Повышение концентрации аминокислоты приводит к росту массовой доли карбоната кальция в случае с His и Arg и к ее снижению в синтезах с Met и Trp. Важно ингибирующее действие Met на кристаллизацию CaCO_3 и на осадкообразование в желчи в целом.

Для аминокислот Met и Arg установлен их стабилизирующий эффект по отношению к метастабильному арагониту: с ростом их концентрации в желчи происходит увеличение массовой доли арагонита в составе твердой фазы.

Оптическая микроскопия показала присутствие сферолитов ватерита во всех полученных порошках. Методом ФКС установлено, что микрочастицы карбоната кальция радиусом менее 10 мкм представлены тремя фракциями. Наибольший интерес представляют синтезы с His и Trp, в которых с ростом концентраций аминокислот наблюдается

увеличение доли мелкоразмерной фракции и снижение доли крупноразмерных. Радиусы частиц всех фракций при этом возрастают. Результаты ИКФС коррелируют с данными РФА.

Таким образом, исследованные аминокислоты имеют потенциальную возможность использования их в качестве медицинских препаратов для лечения и профилактики микрохолелитиаза.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 075-03-2023.)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sen T.S., Jian S., Xiao H.W., et al. // J. of Digestive Diseases. 2020. V. 21. № 4. P. 237.
2. Wirth J., Joshi A.D., Song M., et al. // Am. J. Clin. Nutr. 2020. V. 112. № 3. P. 586.
3. Littlefield A., Lenahan C. // J. Midwifery Womens Health. 2019. V. 64. № 3. P. 289.
4. Голованова О.А. Желчные камни: монография. Омск: Наука, 2012. 126 с.
5. Тихонов Д.Г. // Якутский мед. журн. 2015. № 4. С. 91.
6. Neubrand M.W., Carey M.C., Laue T.M. // Biochemistry. 2015. V. 54. № 45. P. 6783.
7. Lu J., Wu D., Chen L., et al. // J. Chem. Eng. 2014. V. 59. № 8. P. 2614.
8. Сайфутдинов Р.Г., Рыжкова О.В., Трифонова Э.В. // Практическая медицина. 2011. № 50. С. 17.
9. Atkins P., de Paula J. New York: W.H. Freeman and Company, 2014. 1040 p.
10. Yu J.-K., Pan H., Huang S.-M., et al. // Asian J. of Surgery. 2013. V. 36. № 1. P. 26.
11. Serov N., Darmoroz D., Lokteva A., et al. // Chem. Commun. 2020. V. 56. P. 11969.
12. Машина Е.В., Макеев Б.А., Филиппов В.Н. // Изв. томск. политехн. ун-та. 2015. Т. 326. № 1. С. 34.
13. Evans D., Webb P.B., Penkman K., et al. // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19. № 8. P. 4300.
14. Hou W.-T., Feng Q.-L. // Cryst. Growth Des. 2006. V. 6. № 5. P. 1086.
15. Golovanova O.A., Tomashevsky I.A. // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 1. P. 7.
16. Golovanova O.A., Chikanova E.S. // Crystallog. Reports. 2015. V. 60. № 6. P. 970.
17. Du H., Steinacher M., Borca C., Huthwelker T., et al. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 43. P. 14289.
18. Mappi P., Греннер Д., Мейес П., и др. Биохимия человека в 2-х томах: пер. с англ. М.: Мир; Бином, 2009. 797 с.
19. Al Omari M.M.H., Rashid I.S., Qinna N.A., et al. In: Brittain H.G., editor, Profiles of Drug Substances,

- Excipients and Related Methodology. V. 41. Burlington: Academic Press, 2016. P. 131.
20. *Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д.* Спектроскопическая идентификация органических соединений; пер. с англ. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2014. 557 с.
21. *Марахова А., Жилкина В., Блынская Е., и др.* // Наноиндустрия. 2016. № 1(63). С. 88.
22. ГОСТ Р 8.774—2011 Дисперсный состав жидких сред. Определение размеров частиц по динамическому рассеянию света. М.: Стандартинформ, 2019. 8 с.
23. ГОСТ 21138.5—78 Мел. Метод определения массовой доли углекислого кальция и углекислого магния. М.: Издательство стандартов, 1992. 5 с.
24. ГОСТ 23268.5—78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения ионов кальция и магния. М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. 34 с.
25. *Барон Н.М., Пономарева А.М., Равдель А.А., и др.* Краткий справочник физико-химических величин. СПб.: "Иван Федоров", 2003. 240 с.
26. *Golovanova O.A.* J. of thermal analysis and calorimetry. 2018. V. 133. № 2. P. 1219.
27. *Голованова О.А., Леончук С.С.* // Вестник НовГУ. 2020. Т. 121. № 5. С. 78.
28. *Голованова О.А.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2021. № 29. С. 27.

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
“ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ”

УДК: 544.77,621.891

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ СРЕД НА КОНТАКТНЫЕ
УПРУГОПЛАСТИЧЕСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ ПОВЕРХНОСТНЫХ
СЛОЕВ МЕТАЛЛОВ И ИХ ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ¹

© 2024 г. Л. И. Куксенова^{a, b}, В. И. Савенко^{a, *}

^aИнститут физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

^bИнститут машиноведения им. А. А. Благонравова РАН, Москва, Россия

e-mail: visavenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 10.10.2023 г.

После доработки 11.12.2023 г.

Принята к публикации 12.12.2023 г.

На основе представлений физико-химической механики проведен материаловедческий анализ трибологической эффективности дисперсных систем, применяемых при производстве пластичных смазочных материалов для узлов трения машин и приборов. В качестве примера рассмотрены изменения микроструктурных характеристик при трибодеструкции бронзы БрА5 в условиях проявления эффекта Ребиндера, определяющего возможность реализации режима «избирательного переноса» при работе трибосопряжений. Показано, что при трении бронзы в поверхностно-упрочняющих, или инертных смазочных средах интенсивность ее изнашивания составляет $I_h = 1.5 \times 10^{-7} - 4.0 \times 10^{-8}$. При трении бронзы в амбивалентных средах (например, в некоторых сложных полиэфирах) реализуются обе формы проявления эффекта – поверхностно-пластифицирующая и поверхностно-упрочняющая, с преобладанием последней. При этом износостойкость бронзы повышается не менее чем в два раза. При трении бронзы в поверхностно-пластифицирующих средах в приповерхностном слое бронзы формируются два кристаллографически изоструктурных твердых раствора, один из которых обогащен медью. Интенсивность изнашивания бронзы снижается до величины $I_h = 4.0 \times 10^{-8}$. Показано, что применение в трибосопряжениях в качестве смазочных материалов дисперсных систем с поверхностно-пластифицирующими дисперсными фазами способствует образованию в антифрикционном материале износостойкой структуры и приводит к установлению при работе трибосопряжения устойчивого малоизносного режима «избирательного переноса».

Ключевые слова: дисперсные системы, поверхностно-активные вещества, антифрикционные материалы, трение, износ, эффект Ребиндера

DOI: 10.31857/S0044453724070071, **EDN:** PVRNUH

ВВЕДЕНИЕ

Одним из эффективных путей обеспечения безопасности, надежности и долговечности узлов трения машин и механизмов, а также минимизации экономических потерь при их эксплуатации является применение смазочного материала в качестве составного элемента трибосопряжения. Основными функциями смазочного материала являются: снижение потерь на трение и износ, предотвращение «заедания», отвод тепла из зоны контактного взаимодействия и удаление из нее продуктов износа. Для оптимальной реализации функционального

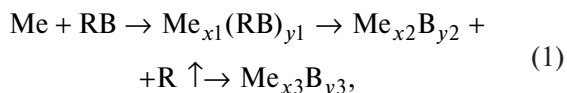
назначения смазки необходимо прежде всего обеспечить ее совместимость с применяемыми в трибосопряжениях конструкционными металлическими материалами, и решение этой задачи является достаточно многоплановой проблемой.

Согласно представлениям физико-химической механики контактного взаимодействия [1] механизм смазочного действия среды включает два ведущих процесса: экранирование контактирующих поверхностей и прямое физико-химическое воздействие активных компонентов смазки на свойства поверхностных слоев трущихся тел. В зависимости от природы конструкционных и смазочных материалов и внешних условий трения может преобладать одна из этих форм или проявляться их совместное действие.

¹ Доклад на конференции, посвященной 125-летию со дня рождения академика АН СССР П. А. Ребиндера (Москва, ИФХЭ РАН, 2–6 октября 2023 года)

Эксплуатация и ремонт реальных трибосопряжений показали, что практически все наиболее распространенные тяжело нагруженные узлы трения, включающие жидкие или пластичные смазочные материалы, работают в режиме граничной смазки. При этом контактирующие поверхности не разделены сплошным слоем смазочного материала, а непосредственный металлический контакт, приводящий к износу или повреждаемости трибосопряжения, минимизируется образовавшимися на поверхностях трения граничными слоями различного происхождения — продуктами физического или химического взаимодействия компонентов смазочного материала с приповерхностными слоями пары трения. Обобщенная модель процесса граничного трения базируется на представлениях об особых реологических свойствах смазочного слоя, который не вытесняется под действием высоких нормальных давлений и при этом легко сдвигается при незначительных тангенциальных усилиях в контакте. Сопротивление сжатию и сдвигу такого слоя увеличивается с уменьшением расстояния между контактирующими микровыступами (шероховатостями поверхностей), а его эффективная толщина определяется радиусом действия поверхностных сил и достигает сотен нанометров. Этот слой обладает свойствами нематической жидкокристаллической структуры [2].

Феномен трения при граничной смазке представляет собой многостадийный механо-физико-химический процесс, включающий этапы адсорбции, модифицирования и разрушения трущихся поверхностей, а его конечным продуктом является формирование частиц износа. В монографии [3] последовательность процессов, происходящих при граничном трении описывается в виде следующей обобщенной механохимической реакции:



где Me — металлическая поверхность контакта; RB — компонент смазочного материала; R — его углеводородная, и B — хемоактивная составляющие; $\text{Me}_{x_1}(\text{RB})_{y_1}$ — промежуточный адсорбционный комплекс, который образуется в результате адсорбции компонента RB на поверхности деформированного металла Me, он является реакционно активным по отношению к последующей стадии процесса — физико-химической модификации поверхности Me; $\text{Me}_{x_2}\text{B}_{y_2}$ — продукт реакции, инициирующий стадию разрушения трибоматериала; $\text{Me}_{x_3}\text{B}_{y_3}$ — продукты изнашивания его приповерхностного слоя.

Происходящая при граничном трении реакция (1) является самоподдерживающейся

и самораспространяющейся вглубь трибоматериала, так как при отделении частиц износа от поверхности Me обнажаются новые (ювенильные) металлические участки, на которых происходит воссоздание модифицированного слоя с характерными для него физико-химическими свойствами.

Таким образом, уменьшение потерь на трение и износ нагруженных трибосопряжений и предотвращение «схватывания» (адгезии) их рабочих поверхностей обусловлено следующими свойствами граничных смазочных слоев: их способностью раздвигать контактирующие поверхности на расстояния, превышающие радиус действия адгезионных сил; анизотропией реологических характеристик смазочной среды — способностью выдерживать большие нормальные нагрузки и осуществлять сдвиг при невысоких тангенциальных нагрузках; адсорбцией поверхностно-активных компонентов смазочного материала на контактирующих поверхностях трибосопряжения и последующим прямым физико-химическим воздействием на деформируемый металл (механохимическими реакциями, протекающими в приконтактной зоне трибосопряжения).

В триботехнике ключевое значение приобретают антифрикционные свойства смазочного материала, который в исходном состоянии представляет собой совокупность базовой дисперсионной среды и дисперсной фазы, включающей загуститель для пластичных смазок, а также пакет присадок функционального назначения. Особая роль принадлежит активным компонентам смазочного материала, которые либо вводятся в состав дисперсной фазы заранее, либо образуются в процессе механохимических реакций при трении и усиливают эффективность действия смазки. Примерами проявления механохимических превращений в трибосопряжениях являются трибополимеризация на трибоконтакте [4] и «избирательный перенос» (ИП) при трении [5], в основе которого лежит эффект Ребиндера (ЭР) [6,7].

В данном сообщении изложены результаты экспериментальных исследований структурного состояния поверхностно-модифицированных слоев типичного антифрикционного трибоматериала — бронзы БрА5, в рамках подхода, связанного с реализацией ЭР и, в частности, при работе трибопары в режиме ИП. Проводится теоретический анализ результатов, связанный с выявлением роли поверхностно-активных составляющих (ПАВ) смазочных материалов в структурно-фазовых превращениях, происходящих в зоне трибоконтакта. Даны примеры использования содержащего ПАВ промышленного смазочного материала, применяемого в реальных тяжело нагруженных узлах трения. Сформулированы принципы выбора типа дисперсионной среды, дисперсной фазы и/или активной присадки для смазочно-дисперсной

Таблица 1. Энергетические характеристики смазочных сред «ДЭБЯК»

Смазочная среда	ДЭБЯК-1	ДЭБЯК-2	ДЭБЯК-3
ϕ , град	19	17	15
γ	0.946	0.956	0.966

системы с учетом структурно-фазовых превращений, происходящих в трибоматериале и связанных с влиянием ПАВ на его упругопластическую контактную деформацию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили на машине трения МТ-8 (Стандарты ASTM D3702-94, ASTM G99-05). Использовали достаточно распространенную на практике пару реверсивного трения скольжения «медный сплав – сталь» (бронза БрА5 – Ст45) при номинальном контактном давлении 20 МПа и средней скорости относительного скольжения $V = 0.1$ м/с; схема трения – «плоскость – плоскость». Интенсивность изнашивания трибообразцов I_h оценивали по потере массы образца после трибоиспытаний на фиксированном пути трения $L = 3–20$ км.

Выбор бронзы конкретного состава Cu+5 мас. % Al (БрА5) был определен требованиями к структуре и элементному составу трибоматериала, достаточными для оптимального проявления и устойчивого функционирования в трибосистеме процесса избирательного переноса (ИП). Как известно [5], для реализации ИП при трении в широком диапазоне давлений, температур и концентраций легирующего элемента сплав должен представлять собой гомогенный α -твердый раствор металлической добавки в металлической основе. Бронза БрА5 удовлетворяет этим условиям.

Смазочными материалами (дисперсными системами) служили базовые синтетические дисперсионные среды и присадки к ним (дисперсные фазы), используемые в качестве смазок в реальных трибосопряжениях в широком диапазоне температур и давлений: базовое синтетическое масло М9С (ТУ 38.1011136–87); сложные эфиры – продукты дегидроконденсации диоктилсебацата $C_{26}H_{50}O_4$ (ПДГКДОС); пентаэритритовый эфир (ПЭТ $C_5 - C_9$); полиэфир пентаэритрита, адипиновой и каприловой кислот (ПАК); сложные полиэфиры бензиляртарной кислоты и широкой фракции спиртов $C_7 - C_{12}$ (ДЭБЯК-1, ДЭБЯК-2, ДЭБЯК-3), различающиеся составом спиртовых добавок; перфторполиэфир (ПЭФ-180); смеси (М9С+ДЭБЯК-1), полученные при объемном соотношении компонентов 1:1 и 9:1.

Для составов ДЭБЯК-1, ДЭБЯК-2, ДЭБЯК-3 БрФ5 на исходном бронзовом образце методом «лежащей» капли были дополнительно определены краевые углы смачивания ϕ . Их определяли при помощи прибора для автоматического измерения краевого угла смачивания DSA100 KRUS GmbH, Германия. Значения ϕ , а также соответствующие им величины критерия подобия Юнга – скейлингового симплекса $\gamma = (\sigma_{SV} - \sigma_{LV})/\sigma_{LS}$, приведены в табл. 1. (Напомним здесь, что σ_{SV} (σ_{LV}) – поверхностная энергия твердого тела (жидкой фазы) на границе с воздухом, σ_{LS} межфазная поверхностная энергия на границе т/ж).

Следует отметить, что в практике триботехнических испытаний при предварительной оценке эффективности смазочных сред их равновесные термодинамические характеристики, в частности, такие как ϕ , и/или γ , как правило не используются из-за их относительно невысокой информативности. Для этой цели чаще всего применяются следующие макроскопические трибологические характеристики процесса: коэффициент трения, износ сопряженных деталей; критическая температура разрушения смазочного слоя; величина нагрузки, при которой на поверхностях трения появляются «задиры»; нагрузка «сваривания»; отношение предельного значения контактного давления к диаметру пятна износа и др. Однако, эти характеристики позволяют лишь опосредованно оценивать степень влияния ПАВ на процесс трения, не раскрывая природу и механизм физико-химического действия смазочной среды. Их фиксация не позволяет определить направление совершенствования состава смазочного материала и обосновать выбор оптимальной для конкретного трибоузла смазочно-дисперсной системы. В связи с этим в данной работе влияние состава смазочной среды на ее триботехнические показатели выявляли с использованием критериальных подходов [7], основанных на экспериментально полученной совокупности данных, соответствующих различным масштабам аналитическим характеристикам работы трибосистемы. К ним относится вышеупомянутый макроскопический интегральный критерий – интенсивность изнашивания I_h , характеризующая уровень поверхностного разрушения трибоматериала, а также два наиболее информационных микроструктурных параметра, характеризующих напряженно-деформированное состояние поверхностного слоя материала после трибоиспытаний. Прежде всего, это физическое уширение β_{hkl} рентгеновских линий, которое определяет средние размеры областей когерентного рассеяния (микроблоков) в зоне рентгеновского облучения материала и уровень микронапряжений в кристаллической решетке этих структурных элементов (микронапряжения II рода). Как известно [8], величина β_{hkl} связана с плотностью дислокаций ρ в этой зоне

соотношением $\rho = A[\beta_{\text{hk}}]^2$, здесь A — не зависящая от β размерная постоянная, $[A] = (\text{см} \cdot \text{рад})^{-2}$.

Другой микроструктурный параметр, также определяемый рентгенографически, это величина периода кристаллической решетки a , оцениваемая по смещению дифракционных пиков на рентгенограмме. Величина a зависит от суммы главных напряжений I рода в материале и, кроме того, она весьма чувствительна к элементному составу сплава. Ее изменения относительно первоначального значения в ненапряженном материале позволяют анализировать диффузионное перераспределение легирующих элементов в зоне механического, или любого другого воздействия на сплав (закон Вегарда). Рентгеновские дифракционные съемки образцов проводили методом скользящего рентгеновского пучка [8, 9] — неразрушающего послойного анализа зоны контактной деформации (модифицированного слоя) в диапазоне 0.2–10 мкм в CoK_α -излучении. Для этой цели использовали дифрактометр GISAXS point 5.0 (Anton Paar). Измерения микротвердости H_n трибообразцов осуществляли на приборе ПМТ-3М МТПК-ЛОМО. Шероховатость их поверхности оценивали с применением профилографа-профилометра «Калибр ВЭИ 252».

Теоретическая модель. Содержащиеся в смазочном материале добавки ПАВ участвуют не только в процессе формирования граничного смазочного слоя при трении, но также влияют на структурное состояние поверхностных слоев контактирующих тел, из материала которых постепенно формируются частицы износа. Присутствие ПАВ в смазке приводит к формированию устойчивого положительного градиента механических характеристик трибоматериала в зоне деформации (твердости, предела текучести, прочности и т.п.). Это связано с образованием более мягкой структурной составляющей на контактирующих поверхностях трибопары благодаря эффекту «адсорбционного пластифицирования» (по терминологии П. А. Ребиндера), а также некоторым сопутствующим электрохимическим явлениям [10, 11].

ЭР — это явление адсорбционного понижения прочности твердых тел, и (или) облегчение их деформирования и разрушения вследствие обратимого физико-химического воздействия окружающей среды. Термодинамически ЭР (в трактовке его автора) обусловлен уменьшением работы образования новой поверхности в условиях деформации в результате понижения межфазной поверхностной энергии под влиянием активной среды. Атомно-молекулярная природа ЭР состоит в облегчении разрыва и перестройки межатомных (или межмолекулярных) связей в твердом теле в присутствии инородных атомов, молекул или ионов. Существует две формы ЭР: первая — охрупчивающее действие среды, в результате которого существенно

снижается прочность твердого тела; вторая — пластифицирующее действие среды, которое проявляется в виде снижения макроскопического предела текучести, в уменьшении коэффициента упрочнения при возрастающей деформации, увеличении скорости деформации при испытаниях на ползучесть при постоянной нагрузке. Обе формы эффекта широко используются в разнообразных технологиях обработки конструкционных материалов. Для повышения эксплуатационных свойств тяжело нагруженных трибосопряжений наибольшее значение имеет вторая форма ЭР, создающая условия реализации на контакте положительного градиента механических характеристик — условия стабильности режима внешнего трения и явления «избирательного переноса» [6, 7].

Вместе с тем, установлено, что поверхностно-активная среда может оказывать на реологическое поведение материала не только пластифицирующее, но и упрочняющее влияние [12]. Оно выражается в повышении предела текучести, коэффициента упрочнения при динамическом нагружении образца, или как уменьшение скорости его деформации при испытаниях на ползучесть при постоянной нагрузке. На атомно-молекулярном уровне упрочняющее действие среды обусловлено уменьшением подвижности приповерхностных дислокаций в результате их адсорбционной блокировки, тормозящего влияния оксидных и пассивирующих поверхностных пленок, а также благодаря сопутствующим электрохимическим явлениям на поверхности твердых тел, протекающим в таких средах.

Многочисленные экспериментальные исследования влияния окружающей среды на процесс объемного деформирования металлов подтверждают реальное существование этих противоположных эффектов (см., например, [11, 12]).

Изменение механических свойств приповерхностных слоев контактирующих металлов тесно связано с характером напряженно-деформированного состояния материала в зоне контактного взаимодействия. В качестве конкретного примера можно привести количественный анализ напряжений и деформаций, возникающих в приконтактной зоне материала применительно к его трибологическим испытаниям. Методами математического моделирования с использованием уравнений механики сплошных сред рассчитали распределение остаточных напряжений, возникающих в поверхностных слоях идеально упругопластического материала после многоциклового возвратно-поступательного скольжения по его поверхности полуцилиндрического микровыступа, моделирующего единичную микрошероховатость на поверхности контртела. Были получены распределения нагружающих и остаточных напряжений в таком материале для различных граничных условий

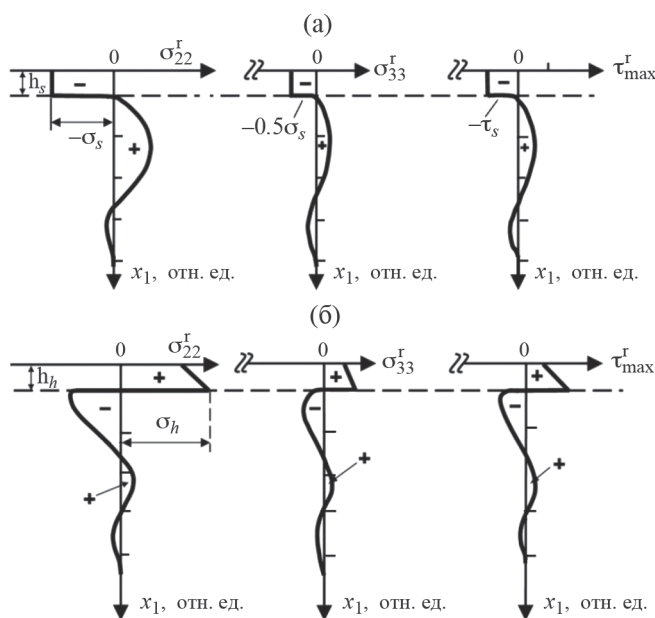


Рис. 1. Распределение остаточных нормальных (σ_{ij}^r) и максимальных касательных ($\tau_{\max}^r = 0.5\sigma_{22}^r$) напряжений в модельных образцах после трибоконтактного воздействия на их поверхность жесткого цилиндра (модельного единичного микровыступа) в условиях применения поверхностно-пластифицирующей (а) и поверхностно-упрочняющей (б) смазочной среды. Здесь σ_s (σ_h) – амплитуда (предел текучести) остаточного напряжения в пластифицированном (упрочненном) приповерхностном слое трибоматериала, h_s (h_h) – его толщина.

в трибоконтакте. На рис. 1 приведены эпюры компонент тензора остаточных напряжений (в главных осях), которые возникают после упругопластического деформирования материала в случае поверхностно-пластифицированного (а) и поверхностно-упрочненного (б) материала (остальные компоненты тензора остаточных напряжений $\sigma_{ij}^r \approx 0$) [6].

Результаты расчетов свидетельствуют о том, что остаточные напряжения, возникающие в поверхностно-пластифицированном слое после прохождения микровыступа, носят сжимающий характер, а в поверхностно-упрочненном – растягивающий. Кроме того, наблюдаются осцилляции напряжений по глубине поверхностного слоя. На межслойной границе имеет место резкая смена знака остаточных напряжений. Заметим здесь, что эпюры остаточных напряжений, возникающих в материале в условиях трибоконтактной деформации, качественно согласуются с соответствующими эпюрами, полученными при изгибе и кручении металлических стержней и пластин [13, 14]. В этом проявляется общая закономерность, наблюдающаяся при любых схемах механических испытаний поверхностно-модифицированных материалов.

Остаточные напряжения не могут не повлиять на структурное состояние деформированного материала. Можно полагать, что в результате трибodeформации в активной смазочной среде в материале будет формироваться приповерхностный слой с особыми физико-механическими свойствами и градиентными микроструктурными характеристиками, отличными от таковых для его исходного состояния. Характер напряженно-деформированного состояния, возникающего в этом слое в условиях фрикционного взаимодействия, будет определять уровень поверхностного разрушения трибоматериала.

В качестве конкретного примера, показывающего микромеханизм разрушения поверхностно-модифицированного слоя при многоцикловом трибоконтактном воздействии на трибообразец, рассмотрим кинетику изменения дислокационной структуры в его приконтактной области [6]. Прежде всего, следует отметить, что наличие на межслойной границе резкой смены знака остаточных касательных напряжений I рода (см. рис. 1), стимулирует встречное движение дислокаций с однонаправленными векторами Бюргерса в соседних разнонапряженных слоях материала. Двигаясь в параллельных плоскостях скольжения, дислокации тормозятся на межслойной границе, формируя в ней простую малоугловую дислокационную сетку. При этом равновесная плотность пристеночных дислокаций будет определяться условием силового баланса:

$$\tau_{21}^r - \text{sign}(\tau_{21}^r)\tau_{st} = \tau_{21}^{in} + \tau_{21}^a, \quad (2)$$

где τ_{21}^r – компонента тензора *остаточных* напряжений I рода, действующих в плоскости скольжения дислокаций; τ_{st} – напряжение старта дислокаций в этой плоскости; τ_{21}^{in} – компонента тензора внутренних напряжений в кристаллической решетке, обусловленных дислокациями фона, т.е. ростовыми и неподвижными деформационными дислокациями; τ_{21}^a соответствующая компонента тензора *активных* нагружающих напряжений [6]. На основе соотношения (2) для составляющих силового баланса в [14] дана оценка типичных значений равновесной плотности стеночных дислокаций, величина которой примерно на два порядка превышает плотность дислокаций фона (например, при плотности дислокаций фона в металле $\rho_{ph} \approx 10^6 - 10^7 \text{ см}^{-2}$ равновесная плотность стеночных дислокаций составляет $\rho \approx 10^8 - 10^9 \text{ см}^{-2}$).

Процесс концентрации дислокаций на межслойной границе сопровождается очисткой от них приграничных областей металлического материала. Расчеты показывают, что размер таких областей составляет $\delta \approx \rho^{-1/2}$, и по порядку величины совпадает с толщиной поверхностно-модифицированного слоя h , достигающей нескольких микрон для

типичных случаев упругопластического деформирования металлов [13]. Напряжения II рода, возникающие в дислокационной стенке, стимулируют постепенное отщепление внешнего модифицированного слоя материала. Этот процесс в первую очередь начинается в тех местах межслойной границы, в которых ее удельная упругая энергия становится близкой к значению поверхностной энергии металла σ_{sv} . Оценка критической плотности дислокаций в границе перед ее отщеплением для сплавов на медной основе дает величину $\rho_{cr} \approx 10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-2}$ [6, 14]. Для достижения такой плотности дислокаций в поверхностно-пластифицированных материалах необходимы весьма длительные многоцикловые испытания. Напротив, в поверхностно упрочненных материалах критическая плотность дислокаций ρ_{cr} достигается гораздо быстрее благодаря действию остаточных растягивающих напряжений, являющихся в этом случае дополнительным источником подвижных, а значит и стеночных дислокаций на межслойной границе. Эти выводы подтверждаются триботехническими экспериментами и сопоставлением ресурса работы многочисленных реальных трибосопряжений, функционирующих в соответствующих смазочных средах [15].

В наиболее распространенных сопряжениях антифрикционный трибоматериал как правило представляет собой двойной, или многокомпонентный медный сплав замещения. Рассмотрим изменения элементного состава приповерхностного слоя такого сплава под действием возникающих в нем остаточных напряжений. После первых же циклов трибоконтактного воздействия в активной среде любого модифицирующего типа в этом слое возникнут диффузионные потоки вакансий и атомов примесных и/или легирующих элементов, стимулирующие релаксацию возникших в слое остаточных напряжений. Будет наблюдаться «восходящая диффузия» [16], в результате которой в сжатых областях материала концентрация элементов, размеры атомов которых превосходят таковые для основного металла, понизится, а в растянутых областях — наоборот, повысится.

Изменение концентрации легирующего элемента в напряженной области в результате восходящей диффузии можно описать соотношением [6, 13]:

$$(\Delta C) / C \approx \exp\{\delta\omega(\Delta\sigma_{ij}^r / 3kT)\} - 1, \quad (3)$$

где $\Delta\sigma_{ij}^r$ — скачок остаточных напряжений на межслойной границе; $\delta\omega = \omega_A - \omega_B$; ω_A и ω_B — атомные объемы металлов матрицы и примеси.

Ранее в работах [6, 7, 13] было показано, что для реальных экспериментов с поверхностно-модифицированными образцами латуной и бронз величина $(\Delta C)/C = 10 - 100\%$ (при $\Delta\sigma_{ij}^r \approx \sigma_s = 0.1 - 1 \text{ ГПа}$, $\delta\omega \approx 3 \times 10^{-24} \text{ см}^3$). Следовательно, при испытаниях в активных средах в этом слое происходит

существенное расслоение материала, которое закономерно влияет на его предел текучести. Основываясь на экспериментально установленной зависимости $\sigma_s \approx C^{1/2}$ [17] и учитывая выполняющееся в трибоэкспериментах по ИП соотношение $(\Delta C)/C \rightarrow 1$, из выражения (3) можно получить, что $|\Delta\sigma_s|/\sigma_s \approx 50\%$ [6]. Следовательно, только за счет восходящей диффузии может быть достигнуто пятидесятипроцентное изменение предела текучести приповерхностного слоя, что для случая поверхностно-пластифицирующей смазочной среды обеспечивает реализацию положительного градиента механических характеристик — необходимого условия устойчивого режима трения и высоких антифрикционных свойств [5, 6, 15]. Таким образом, структурная модификация приповерхностного слоя трибоматериала является для процесса граничного трения значимым механо-физико-химическим явлением. Очевидно, что именно микрообъемы этого слоя являются источником продуктов износа. Поэтому оценка смазочной способности той или иной смазочно-дисперсной системы должна опираться на характеристики микроструктурного состояния зоны деформации в сопоставлении с критериями износостойкости соответствующего трибоматериала. Недостаток сведений о физико-химическом взаимодействии современных промышленных смазочных композиций с конструкционными материалами в условиях трибodeформации является сдерживающим фактором для методически обоснованного подхода к выбору смазок, которые могли бы повысить работоспособность реальных трибосопряжений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С учетом изложенных выше методологических положений рассмотрим теперь экспериментальные результаты трибоиспытаний бронзы БрА5 в некоторых смазочно-дисперсных системах, применяющихся при создании пластичных смазочных материалов. На рис. 2 приведены примеры фрагментов типичных дифрактограмм, полученных в кобальтовом излучении при рентгеноструктурных исследованиях образцов БрА5, деформированной при трении в разных смазочных средах.

Ранее уже упоминалось, что в исходном состоянии материал алюминиевой бронзы БрА5 представляет собой α -твердый раствор Cu-Al, и его дифрактограммы состоят из серии отражений (hkl) рентгеновских лучей, свойственной ГЦК кристаллической решетке. Качественный анализ дифрактограмм, приведенных на рис. 2, позволяет распределить полученные результаты по трем технологическим группам, различающимся изменениями структурно-фазового состава трибоматериала, которые происходят в нем при трении в указанных смазочных средах. После трения в смазочных

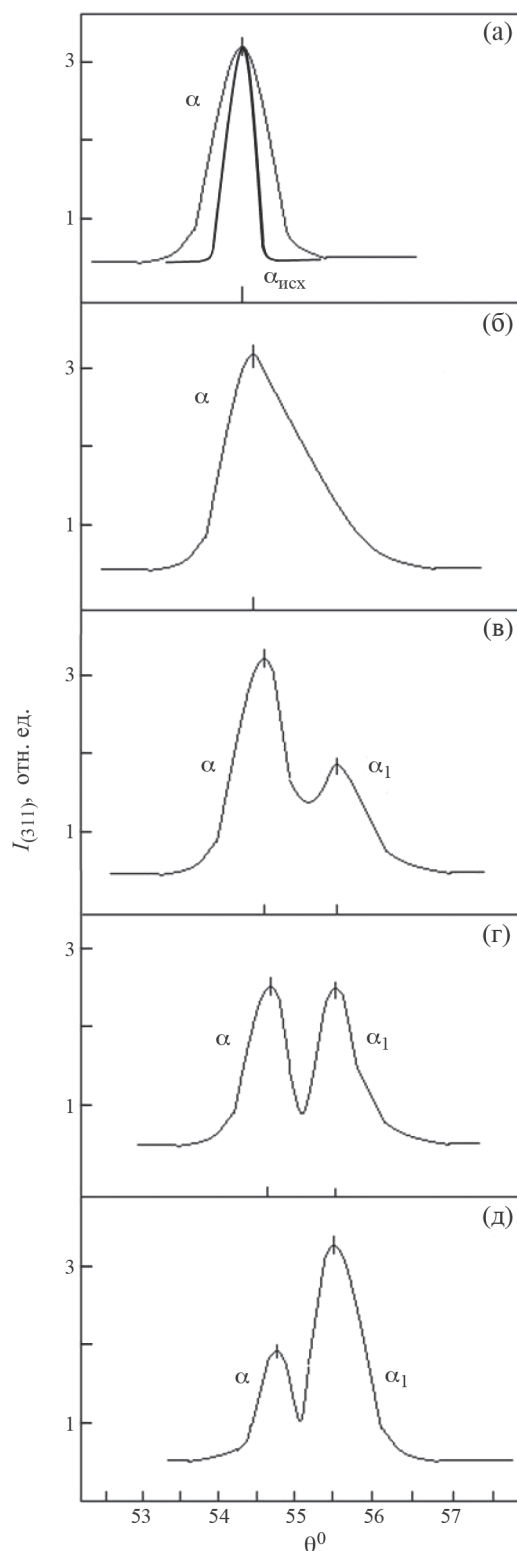


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм бронзы БрА5 после трения образцов в смазочных средах: а – М9С, ПАК, ПЭФ-180; б – ПДГКДОС, ПЭТ C_5-C_9 , М9С+ДЭБЯК-1 (9:1); в – ДЭБЯК-1; г – ДЭБЯК-2; д – ДЭБЯК-3, М9С+ДЭБЯК-1 (1:1). Показана область углов дифракции θ вблизи линии (311).

средах М9С, ПАК и ПЭФ-180 (группа I) рентгенограммы зоны деформации бронзы по-прежнему фиксируют лишь систему линий α -твердого раствора Cu-Al, но с их существенным уширением по сравнению с исходным состоянием (рис. 2а).

Для сред группы II, включающей смазочные среды ПДГКДОС, ПЭТ C_5-C_9 и М9С+ДЭБЯК-1 (9:1), наблюдается общая особенность: рентгенограммы фиксируют не только уширение линий, но и формирование выраженной асимметрии со стороны увеличивающегося угла дифракции, свидетельствующее о некотором изменении элементного состава сплава в тонких поверхностных слоях трибоматериала (рис. 2б).

Группа III (ДЭБЯК-1, ДЭБЯК-2, ДЭБЯК-3, М9С+ДЭБЯК-1 (1:1)) показывает новые существенные отличия от предыдущих случаев (рис. 2в–д). Для этой группы сред общим признаком структурных изменений является концентрационное расслоение бронзы и формирование в зоне контактной деформации кристаллографически изоструктурных (т.е. с одинаковыми решетками Браве) твердых растворов Cu-Al, один из которых (α_1) является фазой с меньшим периодом а, и, следовательно, обогащен медью.

В табл. 2 приведены данные, характеризующие изменение величины объемной доли V_{α_1} вторичной фазы α_1 при возрастании пути трения L в смазочных средах третьей группы. Значения V_{α_1} рассчитаны по экспериментальным данным методом внутренней нормализации – путем сопоставления относительных интенсивностей линий изоструктурных фаз на соответствующих рентгенограммах.

Из анализа данных, приведенных на рис. 2 и в табл. 2, можно сделать вывод, что при трении бронзы в смазочных средах ПДГКДОС, ПЭТ и ДЭБЯК-1+ М9С (9:1) наблюдается лишь начальная стадия процесса расслоения трибоматериала в приконтактной зоне. При трении бронзы в средах ДЭБЯК-1,-2,-3 и ДЭБЯК-1+М9С (1:1) имеет место развитый макроскопический диффузионный поток атомов алюминия по толщине модифицированного слоя. При этом количество выделяющейся фазы α_1 увеличивается с ростом длины пути трения L (т.е. числа циклов трибовоздействий) и толщины h модифицированного слоя. При деформации в смазочной среде ДЭБЯК-1, имеющей наименьшее среди смазок этого типа значение критерия Юнга γ , обогащенная медью фаза локализуется в поверхностном слое толщиной, не превышающей $h \leq 4$ мкм. Среда ДЭБЯК-2 и ДЭБЯК-3 с прогрессивно увеличивающимися значениями γ вызывают перераспределение алюминия в структурных составляющих, расположенных в слоях существенно большей толщины h . При этом проявляется тенденция увеличения количества вторичной фазы α_1 в этих слоях при

Таблица 2. Изменение объемной доли фазы α_1 при трении в смазочных средах группы III

Длина пути трения L , км	3.75			7.5			10			17.5		
Толщина модифицированного слоя h , мкм	1	5	10	1	5	10	1	5	10	1	5	10
	$V_{\alpha 1}$, %											
ДЭБЯК-1, $H_\mu = 270$ МПа	—	—	—	15	3	0	—	—	—	15	5	0
ДЭБЯК-2, $H_\mu = 250$ МПа	30	0	0	—	—	—	50	30	18	40	40	25
ДЭБЯК-3, $H_\mu = 170$ МПа	60	37	30	—	—	—	50	35	0	60	38	30
ДЭБЯК1+ М9С (1:1), $H_\mu = 285$ МПа	—	—	—	—	—	—	60	18	0	90	50	20

Примечание: H_μ — микротвердость бронзы после трения в данной смазочной среде.

уменьшении угла смачивания ϕ и, следовательно, величины σ_{SL} для этих сред.

Таким образом, качественный анализ рентгеновской дифракционной картины и оценка относительной интенсивности линий на рентгенограммах позволяют заключить, что для всех испытанных смазочных сред модифицирование микроструктуры приповерхностного слоя бронзы происходит в результате двух параллельно протекающих процессов: изменения плотности дислокаций ρ (уширение линий β) и диффузионного перераспределения легирующего элемента в зоне контактной деформации трибоматериала (изменение его элементного и фазового состава). При этом интенсивность протекания каждого из указанных процессов находится в отрицательной корреляции с величиной межфазной поверхностной энергией σ_{SL} на границе «металл—смазочная среда».

Рассмотрим теперь количественные характеристики структурных состояний модифицированного слоя бронзы, соответствующих группам I—III. На рис. 3 приведены графики изменения значений периода кристаллической решетки a для присутствующих в этом слое структурных составляющих (микрофаз) в зависимости от глубины h точки наблюдения в приповерхностном слое трибообразцов. (Среднеквадратичная ошибка результатов измерений не превышает размеров точек на графиках).

После трения в смазочных средах М9С, ПАК, ПЭФ-180 (I группа) величина периода решетки a сравнительно слабо осциллирует по всей глубине поверхностного трибологически деформированного слоя и, в среднем, составляет $a_\alpha = 0.3635$ нм, что достаточно близко к исходному значению периода решетки бронзы БрА5 (рис. 3а, кривая 1). После трения в средах ПЭТ С₅-С₉ и ПДГКДОС в слоях толщиной $h \leq 1.5$ мкм происходит заметное уменьшение периода a до значений $a_\alpha \approx 0.3625$ нм, (рис. 3а, кривая 2), что свидетельствует о появлении достаточно интенсивного макроскопического диффузионного потока алюминия к поверхности образца в процессе фрикционного воздействия.

В трибообразцах, испытанных в смазочных средах — эфирах ДЭБЯК-1, -2 и -3 (рис. 3б—г), нет четко выраженной единообразной закономерности изменения периода решетки по глубине модифицированного слоя h . В среде ДЭБЯК-1 модифицированный трением первичный α -твердый раствор характеризуется отрицательным градиентом периода решетки a . При этом количество вторичной α_1 -фазы, формирующейся в этом слое в результате диффузионных процессов, относительно мало, и она характеризуется постоянным, но пониженным по сравнению с равновесным для α -фазы значением периода решетки: $a_{\alpha 1} = 0.3618$ нм (рис. 3б). Период решетки первичного α -твердого раствора, модифицированного при трибодетформации образцов в средах ДЭБЯК-2 и ДЭБЯК-3, постоянен по всей глубине модифицированной зоны и равен: $a_\alpha = 0.3630$ нм и $a_\alpha = 0.3628$ нм соответственно. Однако микроструктура вторичной фазы (α_1) в этих случаях оказывается различной и зависит от угла смачивания ϕ т.е. от величины межфазной энергии σ_{SL} смазочной среды и, опосредованно, от амплитуд σ_s , σ_h остаточных напряжений в трибоматериале. При достаточно малом значении ϕ/σ_{SL} и высоких значениях σ_s , σ_h , реализуемых при трибоиспытаниях смазки ДЭБЯК-3, в приповерхностном слое трибоматериала формируется положительный градиент периода решетки $a_{\alpha 1}$ (рис. 3г).

Существенное влияние на структуру поверхностного модифицированного слоя бронзы оказывает добавка полиэфира ДЭБЯК-1в дисперсионную смазочную среду М9С. При содержании в масле М9С 10 об. % дисперсии ДЭБЯК-1 период кристаллической решетки модифицированного α -твердого раствора плавно увеличивается (положительный градиент $a_{\alpha 2}$), достигая постоянства на глубинах $h \geq 5$ мкм; концентрационное расслоение материала отсутствует (рис. 4а кривая α_2). При равной объемной концентрации компонентов в смазке (50%:50%) имеет место явно выраженное расслоение исходного твердого раствора Cu-Al (рис. 4, кривые α и α_1). Образующиеся ГЦК — фазы α_1 и α имеют постоянные значения периодов решетки,

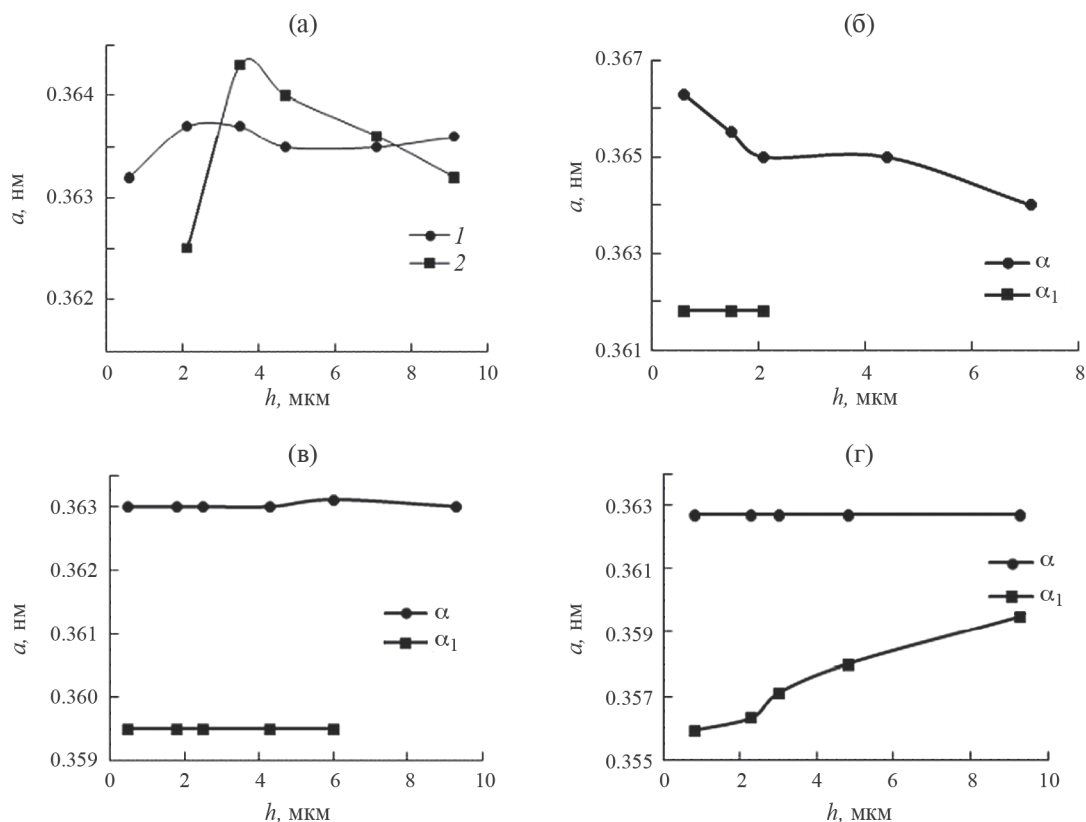


Рис. 3. Изменение периода кристаллической решетки сплава Cu-Al (бронзы БрА5) по глубине h модифицированной зоны после трения образцов в разных смазочных средах; а – состояние после трения в средах М9С, ПАК, ПЭФ-180 (1), после трения в средах ПДГКДОС, ПЭТ C_5 - C_9 (2); б – после трения в среде ДЭБЯК-1; в – после трения в среде ДЭБЯК-2; г – после трения в среде ДЭБЯК-3.

равные $a_{\alpha_1} = 0.3595$ и $a_{\alpha} = 0.3623$ нм соответственно. По данным рентгеноспектрального анализа фаза α_1 по сравнению с фазой α обогащена медью.

Напомним, что все приведенные значения характеристик структуры модифицированного слоя трибоматериала получены в результате одинаковых нагрузочно-скоростных условий испытаний. Поэтому обнаруженные изменения в структурно-фазовом состоянии бронзы с достаточной степенью достоверности можно отнести к прямому физико-химическому воздействию смазочной среды на приповерхностный слой трибоматериала. Следует еще раз подчеркнуть, что именно под воздействием активной смазочной среды деформированный при трении приповерхностный слой бронзы претерпевает изменения не только в количественном соотношении между основным (Cu) и легирующим (Al) компонентами, но и различается своим фазовым составом.

При повышении поверхностной активности компонент смазочной среды, (при увеличении значений гидрофильно-липофильного баланса ПАВ в масле), т.е. при последовательном переходе

от смазочных сред группы I к средам группы III амплитуды σ_s , σ_h остаточных внутренних напряжений первого рода в приповерхностном слое материала увеличиваются (см. рис. 1а). В выражении для термодинамического потенциала Гиббса этого слоя появляется положительный член, представляющий собой упругую энергию, запасенную в этом слое в виде остаточных напряжений. При достаточно большой величине этого члена первоначально однофазный слой теряет свою термодинамическую устойчивость и расслаивается на две (в данном случае) фазы, менее энергетически напряженные и имеющие в сумме пониженную энергию Гиббса. Именно поэтому однофазный слой бронзы, деформированный при трении в смазочных средах III-го типа, превращается в двухфазный, состоящий из двух кристаллографически изоструктурных α -твердых растворов Cu-Al разного состава, один из которых обогащен медью. Указанные факторы определяют кинетические закономерности процесса, связанные с накоплением упругой энергии в трибоматериале при увеличении длительности трибоиспытаний. Последовательным накоплением

упругой энергии в поверхностном слое трибоматериала объясняется, в частности, увеличением в нем относительного объема вторичных фаз с ростом пути трения L . Учитывая вышесказанное, можно полагать, что триботехнические показатели бронзы, получаемые при фрикционной деформации образцов в средах типа III, при их трении в средах типа I и II при таких же энергосиловых и кинетических условиях испытаний вряд ли достижимы.

Перейдем теперь к анализу эволюции характеристик дислокационной структуры трибоматериала в зоне его контактной трибodeформации при трении в рассмотренных средах.

Плотность дислокаций ρ в поверхностном слое трибоматериала можно качественно оценить по значениям физического уширения β_{hkl} рентгеновских линий материала в этой зоне. Соответствующие данные приведены в табл. 3

Поскольку $\rho \sim \beta_{hkl}^2$, можно полагать, что трибоконтантная деформация бронзы в смазочных средах М9С, ПАК, ПЭФ-180, ПДГКДОС, ПЭТ С₅-С₉, М9С+ДЭБЯК-1(9:1) сопровождается увеличением плотности дислокаций ρ в модифицированных слоях α -фазы бронзы. Это свидетельствует об упрочняющем воздействии смазочной среды на приповерхностный слой трибоматериала. Снижение численного значения характеристики β_{311} при ее сканировании по глубине модифицированного слоя h указывает на тенденцию локализации эффекта в слое глубиной до 10 микрон. Смазочная смесь М9С + ДЭБЯК-1(1:1) существенно понижает плотность дислокаций в зоне трибоконтантной деформации по сравнению с таковым для чистого масла М9С. При этом размеры деформационной зоны, которая формирует частицы износа, сохраняется. Сохраняется и толщина модифицированного приповерхностного слоя бронзы, если в процессе ее трибodeформации участвует ДЭБЯК-1 в качестве основной компоненты базовой смазочной среды. Однако значение физического уширения $\beta_{(311)}$ линий деформированной зоны после трения в смазочной смеси М9С + ДЭБЯК-1 (9:1) оказывается ниже не только по сравнению с его исходным состоянием, но и относительно значений β , полученных при трении во всех других средах, указанных в табл. 3. Это означает, что плотность дислокаций в основной структурной составляющей (модифицированном α -твердом растворе Cu-Al) снижается при контактной деформации главным образом под влиянием дисперсной фазы ДЭБЯК-1. В табл. 4 приведены микроструктурные характеристики модифицированного слоя трибоматериала после трибоиспытаний образцов в смазочных средах ДЭБЯК-2 и ДЭБЯК-3 (сравнить с данными рис. 4в–г).

При трении в смазочных средах ДЭБЯК-2 и ДЭБЯК-3, как и в смазочной среде ДЭБЯК-1, имеет

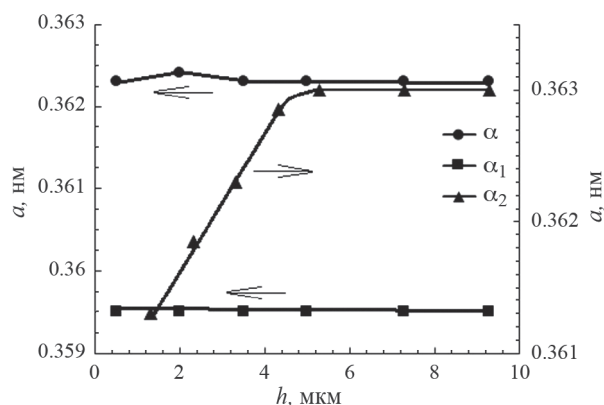


Рис. 4. Изменение периода кристаллической решетки структурных составляющих модифицированной зоны по ее толщине при деформации трением в смеси М9С+ДЭБЯК-1: для фаз α и α_1 — при объемном соотношении компонентов 1:1, для фазы α_2 — при соотношении 9:1.

место снижение величины структурного параметра β_{hkl} ; толщина модифицированного слоя $h_{\max}$ составляет также $h_{\max} \approx 10$ мкм. При испытаниях в смазках ДЭБЯК-1, ДЭБЯК-2 и ДЭБЯК-3 наблюдается зависимость величины уширения рентгеновских линий β_{311} микроструктурных составляющих (α и α_1 — фаз) от значения угла смачивания ϕ смазочной среды. Следовательно, интенсивность процессов микродеформации кристаллической решетки материала, находящегося во фрикционном контакте, аналогично структурно-фазовым превращения в нем, определяются значениями межфазной поверхностной энергии σ_{LS} на границе «смазка — бронзовый образец».

Из данных табл. 4 также следует, что модифицированные трением в поверхностно-активных средах ДЭБЯК-2, —3 фазы (α) и (α_1) накапливают разную плотность дислокаций. Действительно, значение физического уширения линий α -фазы β_{311}^{α} оказывается ниже, чем значение $\beta_{311}^{\alpha_1}$ для фазы α_1 . При трибоиспытаниях в смазочной дисперсной системе смеси М9С+ДЭБЯК-1—1:1 разница в степени микродеформации структурных составляющих усиливается (см. рис. 5). Многочисленные опыты показывают, что по всей толщине модифицированного поверхностного слоя выполняется соотношение $\beta_{hkl}^{\alpha f} \leq \beta_{hkl}^{\alpha in} \leq \beta_{hkl}^{\alpha 1 f}$.

Экспериментально установленная в работах [15, 17] зависимость между величиной $\beta_{(hkl)}$ и характеристикой остаточной деформации δ имеет вид:

$$\beta^{1/2} = \beta_0^{1/2} + k\beta^{1/2}. \quad (4)$$

Используя соотношение (4), можно получить оценку соотношения $\delta_{\alpha_1}/\delta_{\alpha} = 2.25$.

Таблица 3. Физическое уширение рентгеновских линий β_{311} на рентгенограммах приповерхностного слоя α -фазы бронзы БрА5 при трении в разных смазочных средах

Поверхность, смазочная среда		$h = 1$ мкм	$h = 5$ мкм	$h = 10$ мкм
		Значение β_{311} , 10^{-3} , рад.		
Исходное состояние поверхности $R_a = 0.63$ мкм		30.0	17.5	13.0
Трение в смазочной среде, $R_a = 0.04\text{--}0.63$ мкм	М9С	38.0	22.0	14.0
	ПАК	38.5	22.3	14.0
	ПЭФ-180	39.0	23.0	13.5
	ПДГКДОС	37.5	18.8	13.5
	ПЭТ C ₅ -C ₉	36.5	18.0	13.5
	М9С+ДЭБЯК-1(9:1)	33.5	17.5	13.0
	М9С+ДЭБЯК-1(1:1)	26.0	17.0	11.5

Обозначения: R_a – среднеарифметическое отклонение высот профиля поверхности (среднеарифметическая микрошероховатость поверхности), h – глубина модифицированного слоя.

Таблица 4. Физическое уширение рентгеновских линий структурных составляющих поверхностного слоя бронзы БрА5 при трении

Среда	ДЭБЯК-2, $\varphi = 17^\circ$				ДЭБЯК-3, $\varphi = 15^\circ$			
Фаза	α		α_1 (обогащенная медью фаза)		α		α_1 (обогащенная медью фаза)	
h , мкм	1	10	1	10	1	10	1	10
$\beta_{(311)}$, 10^{-3} рад.	22.5	12.5	27.0	12.5	20.0	11.5	25.5	11.5

Обозначения: h – глубина точки наблюдения в модифицированном слое.

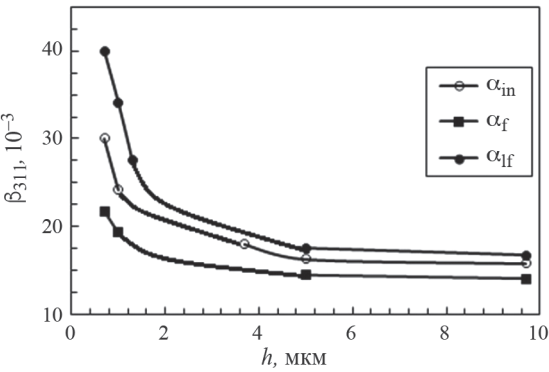


Рис. 5. Изменение физического уширения рентгеновских линий структурных составляющих α и α_1 – фаз при трении бронзы БрА5 в смазочной смеси (М9С+ДЭБЯК-1) с соотношением компонентов 1/1: α_{in} – исходное состояние α -фазы; α_f – первичная модифицированная фаза (α) после трения; α_{lf} – выделившаяся вторичная фаза после трения.

С учетом зависимости твердости H деформированного металла от параметра β_{hkl} в виде $H \sim \delta^{1/2}$ [15,18] можно рассчитать, что упрочняющий

α_1 – фазу эффект действия смазочной среды в 1.5 раза превосходит разупрочняющий эффект влияния этой среды на микромеханическое состояние α -фазы.

Ранее уже отмечалось, что при оценке качества работы трибосопряжений чаще всего используется практически наиболее важный интегрально-системный критерий – показатель интенсивности изнашивания I_h . В табл. 5 приведены значения интенсивности изнашивания I_h бронзы БрА5 в условиях ее трибоконтактной деформации в анализируемых дисперсных системах – смазочных средах, принадлежащих различным технологическим группам.

Найденные значения интенсивности изнашивания бронзы БрА5 при трении в смазочных средах II и III технологических групп оказываются заметно ниже величин, утвержденных нормативными документами для функционирования ряда тяжелонагруженных промышленных трибосопряжений, например, колодочных тормозов, цилиндро-поршневых групп компрессоров, подшипников скольжения, зубчатых мелко модульных передач, шарнирно-болтовых соединений и др. (5-й – 6-й таксономические классы износостойкости) [19,20].

Таблица 5. Интенсивность изнашивания I_h бронзы БрА5 в различных смазочных средах

	Группа I (рис. 2)			Группа II (рис. 2)		Группа III (рис. 2)		
среда	М9С	ПЭФ-180	ПАК	ПДГКДОС	ПЭТ C_5-C_9	ДЭБЯК-1	ДЭБЯК-2	ДЭБЯК-3
I_h	4×10^{-8}	2.0×10^{-7}	1.5×10^{-7}	1.2×10^{-7}	1.5×10^{-8}	1.5×10^{-7}	3.0×10^{-8}	2.2×10^{-8}

Отметим теперь некоторые особенности полученных результатов с точки зрения физико-химического материаловедения. При трении сплава в первой технологической группе смазочных сред (М9С, ПЭФ-180, ПАК) проявляется тенденция увеличения интенсивности изнашивания поверхностного слоя материала с ростом физического уширения линий β_{311} в зоне его деформации при неизменности периода кристаллической решетки a в этой зоне. При этом на поверхности трения наблюдаются коррозионные каверны и тончайшие островковые оксидные пленки, плотность распределения которых выше для образцов с более высоким уровнем поверхностного разрушения. Эти процессы создают основу для реализации отрицательного градиента механических характеристик по глубине модифицированного слоя трибоматериала.

При трении в средах ПДГКДОС, ПЭТ C_5-C_9 (технологическая группа II) наблюдается уменьшение уровня поверхностного разрушения по сравнению с таковым для сред, условно отнесенных к первой технологической группе. Наименьшее значение I_h наблюдается при использовании в качестве смазочной среды пентаэритритового полиэфира ПЭТ C_5-C_9 . По сравнению с износом, наблюдаемым при трении бронзы в масле М9С, износ трибоматериала при трении в смазке ПЭТ C_5-C_9 уменьшается более чем в 2.5 раза, по сравнению с износом в ПАК, износ в этой смазке уменьшается в 10 раз, а по сравнению с износом в среде ПЭФ-180 он меньше почти в 13 раз. Принимая во внимание экспериментально установленные особенности структурных характеристик модифицированного при трении поверхностного слоя бронзы, можно полагать, что именно процесс диффузии алюминия в зоне деформации создает предпосылки для реализации положительного градиента механических свойств и обеспечивает некоторое снижение уровня упрочняющего эффекта в трибоматериале. Эти факторы являются весьма благоприятными для повышения износостойкости модифицированного поверхностного слоя латуни при работе трибосопряжения со смазкой ПЭТ C_5-C_9 . Кроме того, металлографический анализ показывает, что структурно-фазовые превращения в приповерхностном слое трибоматериала, сопровождающиеся снижением упрочняющего эффекта и усилением эффекта пластифицирования, способствуют

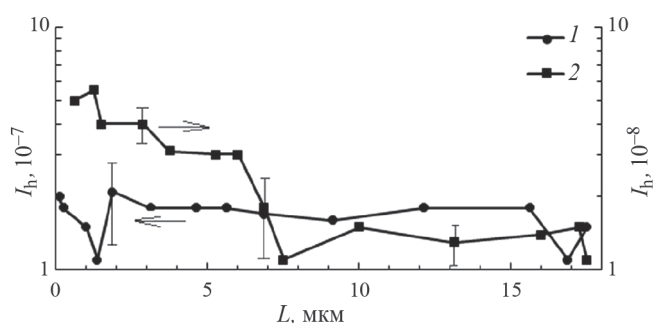


Рис. 6. Зависимости интенсивности изнашивания I_h бронзы БрА5 при трении в смазочной дисперсии ДЭБЯК-1/М9С от пути трения L : 1 – соотношение компонентов 1/9; 2 – 1/1.

ингибированию процесса окисления поверхности контакта, что также увеличивает ресурс работы трибосопряжения.

Уровень интенсивности изнашивания бронзы при трении в средах группы ДЭБЯК (-1, -2, -3) также, как и кинетика процессов структурно-фазовых превращений во фрикционном контакте, зависят от того, насколько смазочная дисперсная система смачивает поверхность трения: величина I_h уменьшается с уменьшением критерия Юнга γ и межфазной энергии σ_{SL} смазки (см. табл. 1 и 5).

Вместе с тем, присутствие эфира ДЭБЯК-1 в качестве дисперсной фазы в масле М9С также существенно изменяет уровень интенсивности изнашивания бронзы, см. рис. 6.

При трении бронзы в смазочной дисперсии «полиэфир ДЭБЯК-1/масло М9С» в пропорции 1:9 износ образцов увеличивается практически на порядок по сравнению с их износом в чистом масле. При этом интенсивность износа бронзы в этой смеси достигает величины, характерной для трения в среде чистого полиэфира ДЭБЯК-1, см. рис. 6, кривая 1. Увеличение концентрации дисперсной фазы ДЭБЯК-1 в дисперсионной среде масла М9С до 50% повышает износостойкость бронзы почти в 4 раза по сравнению с ее износом в чистом масле и примерно на порядок по сравнению с ее износом в чистом полиэфире. Однако период достижения режима установившегося трения оказывается в этом случае достаточно длительным, см. рис. 6, кривая 2.

Металлографические исследования, проведенные непосредственно после испытаний образцов бронзы на трение и износ в смазочной дисперсной системе ДЭБЯК-1/М9С выявляют качественно различное состояние поверхности трения образцов, зависящее от состава смазки. При объемном соотношении компонентов смеси 1/9 на поверхности трения формируются лишь отдельные, островковые участки поверхности, свободные от оксидов, и большие площади, покрытые образующим сплошную пленку слоем оксидов. Профилометрические исследования оксидированной поверхности трения свидетельствуют о том, что уровень неровности ее профиля (микрошероховатость) соответствует значению $R_a = 0.63$ мкм, в то время как на выглаженных трением участках, свободных от оксидов, он существенно ниже и достигает величины $R_a = 0.16$ мкм. При соотношении компонентов системы М9С/ДЭБЯК-1–1/1 количество оксидов становится значительно меньше; шероховатость поверхности трения бронзы снижается, как по сравнению со значением R_a , полученным при трении в чистой среде М9С ($R_a = 0.32$ мкм), так и в среде ДЭБЯК-1/М9С – 1/9, и составляет $R_a = 0.04$ мкм.

Таким образом, для оптимизации таких ключевых триботехнических характеристик, как интенсивность изнашивания и микрогеометрия поверхности трения, наиболее перспективными присадками для смазочных материалов промышленного изготовления, применяемых в трибосопряжениях «бронза – сталь», являются следующие дисперсные системы: М9С, ПЭТ C_5-C_9 , ДЭБЯК, а ДЭБЯК-1/М9С в соотношении (1:1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность экспериментальных данных по интенсивности изнашивания, характеризующей уровень поверхностного разрушения в условиях деформации трением в смазочно-дисперсных системах разного состава, в сопоставлении с характеристиками структурного состояния зоны деформации бронзы БрА5, работающей в нагруженной трибопаре со сталью 45, может служить надежной методологической и метрологической основой выбора смазок, эффективных для применения в аналогичных трибосопряжениях в широком диапазоне скоростей, температур и давлений.

Наиболее всестороннюю оценку антифрикционной эффективности испытанных смазочно-дисперсных систем, таких как синтетическое масло М9С; полиэфиры ПДГКДОС, ПЭТ C_5-C_9 , ПАК, ДЭБЯК, ПЭФ-180; а также смеси ДЭБЯК-1/М9С при соотношении компонентов 1/1 и 1/9 можно получить, используя критериальные подходы, отражающие разные масштабные уровни работы трибосистемы. Это макромасштабный

интегрально-системный критерий – интенсивность изнашивания, и микро- и наномасштабные структурные критерии: физическое уширение рентгеновских линий, которое определяет плотность дислокаций и уровень микронапряжений в деформированном металле, а также период кристаллической решетки, определяющий уровень напряжений первого рода в металлическом материале и его элементный состав. Анализ совокупности экспериментальных данных, соответствующих разным масштабам системным уровням работы трибосопряжения, целесообразно проводить с позиций выявления способов реализации положительного градиента механических свойств модифицированного приповерхностного слоя трибоматериала, обеспечивающего оптимальный режим работы трибопары. Использование в смазочно-дисперсной системе поверхностно-активных составляющих – ПАВ, следует рассматривать как эффективный способ формирования устойчивого положительного градиента механических свойств, который реализуется благодаря эффекту адсорбционного пластифицирования (ЭР).

Экспериментальные исследования влияния смазочной среды на процесс трибологического деформирования бронзы показали, что при взаимодействии металла с инактивной средой характеристики его механических свойств не изменяются. Под действием смазочно-дисперсных систем, содержащих ПАВ, происходит поверхностное пластифицирование трибоматериала, приводящее к снижению предела текучести его приповерхностного слоя (реализуется ЭР). При образовании на поверхностях трибопары пассивирующих окисных пленок происходит упрочнение приповерхностного слоя трибоматериала и повышение его предела текучести.

Изменение механических свойств приповерхностных слоев трибоматериала связано с характером и особенностями его напряженного состояния в зоне трибоконтактного взаимодействия. Возникающие в трибоматериале в результате фрикционного воздействия остаточные напряжения существенно влияют на формирование его структурного состояния. В результате трибodeформации в смазочно-дисперсной системе, включающей ПАВ, в трибоматериале формируется приповерхностный (модифицированный) слой с особыми, отличными от исходного состояния, свойствами и градиентными структурными состояниями, которые и определяют уровень поверхностного разрушения материала при трении.

ВЫВОДЫ

Установлено несколько типов структурно-фазовых превращений, происходящих в поверхностно-модифицированном слое бронзы БрА5 при ее

трении по стали Ст45 в испытанных смазочно-дисперсных системах.

Структура модифицированного слоя бронзы характеризуется увеличением в нем плотности дислокаций по сравнению с исходным шлифованным состоянием материала. Основным следствием влияния дисперсной смазочной системы на трибоматериал в этом случае является поверхностно-упрочняющий эффект. Фазовый состав поверхностного слоя бронзы сохраняется в виде α -твердого раствора Cu-Al. Структура такого типа формируется при трибodeформации бронзы в смазочных дисперсных системах ПЭФ-180, ПАК, М9С, обуславливая уровень интенсивности ее изнашивания 2.0×10^{-7} , 1.5×10^{-7} и 4.0×10^{-8} соответственно (7 и 8 классы износостойкости).

При трении в полиэфирах ПДГКДОС, ПЭТ C_5 - C_9 в модифицированном слое бронзы также формируется более высокая плотность дислокаций по сравнению с исходным состоянием, т.е. при трибodeформации в этих дисперсных смазочных системах также имеет место упрочняющий эффект смазочной среды. Однако уровень упрочнения поверхностного слоя бронзы при трении в этих средах оказывается ниже, чем в ПЭФ-180, ПАК, М9С. При этом уменьшение упрочняющего влияния среды ПЭТ C_5 - C_9 более выражено по сравнению со средой ПДГКДОС. Другая особенность воздействия этих двух сред на процесс трения состоит в том, что под их влиянием в модифицированном слое создается диффузионный поток атомов алюминия, направленный к поверхности контакта и формирующий в приповерхностном слое трибоматериала положительный градиент параметра решетки a . Это означает, что при трении бронзы в указанных средах в ее поверхностном слое реализуются два противоположных с точки зрения износостойкости эффекта – упрочняющий и пластифицирующий. Преобладающим в этом случае является упрочняющий эффект. Тем не менее, износостойкость бронзы при ее трении в этих средах повышается: в среде ПЭТ C_5 - C_9 износ бронзы оказывается почти в два раза ниже, чем при трении в масле М9С.

При трибodeформации в смазочных дисперсных системах ДЭБЯК (-1, -2, -3) в приповерхностном модифицированном слое бронзы под влиянием значительных остаточных напряжений 1 рода происходит спинодальный распад исходного твердого раствора Cu-Al на два кристаллографически изоструктурных ему твердых раствора – фазу α и фазу α_1 , которые отличаются между собой концентрацией атомов алюминия. Количество фазы α_1 , обогащенной медью, увеличивается с ростом поверхностной активности смазочной среды (или с уменьшением ее краевого угла смачивания ϕ): при $\phi = 19^\circ$ оно не превышает 15%, при $\phi = 17^\circ$ составляет около 40%, при $\phi = 15^\circ$ достигает 60% от

общего объема зоны трибodeформации. При этом износостойкость бронзы повышается при увеличении доли обогащенной медью фазы α_1 , которая располагается непосредственно под поверхностью трибоматериала. Однако в результате появления на ней оксидной пленки в нижележащем слое трибоматериала увеличивается плотность неподвижных дислокаций и их скоплений. В результате среды ДЭБЯК (-1, -2, -3) вызывают в модифицированном слое как пластифицирующий, так и упрочняющий эффекты, совместное действие которых определяют уровень поверхностного разрушения, соответствующий 8-му классу износостойкости. Использование смазочной дисперсной системы ДЭБЯК-1/М9С обеспечивает качественно такой же эффект, а ее способность создавать условия для проявления пластифицирующего эффекта при соотношении компонентов (1/1) приводит к повышению износостойкости бронзы при трении в такой комбинированной смазочной среде примерно в 4 раза по сравнению с износостойкостью той же трибопары, работающей в чистом масле.

Обобщая результаты анализа роли поверхностно-активной среды в создании условий для проявления максимальной износостойкости и реализации явления избирательного переноса в трибосопряжениях «бронза – сталь», можно заключить, что дисперсные системы ПЭТ, ДЭБЯК, ДЭБЯК/М9С являются достаточно эффективными смазочными средами, способствующими образованию износостойкой структуры бронзы БрА5. Эти среды могут быть успешно использованы для создания смазочных композиций, способных реализовать явление ИП в узлах трения приборов и машин промышленности.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Л.Н. Петровой за консультации по выбору составов смазочно-дисперсных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shchukin E.D.* Physical–Chemical Mechanics of Solid Surfaces. / in: Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Second Edition. N. Y.: Taylor and Francis, 2012. P. 1.
2. *Ахматов А.С.* Молекулярная физика граничного трения. М.: Физматгиз, 1963. 427 с.
3. *Костецкий Б.И., Натансон М.Э., Бершадский Л.И.* Механо-химические процессы при граничном трении. М.: Наука, 1972. 170 с.
4. *Заславский Ю.С.* Механизм действия противоизносных присадок к маслам. М.: Химия, 1978. 224 с.
5. *Гаркунов Д.Н.* Триботехника. М.: Изд-во МСХА, 2002. 632 с.
6. *Савенко В.И.* // Эффект безызносности и триботехнологии. 1994. № 3–4. С. 26.

7. Савенко В.И., Шукин Е.Д. // Трение и износ. 1987. Т. 8. № 4. С. 581.
8. Суворов Э.В. Дифракционный структурный анализ. М.: Юрайт, 2023. 309 с.
9. Петухов В.Ю., Гумаров Г.Г. Исследование поверхностных слоев твердых тел методом скользящего рентгеновского пучка. Казань: КГУ, 2009. 16 с.
10. Шукин Е.Д., Савенко В.И., Малкин А.И. Лекции по физико-химической механике. М.: Нобель пресс. 2015. 680 с.
11. Шукин Е.Д., Савенко В.И., Качанова Л.А. // Поверхность. 1982. № 2. С. 25–41.
12. Westwood A.R.C., Ahern J.S., Mills J.J. // J. Colloids and Surfaces. 1981. V.2. No.1. P. 1.
13. Савенко В.И., Шукин Е.Д. // Поверхность. 1987. № 12. С. 20.
14. Савенко В.И., Шукин Е.Д. // Там же. 1989. № 8. С. 129.
15. Рыбакова Л.М., Куksenova Л.И. Структура и износостойкость металла. М.: Машиностроение, 1982. 212 с.
16. Гегузин Я.Е. // УФН. 1986. Т. 149. № 1. С. 149.
17. Флейшер Р., Хиббард У. Упрочнение при образовании твердого раствора // Структура и механические свойства металлов. М.: Металлургия, 1967. С. 85.
18. Марковец М.П. Определение механических свойств металлов по твердости. М.: Машиностроение, 1979. 191 с.
19. Справочник по триботехнике. / Под общ. ред. Хебды М., Чичинадзе А.В. Т. 1. Теоретические основы. М.: Машиностроение, 2089. 400 с.
20. Чичинадзе А.В., Браун Э.Н., Буше Н.А., и др. / Под общ. ред. А.В. Чичинадзе. / Основы трибологии (трение, износ, смазка). 2-е изд. переработ. и доп. — М.: Машиностроение, 2001. 664 с.

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
“ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ”

УДК 543.544

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОЛИЗА ИСКУССТВЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ
КАМНЕЙ. ЧАСТЬ 1. ПОЛИЭФИРНЫЕ И АКРИЛОВЫЕ КАМНИ¹

© 2024 г. А. В. Ульянов^а, И. А. Полунина^а, Р. Х. Залавутдинов^а, А. К. Буряк^{а, *}

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН 119071 Москва, Россия

*e-mail: akburyak@mail.ru

Поступила в редакцию 20.12.2023 г.

После доработки 20.12.2023 г.

Принята к публикации 29.12.2023 г.

Методами термодесорбционной масс-спектрометрии и рентгеноспектрального микроанализа исследованы образцы искусственных полимерных камней с различным содержанием акрилатов. Обнаружено, что при температурах до 100°C акриловый и полиэфирный искусственные камни обладают примерно одинаковой термостойкостью. При нагревании материалов выше 100°C состав продуктов их термолитического разложения отличается: из полиэфирного камня помимо метилметакрилата (третий класс опасности), продукта распада полиметилметакрилата, выделяются небольшие количества токсичных соединений второго класса опасности (диэтилфталат, стирол), которые были использованы при производстве и формовании полиэфирного камня. Дана оценка энергетики наблюдаемых процессов.

Ключевые слова: искусственные камни, акриловая и полиэфирная смолы, масс-спектрометрия, термодесорбция

DOI: 10.31857/S0044453724070086, **EDN:** PVGWUT

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные композиционные материалы получили большое распространение в различных областях современной техники, так как обладают эксплуатационными характеристиками, выгодно отличающимися их от традиционных конструкционных материалов. Благодаря сочетанию легкости, прочности, низкой теплопроводности и гигроскопичности, такие материалы открывают широкие возможности как для совершенствования уже существующих конструкций, так и для разработки новых. Кроме того, технологические процессы формования изделий из полимерных композитов обладают существенно меньшей энергоемкостью по сравнению с технологиями обработки конструкционных природных материалов [1, 2]. Одним из перспективных видов композитов являются искусственные полимерные камни, имитирующие природный камень. Акриловый камень на основе полиметилметакрилата (ПММА), наполненного гидроксидом алюминия, был запатентован в 1967 г. фирмой DuPont под брендом *Corian* [3]. ПММА обеспечивает прочность композита, его термопластичность, долговечность и эстетические

качества. Но ПММА, минеральный наполнитель, полученный из бокситов, и пищевые красители, входящие в состав *Corian* — повышают цену акрилового камня [4]. Более дешевыми материалами являются полиэфирные камни с заменой большей части ПММА на полиэфирные смолы (например, изофталевую и ортофталевую) и с использованием не только минеральных, но и органических пигментов [5]. В отличие от термопластичного твердого ПММА, допускающего горячее формование нужных изделий [4–7], жидкая полиэфирная смола отверждается в процессе изготовления композиционных материалов. При этом из смолы выделяется токсичный стирол, испарение которого из готового камня может продолжаться более двух недель [5, 6]. Полиэфирный камень, как утверждает производители, по декоративным качествам почти не уступает акриловому и даже более устойчив к высоким температурам [5–7].

Искусственные камни широко применяются в быту, медицине, строительстве и производстве мебели, так как они непористые, прочнее натуральных материалов и легко ремонтируются [5]. Однако при производстве этих композитов и последующей переработки в отходы происходит их нагревание до 200°C и выше. В процессе эксплуатации полимерных камней в качестве корпусов телевизоров и компьютеров, светильников, каминов,

¹ Доклад на конференции, посвященной 125-летию со дня рождения академика АН СССР П. А. Ребиндера (Москва, ИФХЭ РАН, 2–6 октября 2023 года)

Таблица 1. Состав образцов искусственного полимерного камня (по данным рентгеноспектрального микроанализа)

Образец	Элемент, мас. %								
	C	O	Al	Si	Na	S	Ca	Co	P
№ 1	53.49	40.70	4.73	0.09	0.72	0.06	0.06	0.15	0
№ 2	49.09	39.73	10.28	0.42	0.20	0.05	0	0.14	0.09

операционного оборудования, столов и кухонных столешниц возможен их контакт с горячими предметами и пищей.

Цель данного исследования – изучение особенностей термолитиза искусственных полимерных камней и исследование состава продуктов, образующихся при нагревании данных композиционных материалов, так как в литературе отсутствуют экспериментальные доказательства отсутствия выделения токсичных соединений из полимерных композитов в процессе их эксплуатации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованы два образца искусственного камня: № 1 – Corian Glacier White (DuPont, США) и № 2 – Montelli Elba (DuPont Montelli, КНР). Примерный заявленный состав композиционных материалов [3, 5]: наполнители – гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, полученный из боксита, и аэросил (более 50%), полимерные связующие – ПММА и полиэфирные смолы с добавкой метилметакрилата (ММА) (более 48%), минеральные пигменты и различные добавки. В таблице 1 приведен элементный состав исследованных образцов, определенный методом рентгеноспектрального микроанализа на микроанализаторе Camebax (Cameca, Франция) с использованием энергодисперсионного твердотельного детектора $\text{Si}(\text{Li})$. Режим съемки: ускоряющее напряжение 15 кВ, ток 5 нА, время набора спектра 100 с, угол 40° , остаточный вакуум в колонне 10^{-5} Торр.

Результаты исследования показали, что образец № 2 отличается от образца № 1 несколько меньшим содержанием органических веществ, но значительно большим содержанием наполнителей (соединений алюминия и кремния). Наличие микропримесей кобальта, серы и фосфора обусловлено присутствием в полимерах остатков отвердителей, ускорителей, пластификаторов, эмульгаторов и стабилизаторов.

Для исследования термостабильности образцов и изучения образовавшихся продуктов их термолитиза использовали метод термодесорбционной масс-спектрометрии, позволяющий проводить качественную и количественную идентификацию выделяющихся веществ и давать оценку

энергетических параметров протекающих процессов. Образцы массой 1 мг помещались в кварцевую ампулу, которая вводилась в область источника ионов масс-спектрометра JEOL JMS-D300 (Jeol, Япония) вместе с нагревателем. Скорость нагрева образца 20 град мин^{-1} в диапазоне $30\text{--}430^\circ\text{C}$. Масс-спектры электронной ионизации получены в режиме положительных ионов в диапазоне масс $40\text{--}450 \text{ Да}$ с прямым вводом образца. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ, ускоряющее напряжение 3 кВ, ток ионизации 300 мкА. Идентификацию соединений осуществляли с помощью программы библиотечного поиска и на основании расшифровки масс-спектров с использованием основных закономерностей фрагментации органических соединений при ионизации электронами [8]. Данные о количественном составе получали, используя стандарты, либо предполагая, что сечения ионизации стандартов и близких к ним по структуре веществ одинаковы. Кинетические параметры процессов образования обнаруженных соединений рассчитывали методом характеристических точек [9], который может использоваться даже при частичном наложении десорбционных пиков.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены термодесорбционные кривые по полному ионному току (ПИТ), полученные при нагревании исследованных образцов полимерных камней. На термодесорбционной кривой образца № 1 (рис. 1, 1) наблюдаются два пика с максимумами при 470 и 615 К. Энергия активации выделения E_a продуктов термообработки в области 470 К составляет 70 кДж/моль (порядок реакции $n=1$), при 615 К $E_a = 150 \text{ кДж/моль}$ ($n=1$), что характерно для процессов десорбции и деструкции молекул.

На термодесорбционной кривой образца № 2 (рис. 1, 2) также наблюдается два пика с максимумами при 460 и 695 К. Величина E_a выделения продуктов термолитиза в области 460 К составляет 65 кДж/моль ($n=2$), при 695 К $E_a = 160 \text{ кДж/моль}$ ($n=1$).

Масс-спектры продуктов выделения из исследованных образцов искусственных камней

в максимуме низкотемпературных пиков на их термодесорбционных кривых (460–470 К) приведены на рис. 2. Методом масс-спектрометрии установлено, что при комнатной температуре и нагревании до 273 К из акрилового и полиэфирного камней практически не выделяется органических соединений. Но при дальнейшем повышении температуры начинается интенсивное выделение ММА ($C_5H_8O_2$, основные характеристические ионы с m/z 41, 69, 100). Низкотемпературный максимум выделения ММА из обоих образцов наблюдается при температуре выше $T_{кип}$ чистого ММА (373 К) и $T_{кип}$ ПММА (433 К). Величина E_a выделения ММА из обоих образцов составляет 65 кДж/моль ($n=1$), т.е. практически одинакова (рис. 3).

По-видимому, в этой области выделяется свободный ММА и ММА, образующийся при термодеструкции ПММА, который в разных количествах присутствует в обоих образцах искусственного камня [5].

Кроме ММА в области 373–550 К из образца № 1 в незначительных количествах выделяется изобутиловый эфир 2,2,4-триметил-3-карбокси-пропилпентановой кислоты (характеристические ионы с m/z 71, 43, 159), а из образца № 2 — диэтиловый эфир 1,2-бензолдикарбоновой кислоты, т.е. диэтилфталат (характеристические ионы с m/z 149, 177, 222), и 1,2-циклогександион (характеристические ионы с m/z 112, 70, 83, 55). Масс-спектры этих соединений, полученные экспериментально, подтверждены литературными данными и результатами библиотечного поиска [8, 9]. Кроме того, в масс-спектре образца № 2 обнаружены ионы, характерные для стирола ($T_{кип}$ 418 К) и других ароматических соединений с m/z 104–106 [8, 9].

Выделение диэтилфталата (основной интенсивный ион с m/z 149) из образца № 2 начинается уже при 380 К с максимумом при 455 К (рис. 4а). Величина E_a выделения диэтилфталата составляет 65 кДж/моль ($n=1.5$). В небольших количествах выделение диэтилфталата продолжается до 700 К с максимумом при 695 К, когда разрушаются полимерные смолы. Фталаты широко применяются в нашей стране и за рубежом как пластификаторы полимерных материалов, это токсичные соединения [10, 11]. Выделение диэтилфталата, изобутилового эфира триметилкарбоксипропилпентановой кислоты, циклогександиона и стирола происходит в результате их десорбции из разрушающихся полимерных смол, содержащих эти добавки в виде пластификаторов, стабилизаторов, регуляторов молекулярной массы и остатков растворителей [6, 10].

Интенсивность выделения ММА из акрилового камня значительно выше, чем из полиэфирного.

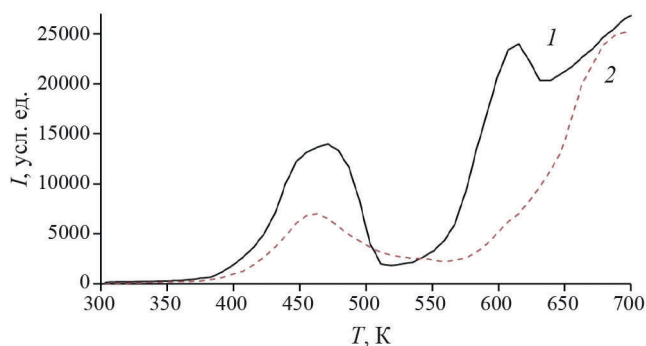


Рис. 1. Термодесорбционные кривые (по полному ионному току) продуктов выделения из акрилового и полиэфирного камней: 1 — образец № 1, 2 — образец № 2.

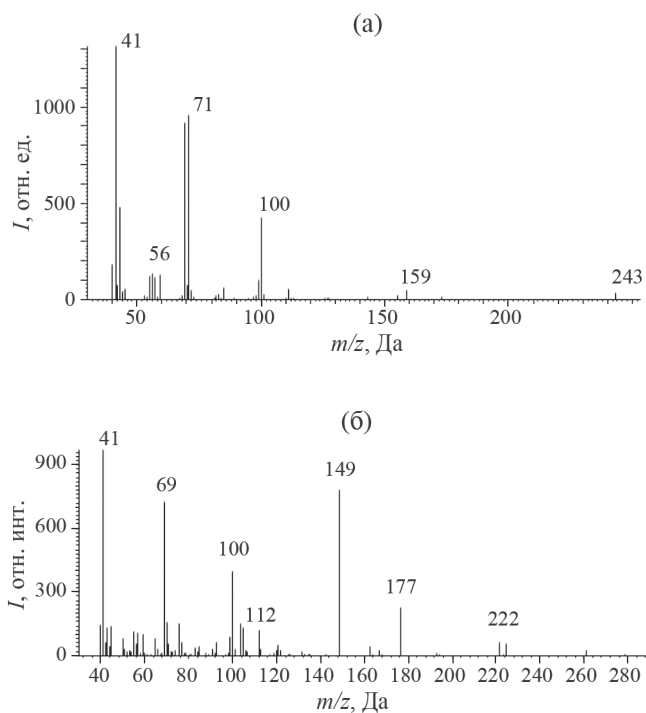


Рис. 2. Масс-спектры продуктов выделения из акрилового и полиэфирного камней в максимуме низкотемпературных пиков на их термодесорбционных кривых: а — образец № 1, б — образец № 2.

Особенно это заметно при высоких температурах, когда разлагается основная масса полимерных смол (рис. 3). При 607 К интенсивность выделения ММА из образца № 1 почти в 15 раз выше, чем из образца № 2. В области 373–550 К из образца № 1 выделяется ММА почти в 1.5 раза больше, чем из образца № 2. Кривая термодесорбции ММА из образца № 1 (рис. 3, 1) практически идентична кривой термодесорбции по ПИТ (рис. 1, 1), что

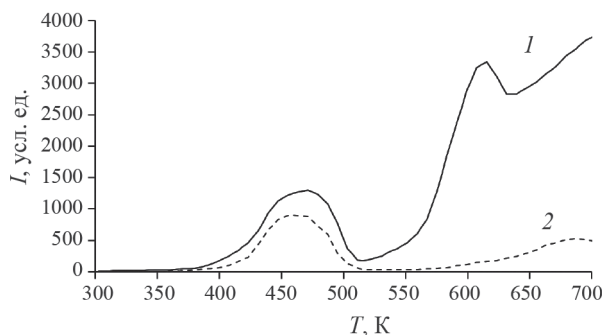


Рис. 3. Масс-термограммы выделения ММА при нагревании акрилового и полиэфирного камней: 1 — образец № 1, 2 — образец № 2.

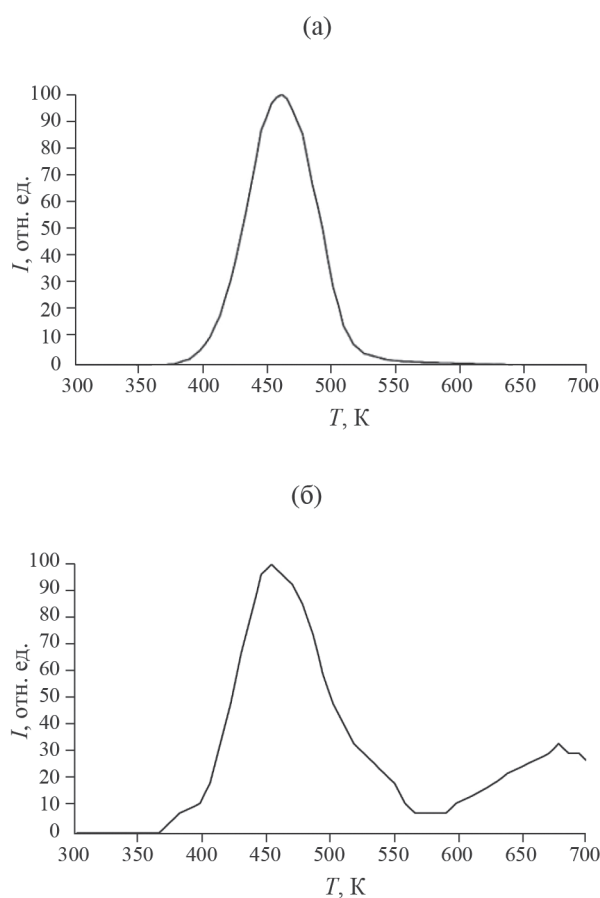


Рис. 4. Масс-термограммы выделения: а — изобутилового эфира 2,2,4-триметил-3-карбоксипропилпентановой кислоты (m/z 71) из образца № 1, б — диэтилового эфира 1,2-бензолдикарбоновой кислоты (m/z 149) из образца № 2.

объяснимо, так как известно, что основной продукт термолитиза акрилового камня — ММА [4]. При пиролизе образца № 2 выделение ММА значительно меньше, чем выделение продуктов термолитиза

полиэфирных смол — углеводов, воды и оксидов углерода (рис. 1, 2 и 3, 2 соответственно) [9].

Таким образом, при небольших температурах акриловый и полиэфирный камень обладают примерно одинаковой термостойкостью, но состав продуктов выделения несколько различается. При нагревании выше 373 К из обоих образцов выделяется ММА, который, по данным [11], относится к третьему классу опасности. Его предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе рабочей зоны составляет 10 мг м^{-3} . ММА чрезвычайно легко диффундирует через пластики [4] и оказывает угнетающее действие на центральную нервную систему, вызывает раздражение слизистых оболочек и кожи, аллергические реакции [12]. Из полиэфирного камня (№ 2) при 380 К и до 700 К выделяется еще более токсичный диэтилфталат, который относится ко второму классу опасности (ПДК 0.5 мг м^{-3}) [11]. Общетоксическое действие диэтилфталата характеризуется политропностью: нарушаются трофические процессы, функции печени, почек, системы крови, центральной нервной системы. Интенсивное выделение стирола (второй класс опасности) регистрируется даже по запаху при производстве полиэфирного камня. Стирол, влияющий на функции эндокринной и центральной нервной системы [11], выделяется при термолитизе этого композита даже спустя большое количество времени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом термодесорбционной масс-спектрометрии установлено, что акриловый и полиэфирный искусственные камни при температурах до 500 К обладают примерно одинаковой термостойкостью. При нагревании выше 273 К из обоих камней выделяется токсичный метилметакрилат (третий класс опасности). Термолитиз полиэфирного камня сопровождается дополнительным выделением еще более токсичных соединений второго класса опасности — диэтилфталата и стирола.

Проведенное исследование термолитиза полимерных искусственных камней и масс-спектрометрическое изучение состава продуктов, выделяющихся при нагревании данных материалов, не позволяет рекомендовать высокотемпературную утилизацию их отходов и эксплуатацию искусственных камней, особенно полиэфирных, при температурах выше 373 К.

Авторы благодарят Центр коллективного пользования ИФХЭ РАН за предоставленное для исследований оборудование.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИФХЭ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранова Е.В. // Университетская наука. 2023. № 1. С. 15.
2. Мэтьюз Ф., Ролингс Р. Композитные материалы. М.: Техносфера, 2004.
3. DuPont™ в России.
<http://www.dupont.ru/products-and-services/construction-materials/surface-design-materials>.
4. Добский В. Полиметилметакрилат. М.: Химия, 1972.
5. The Birth Of Solid Surface.
<https://web.archive.org/web/20141026014004/http://njquartz.com/the-birth-of-solid-surface>.
6. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007.
7. Коршак В.В. Технологии пластических масс. М.: Химия, 1985.
8. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Техносфера, 2015.
9. Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1980.
10. Шефтель В.О. Вредные вещества в пластмассах. М.: Химия, 1991.
11. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.3532-18. М.: РРПОХБВ Минздрава России, 2018.
12. Справочник по токсикологии и гигиеническим нормативам (ПДК) потенциально опасных химических веществ / Под ред. В.С. Кушневой, Р.Б. Горшковой. М.: ИздАТ, 1999.

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
“ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ”

УДК 543.544

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОЛИЗА ИСКУССТВЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ
КАМНЕЙ. ЧАСТЬ 2. АКРИЛОВЫЕ КАМНИ РАЗНОГО СОСТАВА¹

© 2024 г. А. В. Ульянов^а, И. А. Полунина^а, А. К. Буряк^{а, *}

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН 119071 Москва, Россия

*e-mail: akburyak@mail.ru

Поступила в редакцию 20.12.2023 г.

После доработки 27.12.2023 г.

Принята к публикации 29.12.2023 г.

Методом термодесорбционной масс-спектрометрии исследован термолиз образцов акриловых искусственных камней различных марок. Дана оценка энергетики наблюдаемых процессов. Обнаружено, что термолиз исследованных материалов при температурах 350–700 К сопровождается выделением метилметакрилата с разной степенью интенсивности. В области 460 К наблюдается максимальное выделение вспомогательных веществ, используемых при синтезе полимеров, в том числе токсичных фталатов. Дана оценка термостойкости различных образцов акрилового камня.

Ключевые слова: акриловые искусственные камни, масс-спектрометрия, термодесорбция

DOI: 10.31857/S0044453724070093, **EDN:** PVBE0V

ВВЕДЕНИЕ

Акриловый камень — искусственный композиционный материал, имитирующий природный камень. В 1967 году его состав был запатентован фирмой DuPont [1]. Основными компонентами этого искусственного камня являются акриловые смолы на основе метилметакрилата (ММА) и полиметилметакрилата (ПММА), гидроксид алюминия, натуральные минеральные наполнители с добавлением минеральных красящих пигментов. Термопластичный ПММА допускает горячее формование изделий нужной формы. Отсутствие в материалах микротрещин и микропор очень важно для их применения в медицине, так как изначально акриловый камень предполагалось использовать в качестве костных имплантатов [2]. Широко известность этот камень приобрёл как конструкционный и строительный материал: он прочнее многих натуральных материалов, легко ремонтируется, влагостоек, не подвержен воздействию ультрафиолета и радиации [3]. Материал рекламируется как экологически безопасный продукт, подлежащий вторичной переработке и утилизации без выделения вредных веществ при нагревании и горении [2]. Однако научных исследований процессов термопереработки акриловых камней почти не

проводилось. Цель данного исследования — изучение термолиза акриловых камней различных марок и исследование состава продуктов, образующихся при нагревании композиционных материалов в процессе их эксплуатации или утилизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

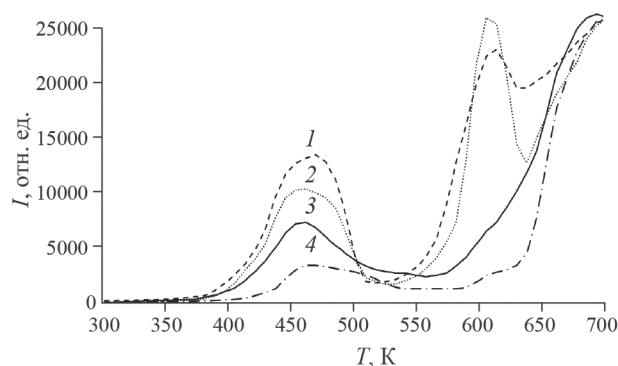
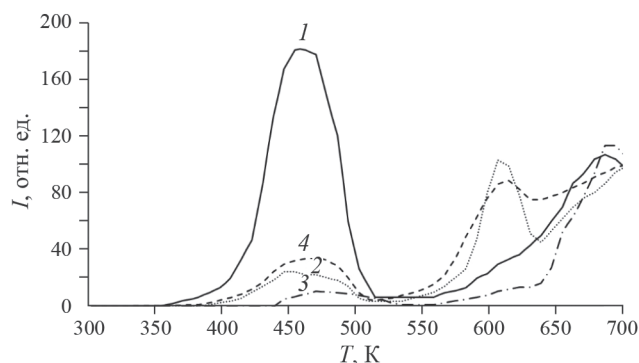
Исследованы четыре образца акрилового камня: № 1 — Corian Glacier White, и № 2 — Corian Beige Fieldstone (DuPont, США), № 3 — Montelli Ultra (DuPont Montelli, КНР), № 4 — TriStone (Lion Chemtech, Корея). В таблице 1 приведен элементный состав исследованных образцов, определенный методом рентгеноспектрального микроанализа [4]. Основные заявленные компоненты акриловых камней — ПММА и гидроксид алюминия. Наличие примесей натрия, кальция, кобальта, серы и фосфора обусловлено присутствием их соединений в качестве эмульгаторов, стабилизаторов, отвердителей, ускорителей и пластификаторов при производстве полимеров. В незначительных количествах могут присутствовать соединения Ti и Mg, различные добавки.

Для исследования процессов термолиза акриловых камней и изучения продуктов их термодеструкции был использован метод термодесорбционной масс-спектрометрии, позволяющий проводить качественную и количественную идентификацию выделяющихся веществ и давать оценку энергетических параметров протекающих процессов.

¹ Доклад на конференции, посвященной 125-летию со дня рождения академика АН СССР П. А. Ребиндера (Москва, ИФХЭ РАН, 2–6 октября 2023 года)

Таблица 1. Состав образцов акрилового камня (по данным рентгеноспектрального микроанализа)

Образец	Элемент, мас. %								
	C	O	Al	Si	Na	S	Ca	Co	P
№ 1	53.49	40.70	4.73	0.09	0.72	0.06	0.06	0.15	0
№ 2	57.68	35.84	5.85	0.10	0.09	0.04	0.08	0.14	0.09
№ 3	59.38	33.70	5.99	0.09	0.12	0	0.24	0.26	0.04
№ 4	43.67	44.94	10.76	0.12	0.21	0.05	0	0.23	0.06

**Рис. 1.** Термодесорбционные кривые продуктов выделения (по полному ионному току, ПИТ) из образцов акрилового камня при их термоллизе: 1 — № 1, 2 — № 2, 3 — № 3, 4 — № 4.**Рис. 2.** Термодесорбционные кривые выделения метилметакрилата ММА (по иону с m/z 69) из образцов акрилового камня при их термоллизе: 1 — № 1, 2 — № 2, 3 — № 3, 4 — № 4.

Использовали масс-спектрометр JEOL JMS-D300 (Jeol, Япония) вместе с нагревателем [4]. Идентификацию соединений осуществляли с помощью программы библиотечного поиска и на основании расшифровки масс-спектров с использованием основных закономерностей фрагментации органических соединений при ионизации электронами [5]. Кинетические параметры процессов образования обнаруженных соединений рассчитывали методом характеристических точек [6], который может использоваться даже при частичном наложении десорбционных пиков.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены термодесорбционные кривые (по полному ионному току, ПИТ) продуктов, выделяющихся при термоллизе акриловых камней №№ 1–4. Минимальное выделение продуктов распада обнаружено при термоллизе образца акрилового камня № 4.

Разрушение образцов акрилового камня, приводящее к выделению органических соединений, начинается при температурах выше 370 К. Максимумы первого пика на термодесорбционных кривых всех образцов (рис. 1) приходятся на 460–470 К.

Второй пик на термодесорбционных кривых в области 615 К наблюдается только при термоллизе образцов №№ 1–2. Термоллиз всех образцов при 650–700 К сопровождается деструкцией органических соединений и увеличением количества выделяющихся продуктов.

Анализ состава продуктов термоллиза методом масс-спектрометрии позволил установить, что первый и второй пики на термодесорбционных кривых во многом обусловлены выделением ММА ($C_5H_8O_2$, основные характеристические ионы с m/z 41, 69, 100). Известно, что ММА является основным продуктом термодеструкции ПММА [7]. На рис. 2 приведены термодесорбционные кривые выделения ММА (по иону с m/z 69) из образцов акрилового камня №№ 1–4 при их термоллизе. Больше всего ММА при 460 К выделяется из классического образца акрилового камня № 1, при дальнейшем повышении температуры идет плавное увеличение интенсивности его выделения. Образцы №№ 2 и 3 содержат почти то же количество углерода, что и № 1, но выделение ММА из них при 460 К меньше, чем из образца № 4, где количество С на 10% меньше. Второй пик выделения ММА при 615 К наблюдается только из образцов №№ 2 и 4.

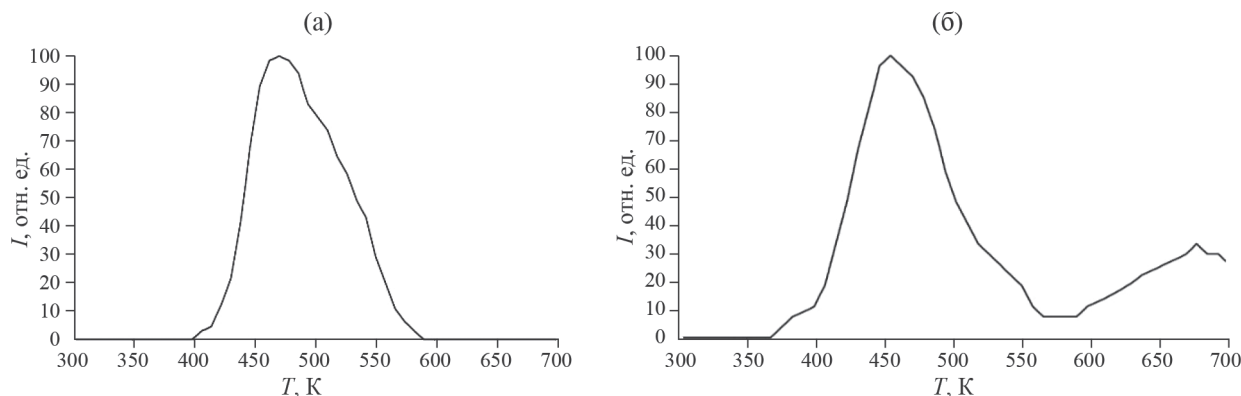


Рис. 3. Масс-термограммы выделения: а — бис(2-этилгексил)фталат (по иону с m/z 149) из образца № 2, б — диэтилфталат (m/z 149) из образца № 3.

Низкотемпературный максимум выделения ММА из образцов акриловых камней наблюдается при температуре выше $T_{\text{кип}}$ чистого ММА (373 К) и ПММА (433 К). Расчет кинетических параметров выделения ММА при $T_{\text{макс}}$ 460–470 К показал, что значения энергии активации E_a процессов выделения из всех акриловых камней составляют 55–65 кДж/моль (порядок реакции $n=1$). Такие величины кинетических параметров характерны для процессов десорбции. По-видимому, в этой области выделяется ММА (изначально присутствующий в полимере и образовавшийся при распаде ПММА), который слабо связан с минеральными наполнителями и пигментами.

Значения E_a (160–200 кДж/моль) процессов выделения ММА из акриловых камней при $T_{\text{макс}}$ 605–615 К характерны для процессов деструкции органических соединений. В этой области также выделяются низкомолекулярные органические продукты, оксиды углерода и вода.

Помимо выделения ММА при термоллизе акриловых камней в области $T_{\text{макс}}$ 460–470 К обнаружено выделение и других органических соединений, в основном, вспомогательных веществ, использовавшихся при синтезе полимеров и оставшихся в них в виде примесей [8]. В области 373–550 К из образца № 1 в незначительных количествах выделяется изобутиловый эфир 2,2,4-триметил-3-карбоксипропилпентановой кислоты (характеристические ионы с m/z 71, 43, 159); из образца № 2 — 2-метилвый эфир-2-пропеновой кислоты (характеристические ионы с m/z 41, 69, 100), 1,2-циклогександион (характеристические ионы с m/z 112, 70, 83, 55) и бис(2-этилгексил)фталат (характеристические ионы с m/z 149, 167, 279); из образца № 3 — диэтиловый эфир 1,2-бензолдикарбоновой кислоты (характеристические ионы с m/z 149, 177, 222) в количествах, сопоставимых с ММА, и 1,2-циклогександион; из образца

№ 4 — изоалканы (характеристические ионы с m/z 43, 71, 83, 111). Масс-спектры соединений, полученные экспериментально, подтверждены литературными данными и результатами библиотечного поиска [5, 6].

Выделение бис(2-этилгексил)фталата (основной интенсивный ион с m/z 149) из образца № 2 начинается при 420 К с максимумом при 485 К (рис. 3а) и продолжается до 600 К, когда разрушаются полимерные смолы ($E_a = 60$ кДж/моль, $n=1$). Из образца № 3 диэтиловый эфир 1,2-бензолдикарбоновой кислоты (диэтилфталат) выделяется при температурах от 400 до 700 К (рис. 3б) с максимумом при 470 К ($E_a = 80$ кДж/моль, $n=2$).

Фталаты широко применяются в нашей стране и за рубежом как пластификаторы полимерных материалов. Это токсичные соединения, которые относятся ко второму классу опасности (предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе рабочей зоны 0.5 мг м^{-3}) [9, 10]. Общетоксическое действие фталатов характеризуется политропностью: нарушаются трофические процессы, функции печени, почек, системы крови, центральной нервной системы. Выделение фталатов и других вспомогательных веществ происходит в результате их десорбции из разрушающихся полимеров.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что акриловый камень № 4 обладает лучшей термостойкостью, чем другие образцы камня, и при его термоллизе до 500 К выделяется наименьшее количество продуктов распада. Причем в отличие от образцов №№ 1–3 среди них не обнаружено токсичных фталатов.

Больше всего ММА выделяется при термоллизе от 373 до 520 К акрилового камня № 1. Большое количество дорогого ПММА и ММА обуславливает высокие эксплуатационные характеристики этого камня, однако по данным [9], ММА относится к 3 классу опасности (ПДК 10 мг м^{-3}) и оказывает

угнетающее действие на центральную нервную систему, вызывает раздражение слизистых оболочек и кожи, аллергические реакции [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом термодесорбционной масс-спектрометрии установлено, что акриловый камень № 4 обладает лучшей термостойкостью, чем другие образцы камня, и при его термолизе до 500 К выделяется наименьшее количество продуктов распада. Причем в отличие от образцов №№ 1–3 среди них не обнаружено токсичных фталатов. Больше всего слабо токсичного ММА выделяется при термолизе от 373 до 520 К акрилового камня № 1. Большое содержание дорогого ПММА и ММА обуславливает высокие эксплуатационные характеристики акрилового камня № 1, однако его утилизация и переработка не безопасна, как и использование вблизи нагревательных приборов.

Таким образом, масс-спектрометрическое изучение состава продуктов, выделяющихся при термолизе акриловых камней, не позволяет рекомендовать высокотемпературную утилизацию и переработку их отходов, а также эксплуатацию искусственных камней при температурах выше 373 К.

Авторы благодарят Центр коллективного пользования ИФХЭ РАН за предоставленное для исследований оборудование и кандидата физ.-мат. наук Р. Х. Залавутдинова за проведение элементного анализа акриловых камней.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИФХЭ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. DuPont™ в России.
<http://www.dupont.ru/products-and-services/construction-materials/surface-design-materials>.
2. The Birth Of Solid Surface.
<https://web.archive.org/web/20141026014004/http://njquartz.com/the-birth-of-solid-surface>.
3. Баранова Е.В. // Университетская наука. 2023. № 1. С. 15.
4. Ульянов А.В., Полунина И.А., Залавутдинов Р.Х., Бурак А.К. // Журн. физ. химии. 2024. № 7. С. 69.
5. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Техносфера, 2015.
6. Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1980.
7. Добский В. Полиметилметакрилат. М.: Химия, 1972.
8. Шефтель В.О. Вредные вещества в пластмассах. М.: Химия, 1991.
9. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.3532–18. М.: РРПОХБВ Минздрава России, 2018.
10. Справочник по токсикологии и гигиеническим нормативам (ПДК) потенциально опасных химических веществ / Под ред. В.С. Кушневой, Р.Б. Горшковой. М.: ИздАТ, 1999.

ОБ ИЗМЕНЕНИИ ХИМИЧЕСКОГО СРОДСТВА В ХОДЕ РЕАКЦИИ

© 2024 г. А. М. Тойкка^{а, *}, Г. Х. Мисиков^а, Н. Ю. Володина^а, А. А. Самаров^а^аСанкт-Петербургский государственный университет, 198504, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: a.toikka@spbu.ru

Поступила в редакцию 13.10.2023 г.

После доработки 13.10.2023 г.

Принята к публикации 18.10.2023 г.

Приведен краткий обзор и анализ работ в области исследований взаимосвязи химического сродства с кинетическими характеристиками химических реакций. Отмечается недостаток экспериментальных данных, необходимых для развития теории, в том числе, для установления корреляций между сродством и скоростью химического процесса. На примере полученных авторами экспериментальных данных о системе с реакцией синтеза сложного эфира рассмотрены некоторые закономерности изменения химического сродства, а также кинетических коэффициентов, связывающих ход реакции и сродство. Отмечены возможности развития исследований в данной области.

Ключевые слова: химическое сродство, кинетические коэффициенты, химические реакции, *n*-бутилацетат, равновесие жидкость – пар

DOI: 10.31857/S0044453724070109, EDN: PUZLHC

Сродство (химическое сродство), как движущая сила химической реакции, определяет ее направление и скорость. В общем случае нескольких (*r*) химических реакций выполняется неравенство Де Донде [1]:

$$dQ^* = \sum_r A_r d\xi_r \geq 0,$$

связывающее некомпенсированную теплоту Q^* , сродство реакций r (A_r) и химические переменные ξ_r соответствующих реакций. Это же неравенство может быть представлено как временные зависимости, т.е.

$$\frac{dQ^*}{dt} = \sigma = \sum_r A_r \frac{d\xi_r}{dt} = \sum_r A_r w_r \geq 0,$$

где t – время, σ – производство энтропии, w_r – скорость реакции r . В этом соотношении, в соответствии с представлениями неравновесной термодинамики, сродство и скорость, несмотря на скалярный характер этих величин, формально являются, соответственно, термодинамическими силами и потоками. В линейном приближении неравновесной термодинамики подобные соотношения преобразуются в билинейную форму, с учетом возможной простой связи между потоками и силами:

$$\sigma = \sum_i F_i Y_i = \sum_{i,k} L_{ik} F_i F_k \geq 0,$$

где F_i и F_k – термодинамические (обобщенные) силы, L_{ik} – кинетические коэффициенты. Как неоднократно отмечалось в работах Пригожина и соавторов, например, в [2–4], в случае химических реакций, в отличие от других неравновесных процессов, предположение о линейной взаимосвязи между потоками и силами, то есть между скоростями и сродством, не выполняется, точнее, выполняется только в окрестности химического равновесия. Определенным критерием является неравенство

$$\frac{A_r}{RT} \ll 1, \quad (1)$$

где R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, т.е. незначительные величины сродства реакций, существенно меньшие обычных, для нормальных условий, величин (от 10 до 100 кДж/моль). Указание на окрестность химического равновесия [5] не является достаточно конкретным, так как асимптотический характер изменения свойств при приближении к равновесию, как правило, заранее предполагает возможность описания процессов в линейном приближении, то есть, пренебрегая приращениями функций высших порядков. Отметим также, что условие (1), вытекающее из формулы

$$w = \vec{w} \left(1 - e^{-\frac{A}{RT}} \right), \quad (2)$$

где $\vec{w}$ — скорость прямой реакции, было получено из закона действующих масс [5], что существенно ограничивает его общность. Здесь и далее мы опускаем нижние индексы у величин w , A , ξ , если рассматривается случай одной реакции. Закон действующих масс, как известно, может быть частично обоснован для реакций в газовой фазе или в разбавленных растворах, но приводит к неточным результатам в общем случае концентрированных растворов. В частности, в работе [5] было приведено и экспериментальное обоснование линейной взаимосвязи $w = LA$, но рассматривались две простые реакции в газовой среде.

То же относится и к представлению закона действующих масс через активности и преобразованию (2) с использованием уравнения Марселена — де Донде [6–10]. В этих случаях, как указывалось, например, в работе [11], возникают новые проблемы, связанные с анализом активностей и сменой механизмов реакций с изменением свойств реакционной среды. Эти обстоятельства и вытекающие из них сложности в области практического применения и моделирования, по-видимому, обусловили уменьшение исследований в данном направлении (о связи сродства и скорости химических процессов). Тем не менее, можно указать на ряд интересных работ, посвященных указанным проблемам [12–16]. В частности, в [15] рассматривается возможность связи между сродством и скоростью реакции, точнее, пропорциональность изменения этих величин через нелинейную функцию давления, температуры и массовых долей. К сожалению, авторы ограничиваются теоретическими рассуждениями, без конкретных экспериментальных примеров. Несмотря на указанные выше проблемы установления связи между термодинамическими и кинетическими параметрами даже в случае относительно простых реакций, обращают на себя внимание исследования, посвященные термодинамико-кинетическому анализу значительно более сложных биологических систем, например, статьи [17,18]. Что касается нелинейной неравновесной термодинамики, то возможности применения этого аппарата к химическим реакциям снижаются из-за достаточно громоздких, для практических целей, соотношений [3, 4, 19]. В литературе также встречаются утверждения о принципиальной невозможности связи скорости и сродства реакции [20]. Приводимые объяснения сводятся к тому, что количественные значения сродства определяются концентрациями компонентов, которые, в свою очередь, являются результатом протекания реакции. Иными словами, сродство — это только полезный способ описания эволюции системы [20]. С этими высказываниями нельзя согласиться, так как тем самым подвергается сомнению целесообразность использования изменения энергии Гиббса в качестве характеристики химического

процесса. Это очевидно в силу известной формулы, определяющей химическое сродство,

$$A = - \sum_i^n v_i \mu_i, \quad (3)$$

где μ_i — химический потенциал вещества i , n — число веществ, v_i — стехиометрический коэффициент вещества в реакции

$$\sum_i^n v_i R_i = 0,$$

где R_i — символ вещества i , стехиометрические коэффициенты для исходных веществ отрицательны, для продуктов — положительны. Величина изменения энергии Гиббса, определяемая той же комбинацией μ_i и v_i , как известно, является основным критерием возможности и направленности химического процесса. Отметим также, что, в случае относительно простых реакций можно ожидать относительно простые соотношения связи между сродством и скоростью реакции, хотя бы для ограниченных областей концентраций. Некоторые случаи экспериментального обоснования такой взаимосвязи представлены в литературе. Например, в статье [21], где приведены зависимости скорости реакции диэтиламинолиза этилформиата от перемешиваемой части сродства (разности между сродством в данном и стандартном состоянии, A°), рис. 1. Несмотря на то, что указанная реакция является сложным последовательно-параллельным процессом [22–24], на определенных участках реакционных линий, как указывается в [21], эта зависимость близка линейной (рис. 1).

Отметим также, что экспериментальные данные [21, 25] позволяют сделать и иные выводы. Во-первых, очевидно, что отсутствие линейности не означает отсутствие взаимосвязи скорости и сродства реакции. По аналогии с процессами переноса, можно рассматривать определенную концентрационную зависимость кинетических коэффициентов, например,

$$w = L(\xi)A, \quad (4)$$

где внутренний параметр (химическая переменная, координата реакции) определяется по формуле

$$\xi = \frac{m_i - m_i^\circ}{v_i}, \quad (5)$$

m_i — количество вещества i в смеси в текущий момент времени, m_i° — в исходной смеси. Во-вторых, резкое изменение характера зависимости $w(A)$ может свидетельствовать об изменениях в механизме реакции. Приведенный пример (данные [21, 25])

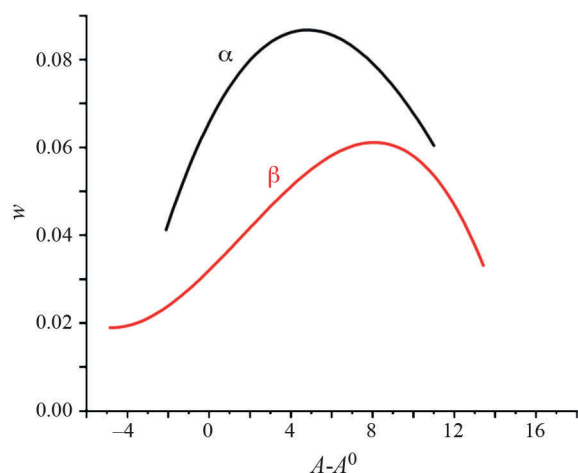


Рис. 1. Зависимости скорости реакции аминоллиза (w , моль $\text{л}^{-1} \text{ч}^{-1}$) от переменной части химического сродства ($A - A^0$, кДж моль $^{-1}$), для двух реакционных линий: черная кривая α — соотношение мольных долей диэтиламин: этилформиат = 52.5: 22.5, красная кривая β = 22.5: 52.5.

Таблица 1. Чистота реактивов

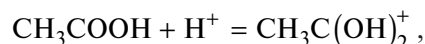
Вещество	Чистота, массовая доля
Уксусная кислота	0.993
<i>n</i> -Бутиловый спирт	0.997
<i>n</i> -Бутилацетат	0.999
Вода	0.999
Ацетон	0.996
<i>n</i> -Пропилацетат	0.999

Примечание. Погрешность определения массовой доли $\Delta w = 0.005$.

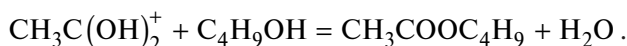
является одним из немногих результатов, связанных с прямым экспериментальным исследованием взаимосвязи скорости и сродства. Их недостаток, к сожалению, ограничивает развитие работ, направленных на анализ данной проблемы.

В настоящем сообщении представлены результаты нашего исследования на примере реакции этерификации: рассматривается связь между изменением сродства и скоростью процесса синтеза *n*-бутилацетата. Выбор данной реакции связан с существенным опытом в изучении системы с реакцией синтеза данного эфира, накопленными собственными данными о химических и фазовых процессах, включая эволюцию свойств и особенности критических состояний [26–31]. Это позволило выбрать оптимальные условия и составы для проведенного термодинамико-кинетического исследования.

Особенности механизма этерификации достаточно изучены, на первом этапе происходит быстрое протонирование кислоты



соответственно, устанавливается равновесие. Только второй этап, реакция протонированной кислоты со спиртом, является кинетически контролируемой. Последующие взаимодействия также не влияют на кинетику из-за быстрого установления химического равновесия. Поэтому реакция включает только один кинетически контролируемый, то есть лимитирующий, этап [32]:



Тем не менее, как будет показано далее, это не упрощает термодинамико-кинетический анализ, который, в частности, отражает влияние изменения состава реакционной среды на кинетику процесса, что можно ожидать для реакций в концентрированных растворах [11]

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Уксусная кислота (ЛенРеактив, Россия), *n*-бутиловый спирт (Вектон, Россия), *n*-бутилацетат (Вектон, Россия), *n*-пропилацетат (Вектон, Россия) и ацетон (Вектон, Россия) были предварительно очищены методом ректификации. В случае *n*-бутилового спирта, *n*-бутилацетата, *n*-пропилацетата и ацетона дополнительно проводили осушку с помощью молекулярных сит с размером пор 3 Å. Вода очищалась двойной дистилляцией. Чистоту реактивов контролировали газохроматографически и рефрактометрически (по коэффициенту преломления), данные представлены в табл. 1. Остаточное содержание воды в уксусной кислоте и *n*-бутиловом спирте учитывалось при приготовлении исходных растворов.

Количественный анализ при исследовании равновесия жидкость — пар и в ходе кинетических экспериментов проводилось с применением газохроматографического метода. К пробе (~150 мкл) с помощью дозатора добавляли 300 мкл ацетона и 50 мкл пропилацетата. Ацетон был выбран в качестве растворителя, нейтрального по отношению к компонентам системы. Пропилацетат использовался как стандарт при калибровке хроматографа. Далее 0.5 мкл полученного раствора отбирали хроматографическим шприцом (“Hamilton”, США) и вводили в хроматограф. Хроматографический анализ проводили на газовом хроматографе “Хроматэк-Кристалл 5000” с детектором по теплопроводности, снабженным насадочной колонкой Naueser Q 80/100 (3м × 2мм). Поток газа носителя (гелий) — 123 мл/мин. Температура детектора — 493.15 К,

испарителя — 523.15 К. Температура колонки изменялась от 483.15 К до 503.15 К со скоростью 10 К/мин, далее температура поддерживалась постоянной в течение 15 минут. Анализ каждой пробы проводили 3–5 раз. При интерпретации хроматограмм (определении концентраций) применяли метод внутреннего стандарта.

Среднеквадратичное отклонение σ между параллельными измерениями рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^l (x_{ij} - \bar{x}_j)^2}{pl - 1}},$$

где x_{ij} — значение, полученное в ходе i -того измерения величины j , $\bar{x}_j$ — среднее арифметическое значение величины j , p — количество параллельных измерений, l — число измеряемых величин. Погрешность хроматографического анализа, Δx , оценивалась по соотношению:

$$\Delta x = \sqrt{\frac{t_{pl,\alpha} \sigma}{pl}},$$

($t_{pl,\alpha}$ — коэффициент Стьюдента) и составляла 0.005 мольной доли.

Равновесие жидкость–пар при изотермических условиях (323.15 К) исследовали циркуляционным методом с помощью эбулиометра конструкции Светославского с насосом Коттреля и возможностью отбора жидкой и паровой фаз (ПАО “Химлабприбор”). Контроль давления осуществлялся с помощью контроллера VACUU·SELECT с датчиком V.S.sensog и электро-магнитным клапаном (VACUUBRAND), диапазон измерений 0.1–1080 мбар. Температура измерялась с помощью лабораторного электронного термометра LTA-K (TERMEX), чувствительный элемент — платиновый термометр сопротивления Pt100 с индивидуальной градуировкой, точность измерения 0.05 К. Эбулиометр был дополнительно теплоизолирован для минимизации потерь тепла.

Растворы готовили гравиметрическим методом на аналитических весах Shinko VIBRA HT-120CE (погрешность измерения 0.0001 г). После установления стационарного состояния (постоянство температуры и равномерная циркуляция жидкости и конденсата) фиксировали давление при заданной температуре. Состав пара (конденсата) определялся газохроматографически. Дополнительно контролировался состав жидкой фазы. В соответствии с задачами настоящего термодинамико-кинетического исследования, ниже, в табл. 2, приводятся данные о равновесии жидкость — пар только для составов раствора, принадлежащих реакционной линии $x_{\text{кислоты}}/x_{\text{спирта}} = 1$ (эквимольная смесь кислоты и спирта).

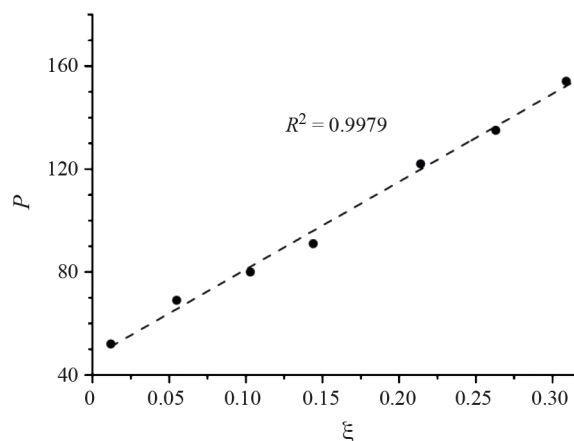


Рис. 2. Зависимость давления пара от состава жидкости вдоль реакционной линии, соответствующей эквимольной смеси кислоты и спирта, 323.15 К.

В процессе экспериментов для некоторых составов было зафиксировано расслоение конденсата пара, что связано с увеличением концентрации воды и эфира в ходе реакции. Во избежание ошибок, связанных с аналитическим определением состава пара, в этих случаях использовался комбинированный подход: использование экспериментальных значений общего давления пара на реакционной (стехиометрической) линии и экстраполяция данных о составах в области гомогенности конденсата пара на область расслоения конденсата. Определенные упрощения в отношении экстраполяции были связаны с линейным изменением состава раствора на стехиометрической линии и также практически линейной зависимостью давления от состава в рассматриваемой области концентраций (рис. 2). Обработка данных методом наименьших квадратов позволила получить следующую зависимость:

$$P = k_p \xi + b_p = 341\xi + 47; R^2 = 0.9958, \quad (6)$$

Отметим, что в соотношении (6) химическая переменная ξ (5) для рассматриваемой реакции этерификации (абсолютные значения всех стехиометрических коэффициентов равны 1) и эквимольного состава исходной смеси кислоты и спирта может быть выражена через мольные доли:

$$\xi = 0.5 - x_{\text{AcOH}} = 0.5 - x_{\text{BuOH}} = x_{\text{BuOAc}} = x_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (7)$$

т. е. на рис. 2 фактически представлена зависимость от мольной доли любого из компонентов. Зависимости концентраций компонентов в паре от состава раствора приведены на рис. 3.

Коэффициент детерминации для концентраций всех компонентов в паре был определен на уровне 0.99. Термодинамическая проверка на основе

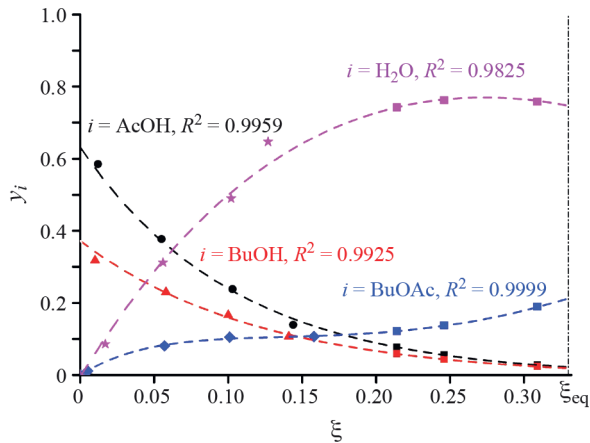


Рис. 3. Зависимости состава пара от состава жидкости на реакционной линии, соответствующей эквимольной смеси кислоты и спирта, при 323.15 К, мольные доли (y_i): ● — уксусной кислоты, ▲ — *n*-бутилового спирта, ◆ — *n*-бутилацетата, ★ — воды, ■, □, ■, ◆ — расчет из аппроксимационных зависимостей, ξ_{eq} — состав химически равновесной смеси (по данным [27, 29, 32]).

интегрирования уравнения Гиббса–Дюгема (описана ниже) дополнительно обосновывает корректность результатов расчета.

Исследование кинетики этерификации проводилось, как уже указано выше, для реакционной

(стехиометрической) линии, отвечающей эквимольным концентрациям исходных веществ — уксусной кислоты и бутилового спирта. Исходные бинарные растворы (~15 мл) готовили весовым методом и помещали в термостатируемую ячейку. В ходе реакции (продолжительность > 1000 ч) периодически отбирали аликвоту и определяли состав. Отметим, что в общем случае образование воды и эфира в процессе реакции приводит к расслоению реакционной смеси. В то же время, для выбранной реакционной линии, химическое равновесие достигается у границы гетерогенной и гомогенной области. Это упростило проведение эксперимента: не возникли сложности, связанные с анализом поведения расслаивающейся реакционной смеси (необходимость учета межфазной диффузии и других факторов [33]).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения давлений паров, составов равновесных жидкости и пара и данные о кинетике реакции для реакционной линии, отвечающей эквимольной смеси кислоты и спирта, представлены в табл. 2 и 3.

Величины коэффициентов активности компонентов определяли на основе экспериментальных данных о равновесии жидкость — пар. Из-за присутствия в системе уксусной кислоты, образующей в паре димеры, расчеты проводились в рамках

Таблица 2. Составы (мольные доли) жидкой (x_i) и паровой (y_i) фаз и давление пара (P , мбар) в системе уксусная кислота (1) — *n*-бутиловый спирт (2) — *n*-бутилацетат (3) — вода для реакционной линии, отвечающей эквимольной смеси кислоты и спирта при 323.15 К^a

x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	P
0.488	0.490	0.005	0.585	0.318	0.011	52
0.445	0.442	0.057	0.377	0.230	0.081	69
0.397	0.400	0.101	0.238	0.167	0.105	80
0.356	0.359	0.158	0.139	0.107	0.107	91
0.286	0.287	0.197	0.077 ^b	0.059 ^b	0.122 ^b	122
0.254	0.248	0.254	0.056 ^b	0.044 ^b	0.138 ^b	135
0.191	0.187	0.293	0.028 ^b	0.024 ^b	0.190 ^b	154

^a Погрешность величин: $\Delta x = 0.005$, $\Delta y = 0.005$, $\Delta T = 0.01$ К, $\Delta P = 1$ мбар.

^b Расслоение конденсата пара: приведенные значения определены с привлечением данных о величинах общего давления (см. пояснение в тексте).

Таблица 3. Зависимость состава (ξ) от времени (t , ч) в ходе реакции в эквимольной смеси уксусной кислоты и *n*-бутилового спирта, 323.15 К

t	0	24	48	120	144	168	192	216	336	672	1032
ξ	0	0.058	0.097	0.170	0.181	0.196	0.205	0.217	0.256	0.292	0.316

концепции идеального ассоциированного пара. То есть пар рассматривался как пятикомпонентная идеальная газовая фаза, включающая, помимо воды, спирта и эфира, мономеры и димеры уксусной кислоты [34–36]. В этом случае коэффициенты активности вычисляются по соотношениям [34]:

$$\gamma_{\text{AcOH}} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4K_d P y_{\text{AcOH}} (2 - y_{\text{AcOH}})}}{x_{\text{AcOH}} (2 - y_{\text{AcOH}}) (\sqrt{1 + 4K_d P_{\text{AcOH}}^{\circ}} - 1)}$$

$$\gamma_i = y_i \frac{1 + 4K_d P (2 - y_{\text{AcOH}}) - \sqrt{1 + 4K_d P y_{\text{AcOH}} (2 - y_{\text{AcOH}})}}{2K_d P_i^{\circ} x_i (2 - y_{\text{AcOH}})^2},$$

$i \neq \text{AcOH},$

где K_d — константа димеризации, y_i и x_i — мольные доли компонента i в паре и в жидкости (в случае уксусной кислоты y_{AcOH} и x_{AcOH}) соответственно, a_i — активность компонента i , γ_i — его коэффициент активности (γ_{AcOH} — для уксусной кислоты). Использовано значение K_d , равное 0.375 мбар^{-1} [37].

На основе данных об активностях (коэффициентах активности), в соответствии с формулой (3), рассчитывалось химическое сродство

$$A = -\sum_i v_i \mu_i = -\sum_i v_i (\mu_i^{\circ}(T, P) + RT \ln a_i),$$

где $\mu_i^{\circ}(T, P)$ — стандартное значение химического потенциала чистого вещества i при данных T и P , a_i — активность вещества i . Это же соотношение можно представить, используя стандартное значение химического сродства, A° :

$$A^{\circ} = \sum_i v_i \mu_i^{\circ}(T, P),$$

$$A = A^{\circ} + RT \sum_i v_i \ln a_i, \quad (8)$$

где второе слагаемое в (8) — переменная часть химического сродства. Конкретно, для реакции синтеза бутилацетата:

$$A = A^{\circ} + RT \ln \frac{a_{\text{AcOH}} a_{\text{BuOH}}}{a_{\text{BuOAc}} a_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (9)$$

Значения коэффициентов активности и переменной части химического сродства представлены в табл. 4.

Термодинамическая согласованность параметров равновесия жидкость — пар проводилась на

основе уравнения Гиббса — Дюгема. Такая проверка данных была, тем более, необходима ввиду описанного выше полуэмпирического определения составов пара при расслоении его конденсата. В изотермических условиях, пренебрегая влиянием давления на химические потенциалы веществ в жидкой фазе, уравнение Гиббса—Дюгема можно записать следующим образом:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 + x_3 d\mu_3 + x_4 d\mu_4 = 0,$$

или, для данной системы, с учетом (7):

$$(0.5 - \xi) d \ln a_1 + (0.5 - \xi) d \ln a_2 + \xi d \ln a_3 + \xi d \ln a_4 = 0. \quad (10)$$

В интегральной форме (интеграл I) для рассматриваемой реакционной линии, получим соотношение:

$$I = \int_{\xi=0}^{\xi=\xi'} (0.5 - \xi) d \ln a_1 + \int_{\xi=0}^{\xi=\xi'} (0.5 - \xi) d \ln a_2 + \int_{\xi=0}^{\xi=\xi'} \xi d \ln a_3 + \int_{\xi=0}^{\xi=\xi'} \xi d \ln a_4, \quad (11)$$

где ξ' — предел интегрирования, соответствует последнему составу в кинетическом эксперименте $\xi' = 0.316$. Принимая во внимание условие (10), получим:

$$I = 0. \quad (12)$$

Тем не менее, в силу погрешности измерения величин и численных процедур, расчеты по указанным соотношениям не приводят к равенству (12), соответственно, выводу о термодинамической согласованности данных. Поэтому для оценки вклада погрешностей в интеграл I определялась погрешность для всех величин в уравнении (11), включая экспериментально определенные составы жидкости и давление: для них погрешности составили 0.005 и 1 мбар соответственно. Для остальных (рассчитанных) величин использовали известную формулу переноса ошибок:

$$\delta Y = \frac{\Delta Y}{Y} = \sqrt{\sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial Y}{\partial x_i} \right)^2},$$

(где Y — величина, погрешность которой определяется, δY — относительная погрешность величины Y , ΔY — абсолютная погрешность величины Y , x_i — переменная, от которой зависит Y , k — число переменных), по которой определяли погрешности в составе пара, коэффициентах активностей и активностей, а также величин $\ln a_i$ и $x_i d \ln a_i$,

Таблица 4. Коэффициенты активности (γ_i) и переменная часть химического сродства ($A - A^\circ$, кДж/моль) в системе уксусная кислота (1) – *n*-бутиловый спирт (2) – *n*-бутилацетат (3) – вода (4) для реакционной линии, соответствующей эквимольной смеси кислоты и спирта, при 323.15 K, расчет по данным табл. 2

x_1	x_2	x_1	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	$A - A^\circ$
0.488	0.490	0.005	1.05	0.74	3.15	2.78	14.8
0.445	0.442	0.057	0.99	0.71	2.41	3.63	4.3
0.397	0.400	0.101	0.90	0.61	1.91	3.39	0.7
0.356	0.359	0.158	0.77	0.48	1.35	3.91	–2.2
0.286	0.287	0.197	0.79	0.42	1.47	3.41	–5.7
0.254	0.248	0.254	0.77	0.38	1.55	3.31	–7.5
0.191	0.187	0.293	0.73	0.31	1.96	3.01	–11.3

Примечание. Погрешность величин: $\Delta x = 0.005$, $\Delta T = 0.01$ K, $\delta\gamma = 5\%$, $\delta(A - A^\circ) = 10\%$.

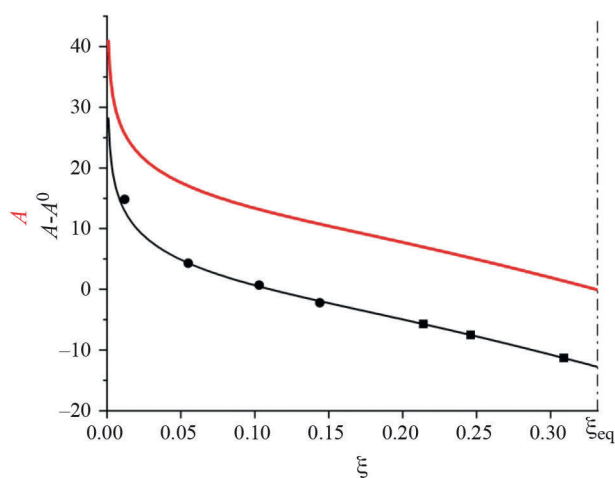


Рис. 4. Зависимости переменной части химического сродства, $A - A^\circ$, кДж моль^{–1}, и химического сродства A (красная кривая) от состава (ξ) в ходе химической реакции в эквимольной смеси уксусной кислоты и *n*-бутилового спирта, 323.15 K.

которые использовались при численном интегрировании.

В качестве проверки термодинамической согласованности полученных величин, было проведено интегрирование по формуле (11) вдоль реакционной линии, соответствующей реакции этерификации, проходящей в эквимольной смеси уксусной кислоты и *n*-бутилового спирта, в гомогенной области (интегрировали в рамках диапазона, в котором проводилось исследование кинетики реакции: $0 \leq \xi \leq 0.316$). Интегрирование проводили численно методом прямоугольников. Для полученных в нашем эксперименте данных (для реакционной линии) абсолютное значение интеграла $I = 0.46$. В то же время, по совокупности ошибок всех экспериментальных и вычисленных величин значение погрешности ΔI по модулю равно 0.34. Таким

образом, ненулевое значение интеграла фактически объясняется погрешностями эксперимента и численной обработки. Это подтверждает термодинамическую согласованность данных, в том числе, корректность зависимостей на рис. 3.

Зависимости сродства и его переменной части от состава представлены на рис. 4; расчет проводился по соотношению (9). Для оценки стандартного значения сродства уравнение (9) применяли к химически равновесному составу с учетом, что в равновесии $A = 0$. В целом зависимость имеет простой вид. Сначала происходит скачкообразное изменение химического сродства: в начальный момент в исходной бинарной смеси нет продуктов реакции и сродство, в соответствии с формулой (9), стремится к бесконечности. Вместе с тем, эта область (“скачок” сродства) принадлежит узкому интервалу составов и далее, на большей части реакционной линии, зависимость сродства от состава близка линейной. Это дает основание считать, что и другие термодинамико-кинетические зависимости могут быть представлены в относительно простой форме.

Получим сначала уравнение для функциональной зависимости скорости химической реакции от состава $d\xi/dt(\xi)$. Представим эту зависимость в виде полинома второй степени:

$$w = \frac{d\xi}{dt} = k(\xi - \xi_{eq})(\xi - \psi), \quad (13)$$

где k и ψ – параметры, ξ_{eq} – значение химической переменной для равновесного состава. Подобная форма зависимости учитывает то, что скорость реакции в равновесии равна 0. Соотношение (13) представляет собой дифференциальное уравнение, которое можно решить методом разделения переменных

$$\int \frac{d\xi}{(\xi - \xi_{eq})(\xi - \psi)} = \int k dt. \quad (14)$$

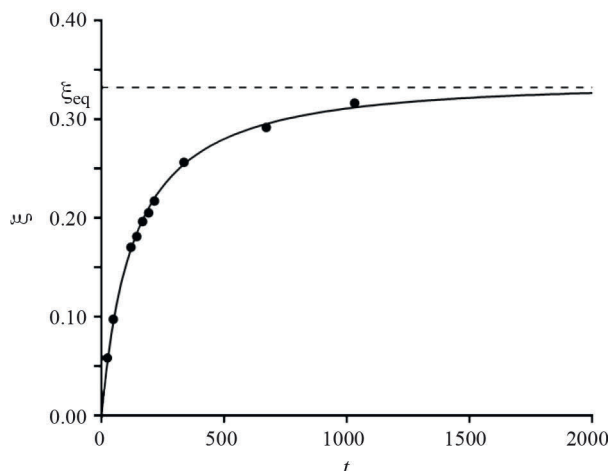


Рис. 5. Зависимость состава (ξ) от времени (t , ч) вдоль реакционной линии, отвечающей эквимольным концентрациям исходных веществ при 323.15 К: $\bullet$ — экспериментальные данные, (—) — расчет по уравнению (16).

После интегрирования (14) получим:

$$\frac{1}{(\psi - \xi_{\text{eq}})} \ln \left| \frac{(\xi - \psi)}{(\xi - \xi_{\text{eq}})} \right| = kt + C, \quad (15)$$

где C — константа интегрирования. Для нахождения величины C учтем начальное условие, $\xi(t = 0) = 0$. Тогда уравнение (15) можно преобразовать к виду:

$$\xi = \frac{\psi(1 - e^{k(\psi - \xi_{\text{eq}})t})}{1 - \frac{\psi}{\xi_{\text{eq}}} e^{k(\psi - \xi_{\text{eq}})t}}, \quad (16)$$

$$k = 0.021, \psi = 0.384, \xi_{\text{eq}} = 0.33, R^2 = 0.9989.$$

Параметры k и ψ были получены с помощью оптимизации. Равновесный состав (ξ_{eq}) при 323.15 К был оценен интерполяцией данных о равновесии реакции синтеза бутилацетата в диапазоне 308.15–393.15 К, полученных в работах [27, 29, 32]. На рис. 5 представлена рассчитанная по уравнению (16) зависимость в сравнении с экспериментальными данными: расчет хорошо согласуется с результатами эксперимента.

Совмещением полученных с помощью уравнения (13) значений скорости с данными о химическом сродстве, рассчитанными по соотношению (9), была установлена зависимость скорости химической реакции от химического сродства. Рисунок 6 иллюстрирует нелинейный характер этой зависимости: кривая имеет сигмоидальную форму. На начальном участке ($A - A^\circ > 15$ кДж/

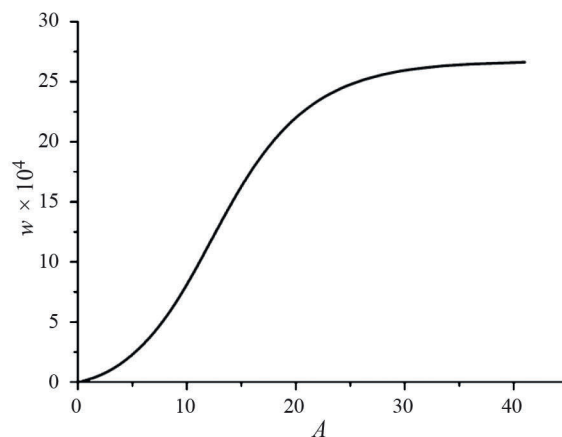


Рис. 6. Зависимость скорости реакции (w , ч^{-1}) от химического сродства (A , кДж моль $^{-1}$) в системе уксусная кислота — *n*-бутиловый спирт — *n*-бутилацетат — вода (реакция эквимольной смеси кислоты и спирта при 323.15 К).

моль) скорость реакции слабо зависит от химического сродства, далее наклон кривой становится более крутым, т.е. изменение сродства оказывает большее влияние на скорость реакции. При приближении к химическому равновесию скорость вновь менее зависит от сродства и асимптотически стремится к нулю. Ход кинетической кривой на рис. 5 также иллюстрирует это замедление скорости. Соответственно, кривую на рис. 6 можно условно разделить на три участка: начальный ($A > 27$ кДж/моль), участок в интервале $8 \text{ кДж/моль} < A < 17 \text{ кДж/моль}$ и вблизи химического равновесия. Подобное поведение системы можно объяснить влиянием состава реакционной среды, его изменением в ходе процесса на кинетику, лимитирующий механизм реакции [11, 21, 25, 38]. Однако, это предположение требует дальнейших экспериментальных исследований.

Введем теперь переменный кинетический коэффициент, который, в соответствии с уравнением (4), определяется отношением скорости и сродства:

$$L = \frac{w}{A}, \quad (17)$$

и рассмотрим его зависимость от химического сродства и от состава (рис. 7).

Обе зависимости кинетического коэффициента, от сродства и от состава, имеют относительно простой вид. Хотя рассмотренный в статье частный случай реакции не позволяет сделать обобщающих заключений, можно привести некоторые предварительные выводы. В начале реакции наблюдается скачкообразное изменение (увеличение

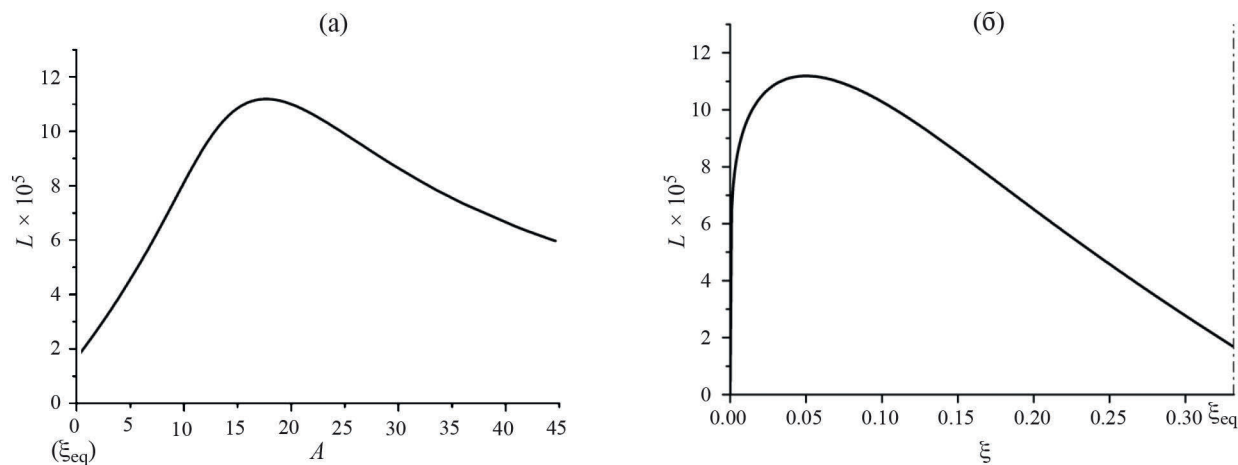


Рис 7. Изменение кинетического коэффициента (L , $\text{kJ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) в ходе химической реакции в эквимольной смеси уксусной кислоты и *n*-бутилового спирта при 323.15 K: а — в зависимости от химического сродства (A , kJ mol^{-1}), б — в зависимости от состава (ξ).

значения) кинетического коэффициента, аналогично рассмотренной выше зависимости сродства от состава (рис. 4), в том же достаточно узком диапазоне концентраций. На рис. 7б началу реакции соответствует точка начала координат и асимптотический ход кривой в ее окрестности. “Нулевое” значение кинетического коэффициента связано с тем, что скорость реакции конечна (числитель в (17)), а химическое сродство стремится к бесконечности (знаменатель в (17)). Далее кинетический коэффициент монотонно уменьшается, зависимость близка линейной. В состоянии химического равновесия числитель и знаменатель (17) обнуляются, возникает неопределенность типа $[0/0]$, кинетический коэффициент в этом случае стремится к некоторому конечному ненулевому значению (рис. 7). Эта зависимость, $L(\xi)$, достаточно показательна как иллюстрация относительно простой закономерности в изменении кинетического коэффициента в ходе реакции, причем в значительном, практически полном, интервале составов. Несмотря на определенное внешнее отличие графика зависимости $L(A)$, и в этом случае можно отметить взаимосвязь кинетического коэффициента и сродства, близкую линейной рис. 7а. Действительно, кажущийся протяженный участок изменения сродства, $A > 15 \text{ kJ mol}^{-1}$, фактически отвечает достаточно узкому интервалу составов, $0 < \xi < 0.05$, т.е. области “скачка” значения A . Одновременно подчеркнем, что указанная “линейность” не означает применимость традиционного аппарата неравновесной термодинамики, в отношении линейной взаимосвязи потоков и сил. В данном примере отмечено примерно линейное изменение кинетического “коэффициента”, что предполагает более сложную функциональную

зависимость в рамках нелинейной неравновесной термодинамики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный краткий обзор исследований в области связи скорости химических реакций и величин химического сродства отражает ограниченность работ в этом направлении, особенно термодинамико-кинетического анализа, базирующегося на прямых экспериментальных данных. Рассмотренный в статье частный случай реакции синтеза *n*-бутилацетата для конкретных составов является одним из примеров, иллюстрирующих возможности установления указанной взаимосвязи. Очевидным вариантом является введение переменного кинетического “коэффициента”, например, в форме уравнения (4). Для рассмотренной реакции зависимость кинетического коэффициента от состава и сродства оказалась близкой линейной, за исключением начальной стадии процесса.

Приведенные выводы к экспериментальной части работы, к сожалению, не позволяют сделать общее заключение о взаимосвязи “скорость реакции — сродство”: рассматривался только один частный пример химического процесса. Тем не менее, представленный анализ может служить определенным алгоритмом для продолжения исследований в области взаимосвязи скорости реакции и химического сродства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код проекта № 21-13-00038).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Prigogine I., Defay R.* Chemical Thermodynamics. Harlow, UK: Longmans, Green and Co., 1954. 533 p.
2. *Prigogine I.* Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes. 2nd Ed. N.-J., London: Interscience Publishes, Division John Wiley & Sons, 1961. 119 p.
3. *Nicolis G., Prigogine I.* Self-Organization in Nonequilibrium Systems: From Dissipative Structures to Order Through Fluctuations. N.-J., London, Sydney, Toronto: Interscience Publishes, a Division of John Wiley & Sons, 1977. 491 p.
4. *Kondepudi D., Prigogine I.* Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures. Chichester, West Sussex, United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd, 2015. 523 p.
5. *Prigogine I., Outer P., Herbo Cl.* // J. Phys. Colloid. Chem. 1948. V. 52. P. 321.
DOI: 10.1021/j150458a004.
6. *Marcelin R.* // Ann. Phys. (Paris). 1915. V. III. P. 120.
7. *Haaze R.Z.* // Phys. Chem. 1981. V. 128. P. 225.
8. *Van Risselberg P.* // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. P. 640.
9. *Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н.* Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983. 254 с.
10. *Dimitrov V.I., Bykov V.I., Gorban A.N.* Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 1979. V. 12. P. 36.
DOI: 10.1007/BF02071419
11. *Первухин О.К.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 8. С. 2067.
12. *Starostin I.E., Bykov V.I.* Kinetic Theorem of Modern Non-Equilibrium Thermodynamics. Raleigh, North Carolina, USA: Open Science Publishing, 2017. 229 p.
13. *Povarov V.G., Sokolova O.B., Karpova I.L.* // Russ. J. Phys. Chem. 2006. V. 80. P. 1874.
DOI: 10.1134/S0036024406110355
14. *Crundwell F.K.* ACS Omega. 2017. V. 2. P. 4845.
DOI: 10.1021/acsomega.7b00344
15. *Arato E., Morro A.Z.* // Phys. Chem. 2014. V. 228. P. 793.
DOI: 10.1515/zpch-2014-0531.
16. *Pekar M.* // ChemPhysChem. 2016. V. 17. P. 3333.
DOI: 10.1002/cphc.201600528
17. *Fleming R.M.T., Thiele I., Provan G., Nasheuer H.P.* // J. Theor. Biol. 2010. V. 264. P. 683.
DOI: 10.1016/j.jtbi.2010.02.044
18. *Jenkinson G., Goutsias J.* Thermodynamically Consistent Model Calibration in Chemical Kinetics. BMC Syst Biol. 2011. V. 5, 64.
DOI: 10.1186/1752-0509-5-64
19. *Glansdorff P., Prigogine I.* Thermodynamic theory of Structure, Stability and Fluctuations. London: Wiley, 1971. 306 p.
20. *Pekar M.Z.* // Naturforsch. 2009. V. 64a. P. 289.
21. *Первухин О.К., Жаров В.Т.* Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 5. Л.: Изд-во ЛГУ, 1979. С. 3.
22. *Первухин О.К., Виграненко Ю.Т., Жаров В.Т.* // Вестн. Ленингр. ун-та. Физика, химия. 1975. № 22. С. 119.
23. *Первухин О.К., Жаров В.Т.* // Там же. 1976. № 16. С. 113.
24. *Bunnet J.F., Davis J.T.* // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 665.
25. *Первухин О.К.* Термодинамическое и кинетическое исследование систем с реакциями аминизации и этерификации. Дисс... канд. хим. н. Л.: ЛГУ, 1976.
26. *Golikova A., Shasherina A., Anufriykov Y, et al.* // Intern. J. Molecular Sci. 2023. V. 24(6). Article 5137.
DOI: 10.3390/ijms24065137
27. *Toikka M., Smirnov A., Trofimova M., et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2023. V. 68(5). P. 1145.
DOI: 10.1021/acs.jced.3c00009.
28. *Samarov A., Toikka M., Toikka A.* // Fluid Phase Equilibria. 2015. V. 385. P. 129.
DOI: 10.1016/j.fluid.2014.11.004
29. *Samarov A., Naumkin P., Toikka A.* // Ibid. 2015. V. 403. P. 10.
DOI: 10.1016/j.fluid.2015.06.001.
30. *Toikka A.M., Toikka M.A., Pisarenko Yu.A., Serafimov L.A.* // Theor. Found. Chem. Eng. V. 43(2). P. 129.
DOI: 10.1134/S004057950902002X
31. *Toikka A.M., Samarov A.A., Toikka M.A.* // Russ. Chem. Rev. 2015. V. 84. № 4. P. 378.
32. *Grob S., Hasse H.* // J. Chem. Eng. Data. 2005. V. 50. P. 92.
DOI: 10.1021/jc0498199.
33. *Tsvetov N.S., Pervukhin O.K., A.M. Toikka.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2015. V. 49(3). P. 297.
DOI: 10.1134/S0040579515030148.
34. *Коган Г.С.* Гетерогенные равновесия. Л.: Изд-во "Химия", 1968. 432 с.
35. *Маркузин Н.П.* // Журн. прикл. химии. 1966. Т. 39. № 8. С. 1769.
36. *Marek J., Standart G.* // Coll. Czech. Chem. Commun. 1954. V. 19(6). P. 1074.
37. *Лазеева М.С., Маркузин Н.П.* // Журн. прикл. химии. 1973. Т. 46. № 2. С. 360.
38. *Первухин О.К.* // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 1. С. 117.

УДК: 544.18

ПРИРОДА ЛИТИЕВОЙ СВЯЗИ В КОМПЛЕКСАХ $\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiHal}$ ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

© 2024 г. А. Н. Исаев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, Россия

e-mail: isaevan@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 13.06.2023 г.

После доработки 29.10.2023 г.

Принята к публикации 01.11.2023 г.

С использованием квантово-химического метода MP2/aug-cc-pVTZ выполнен сравнительный анализ свойств комплексов с литиевой и водородной связью, образованных молекулой аммиака с галогенидами лития (LiHal , А-комплексы) и галогеноводородами (HHal , Б-комплексы). Согласно данным НВО-анализа, энергия $E(2)$ межорбитального взаимодействия мономеров растет при переходе к более “тяжелому” и менее электроотрицательному галогену с увеличением вклада p -орбитали в гибридную орбиталь атома лития в А-комплексах и гибридную орбиталь атома галогена в Б-комплексах. Расчетная величина $E(2)$ коррелирует с удлинением ковалентных связей $\text{Li}-\text{Hal}$ и $\text{H}-\text{Hal}$ при комплексообразовании. Анализ топологии электронной плотности предсказывает заметно более высокие значения электронной плотности и плотности потенциальной энергии в критической точке межмолекулярного контакта в Б-комплексах по сравнению с А-комплексами, а также большее взаимопроникновение атомов, образующих межмолекулярный контакт. Более высокая термодинамическая стабильность комплексов с литиевой связью может определяться большим значением положительного электростатического потенциала на атоме лития в молекулах галогенидов лития и меньшей энергией обменного отталкивания мономеров, образующих А-комплекс.

Ключевые слова: нековалентные взаимодействия, электростатический потенциал, литиевая и водородная связь, энергия поляризации, MP2/aug-cc-pVTZ-расчеты

DOI: 10.31857/S0044453724070116, **EDN:** PUYVRG

В последние десятилетия интенсивные исследования природы межмолекулярных взаимодействий позволили выделить несколько типов нековалентного связывания молекул. К настоящему времени помимо водородной связи [1] введены понятия диводородной связи [2,3], галогенной связи [4–6], халькогенной [7,8] и пниктогенной [9–11] связывания, а также тетрельной связи [12,13]. Исследования нековалентных взаимодействий с участием элементов основных групп периодической таблицы должны привести к созданию единой их классификации. Как отмечают авторы недавно опубликованной статьи [14], в которой обсуждается эта проблема, построение единой теории межмолекулярных взаимодействий заметно расширит представления химиков о химическом связывании.

В связи с этим очень важным является исследование литиевой связи $\text{Y}\dots\text{Li}-\text{X}$ [15], которая к настоящему времени остается наименее изученной. Литиевая ($\text{Li}-$) связь может играть важную роль в образовании интермедиатов и переходных состояний при проведении реакций металлоорганического

синтеза. Поэтому ее изучение актуально как для теоретической, так и для экспериментальной химии. Хотя первые работы по литиевой связи относятся к 80-м годам прошлого века [16–18], вопрос о природе Li -связи все еще недостаточно изучен [19]. В частности, остается дискуссионным вопрос о том, можно ли Li -связь классифицировать как один из вариантов σ -дырочной связи, представления о которой появились при теоретическом исследовании нековалентных взаимодействий с участием атомов элементов IV–VII групп [20–22].

В литературе σ -дырка (σ -hole) [20] была определена как область пониженной электронной плотности, которая появляется в результате ее оттока на продолжении ковалентной σ -связи при образовании связи атомом IV–VII группы с более электроотрицательным атомом. С областью пониженной электронной плотности связан положительный электростатический потенциал (ESP). Взаимодействие положительного ESP-потенциала электронодефицитной σ -дырочной области с донором неподеленной пары приводит к электростатической стабилизации молекулярного комплекса.

Как было показано в теоретических исследованиях прошлых лет [17], энергия литиевой связи в нейтральных молекулярных комплексах заметно превышает энергию водородной (H-) связи и других известных к настоящему времени нековалентных σ -дырочных взаимодействий. Однако квантово-химические расчеты комплексов с литиевой связью в прошлом проводились в сравнительно малых базисах. Поскольку известно, что базисный набор может заметным образом влиять на расчетные характеристики комплекса, представляется важным исследование комплексов с литиевой связью, в частности геометрии и энергетики, с использованием современных квантово-химических методов. В настоящей работе квантово-химические расчеты проведены в расширенных базисных наборах Даннинга и Попла.

Известно, что σ -дырочное взаимодействие очень чувствительно к распределению электронной плотности в молекуле, выступающей в роли кислоты Льюиса. Очевидно, что проанализировать влияние дефицита электронной плотности на атоме Li, т.е. размера σ -дырки, на свойства комплексов с литиевой связью можно, варьируя электроотрицательность заместителя при атоме лития. Наиболее удобным для решения этого вопроса является использование в качестве кислоты Льюиса молекул галогенидов лития LiHal , что позволяет посмотреть, как свойства Li-связи меняются с изменением электроотрицательности галогена, ковалентно связанного с атомом Li.

В проведенном нами исследовании результаты квантово-химических расчетов молекулярных комплексов, образованных галогенидами лития с молекулой аммиака, сопоставлены с данными расчетов аналогичных комплексов с H-связью. В исследованиях нековалентных взаимодействий очень часто проводится подобный сравнительный анализ, поскольку водородная связь [23] является наиболее изученным межмолекулярным σ -дырочным взаимодействием. Еще в 1977 году было высказано предположение о существовании области положительного ESP-потенциала на атоме водорода и электростатической природе водородной связи [24]. Поэтому было интересно сравнить значения максимумов положительного ESP-потенциала на ван-дер-ваальсовой поверхности молекул LiHal и HHal (рис. 1).

На рис. 1 видно, что влияние атома галогена на величину ESP-потенциала в молекулах галогенидов лития и галогеноводородов различно. В молекулах HHal значение положительного потенциала на атоме водорода предсказуемо уменьшается с переходом с менее электроотрицательному галогену в ряду $\text{HF} > \text{HCl} > \text{HBr}$. Для галогенидов лития мы наблюдаем обратную контринтуитивную тенденцию: положительный ESP-потенциал увеличивается в ряду $\text{LiF} < \text{LiH} < \text{LiCl} < \text{LiBr}$. Кроме того, величина ESP-потенциала на атоме Li в молекулах

LiHal в 3–4 раза больше величины ESP-потенциала на атоме H в молекулах HHal . Последнее согласуется с представлениями, что дефицит электронной плотности в области σ -дырки увеличивается при переходе от легкого к более тяжелому атому в группе периодической таблицы [25]. Более высокая поляризуемость и меньшая электроотрицательность атома лития по сравнению с водородом приводит к большим положительным значениям ESP.

В работах последних лет по изучению нековалентных взаимодействий показана заметная роль в межмолекулярном связывании орбитальных взаимодействия с переносом заряда [26,27] и дисперсионных взаимодействий [28,29]. Целью настоящей работы был анализ природы Li-связи в комплексах $\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiHal}$ на основе данных NBO-анализа, топологии электронной плотности и разложения энергии межмолекулярного взаимодействия на компоненты.

МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ

По программе Gaussian 09 [30] методом MP2 [31] теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка проведены квантово-химические расчеты бинарных молекулярных комплексов, образованных молекулой аммиака с молекулами LiHal и HHal (Hal – атом галогена). Расчеты проведены в корреляционно-согласованном базисе Даннинга aug-cc-pVTZ, дополненном диффузными функциями [32], который в последние годы широко используется при исследовании нековалентных взаимодействий. Структуры, найденные в расчетах с полной оптимизацией геометрии, были проверены на отсутствие мнимых частот в матрице силовых констант. С целью проанализировать влияние типа базисных функций на расчетные характеристики молекулярных комплексов, расчеты геометрии и энергии связи комплексов были также выполнены с использованием расширенного базиса Попла 6–311++G(3df,3pd) [33].

Энергии связи в молекулярных комплексах были определены как разность между полной энергией комплекса и суммой полных энергий изолированных мономеров с учетом энергии нулевых колебаний. Для анализа орбиталей натуральных связей (NBO) [34,35] и химических сдвигов ЯМР по методу GIAO [36,37] использованы соответствующие процедуры программного пакета Gaussian 09. Построение молекулярных графов бинарных комплексов и карт электростатического потенциала молекул LiHal и HHal выполнено на основе данных квантово-химических расчетов с помощью программы Multiwfn [38]. Топология электронной плотности в комплексах исследована по теории Бейдера [39,40] с помощью метода AIM, включенного в Gaussian 09, и программы Multiwfn. Разложение энергии межмолекулярного взаимодействия мономеров, образующих комплексы с литиевой

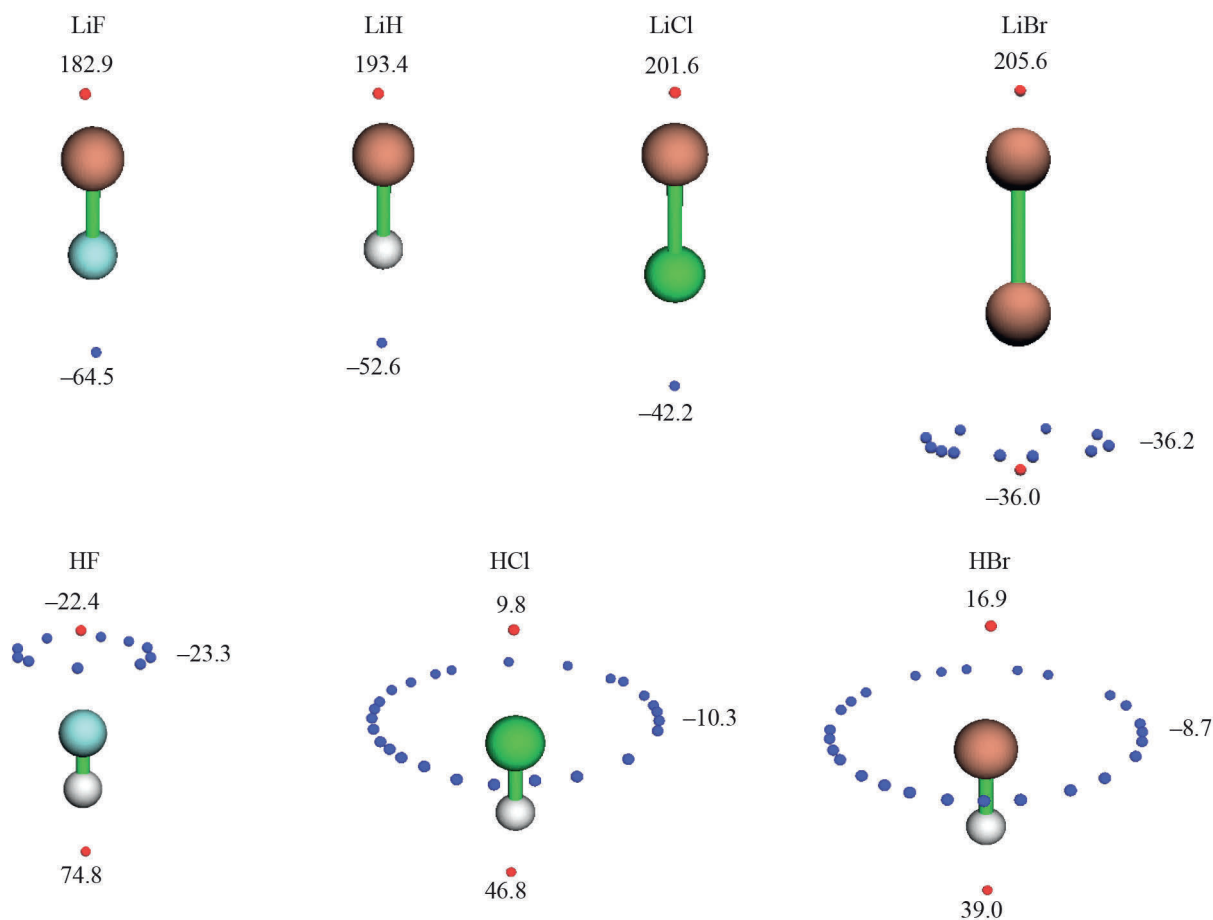


Рис. 1. Положение максимумов положительного электростатического потенциала ESP (красные сферы) на ван-дер-ваальсовой молекулярной поверхности (изолиния 0.001 а.е.). Числа показывают величину ESP в ккал/моль.

и водородной связью, на компоненты выполнено с использованием программного пакета GAMESS [41,42].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Геометрия и энергия связи. Расчетная геометрия бинарных комплексов $\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiHal}$ ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) с литиевой связью (А-комплексы) и комплексов $\text{H}_3\text{N}\dots\text{HNa}$ с водородной связью (Б-комплексы) показана на рис. 2, а также приведена в табл. 1. Комплексы обоих типов имеют симметрию C_{3v} ; в Б-комплексах валентный угол HNN немного больше, что говорит о более плоском зонтике молекулы аммиака. Из таблицы видно, что расчетные характеристики комплексов, найденные в базисах aug-cc-pVTZ и 6-311++G(3df,3pd), очень близки; при этом сравнение с результатами расчетов [16,17], проведенных ранее в базисе 6-31G(d, p), показывает, что расширение поплковского базиса приводит к заметному уменьшению расчетной величины энергии связи.

Как показали проведенные расчеты, Li-связь в рассматриваемых комплексах является центросимметричной в отличие от H-связанных комплексов; при этом энергия литиевой связи более чем вдвое превосходит энергию водородной связи. Изменение энергии литиевой связи в комплексах $\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiHal}$ с варьированием заместителя-галогена в молекуле LiHal отражает тенденцию увеличения положительного ESP-потенциала на атоме Li с уменьшением электроотрицательности атома галогена. Наименьшую энергию Li-связи мы видим в комплексе $\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiF}$, а наибольшую — в комплексе $\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiBr}$, тогда как для H-связанных комплексов наблюдается обратное. Как показывает рис. 3, для комплексов обоих типов имеет место линейная корреляция энергии связи с величиной положительного ESP-потенциала на ван-дер-ваальсовой поверхности молекул LiHal и HHal. Интересно, что по данным расчетов энергии связи в комплексах $\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiF}$ и $\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiH}$ практически одинаковы.

Расчеты методом GIAO химических сдвигов ЯМР на атомах в А- и Б-комплексах предсказывают

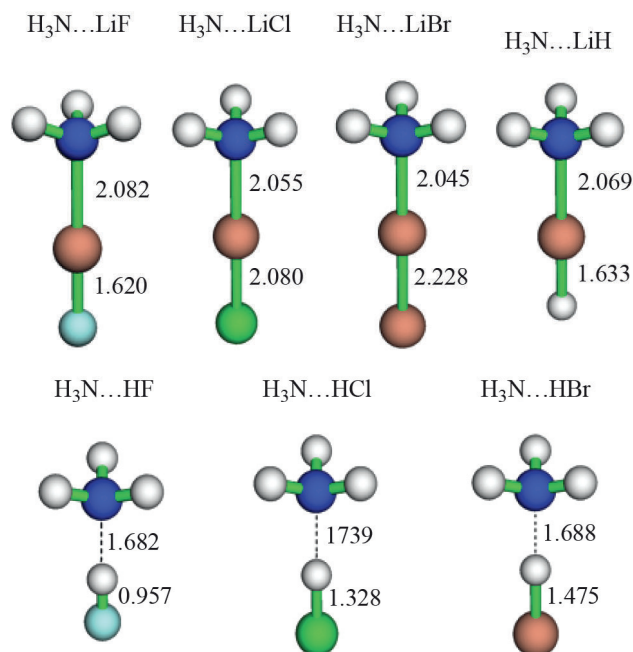


Рис. 2. Молекулярные бинарные комплексы с литиевой связью (А-комплексы) и водородной связью (Б-комплексы).

на порядок бóльшие значения δ_{H} по сравнению с δ_{Li} . Как видно из табл. 1, в которой представлены расчетные значения химических сдвигов в низкочастотную область, экранирование ядер атомов водорода и лития становится слабее с переходом к более тяжелому и менее электроотрицательному галогену.

При образовании А-комплексов с Li-связью наблюдается нетипичная картина удлинения ковалентной связи в молекуле галогенида лития, которое сопровождается сдвигом частоты ν_{LiHal} валентного колебания Li–Hal в коротковолновую область. Синий сдвиг ИК-полосы в комплексах с литиевой связью отмечался также ранее в экспериментальных и теоретических работах, например [18, 43, 44]. Следует сказать, что при образовании комплексов с Н-связью коротковолновое частотное смещение ИК-полосы НХ отмечалось в литературе только при укорочении соответствующей ковалентной связи, тогда как при ее удлинении имеет место смещение полосы в длинноволновую область.

В литературе высказывались различные идеи для объяснения характера изменения длины ковалентной связи X–H, т.е. ее удлинения или укорочения, при комплексообразовании [45–48]. Согласно данным квантово-химического исследования [47], поведение ковалентной связи X–H в Н-связанных комплексах $\text{Y}\dots\text{H}-\text{X}$ определяется соотношением вкладов свехсопряжения $n(\text{Y})$, $\sigma^*(\text{X}-\text{H})$ и регидризации гетероатома X. При доминировании свехсопряжения происходит удлинение связи

X–H, а при значительном увеличении s-характера гибридной орбитали гетероатома X ковалентная связь может стать короче. Мы исследовали этот вопрос, выполнив анализ натуральных орбиталей (NBO) для А- и Б-комплексов, который представлен в следующем разделе.

Анализ натуральных орбиталей (NBO-анализ). Анализ NBO по данным MP2/aug-cc-pVTZ-расчетов А- и Б-комплексов показывает очевидные различия в межорбитальном взаимодействии мономеров при образовании литиевой и водородной связи (табл. 2). Образованию Н-связи отвечает взаимодействие n -орбитали неподеленной электронной пары атома азота с анти- σ -орбиталью ковалентной связи $\text{H}-\text{Hal}$, $n_{\text{N}} \rightarrow \sigma^*_{\text{H-Hal}}$, тогда как при образовании Li-связи основной вклад в энергию межорбитального взаимодействия вносит перекрывание n -орбитали азота и антиорбитали неподеленной пары атома лития, $n_{\text{N}} \rightarrow n^*_{\text{Li}}$. В случае литиевой связи взаимодействие $n_{\text{N}} \rightarrow \sigma^*_{\text{Li-Hal}}$ аналогичное взаимодействию $n_{\text{N}} \rightarrow \sigma^*_{\text{H-Hal}}$ мономеров в Б-комплексах, оказывается существенно меньшим. Так, из табл. 2 видно, что в комплексе $\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiCl}$ расчетная энергия $E(2)$ возмущения второго порядка для взаимодействия $n_{\text{N}} \rightarrow n^*_{\text{Li}}$ составляет 33.4 ккал/моль, а для взаимодействия $n_{\text{N}} \rightarrow \sigma^*_{\text{Li-Cl}}$ значение $E(2)$ равно 13.4 ккал/моль.

Из табл. 2 видно, что для А-комплексов выполняется правило Бента [49], согласно которому p -характер гибридной орбитали атома увеличивается с уменьшением электроотрицательности заместителя, ковалентно связанного с этим атомом. Мы видим наименьший вклад p -компоненты в гибридную орбиталь атома лития в молекуле LiF, а наибольший – в молекуле LiBr. В А-комплексах отмечается рост энергии $E(2)$ межорбитальных взаимодействий с увеличением вклада p -орбитали в гибридную орбиталь атома Li. В исследовании [19] комплексов с литиевой связью $\text{N}\dots\text{Li}-\text{C}$, образованных молекулой аммиака с литийзамещенными углеводородами, была найдена линейная зависимость энергии $E(2)$ межорбитального взаимодействия $n_{\text{N}} \rightarrow \sigma^*_{\text{Li-C}}$ и процентного вклада p -компоненты в гибридную орбиталь лития. Отметим, что для Б-комплексов в табл. 2 мы видим аналогичную тенденцию симбатного изменения величины $E(2)_{n_{\text{N}} \rightarrow \sigma^*_{\text{H-Hal}}}$ с изменением p -компоненты гибридной орбитали атома галогена, участвующей в образовании ковалентной связи $\text{H}-\text{Hal}$.

Домирующий тип межорбитального перекрывания определяет картину переноса заряда с молекулы аммиака. В комплексах с Li-связью электронный заряд в основном переносится на атом лития, что отмечалось также в теоретических работах [18, 50, 51], а в Н-связанных комплексах происходит перенос заряда на атом галогена. Расчетные величины изменения NPA-зарядов на атомах в А- и Б-комплексах даны в табл. 2, из которой видно,

Таблица 1. Межмолекулярное расстояние N...Li/N...H (*R*), длина ковалентной связи Li–Hal/H–Hal (*r*), удлинение ковалентной связи Li–Hal/H–Hal (Δr) при образовании комплекса, частотное смещение ($\Delta\nu$) полосы валентного колебания Li–Hal/H–Hal в ИК-спектре, химический сдвиг (δ) на атоме Li/H, валентный угол HNH (α) в молекуле аммиака, положительный электростатический потенциал (ESP) на атоме Li/H в молекуле Li–Hal/H–Hal и энергия связи (E_{bind}) в комплексах с литиевой и водородной связью

Молекулярный комплекс	R , Å	r , Å	Δr , mÅ	$\Delta\nu_{\text{Li-Hal/H-Hal}}$, cm^{-1}	$\delta_{\text{Li}}/\delta_{\text{H}}$, ppm	$\alpha(\text{HNH})$, град.	ESP, ккал/моль	E_{bind} , ккал/моль	
								без учета ZPE	с учетом ZPE
А-комплекс литиевая связь									
H ₃ N...LiF	2.082 (2.084)	1.620 (1.618)	26.1 (26.5)	−1.3 (−1.1)	−0.35 (−0.16)	106.1 (106.5)	182.9 (183.3)	19.64 (19.85)	17.68 (17.83)
H ₃ N...LiCl	2.055 (2.058)	2.080 (2.073)	31.3 (31.3)	59.0 (54.4)	−0.92 (−0.53)	106.1 (106.5)	201.6 (202.1)	22.09 (22.33)	20.07 (20.36)
H ₃ N...LiBr	2.045 (2.052)	2.228 (2.234)	31.5 (33.8)	91.9 (82.1)	−0.90 (−0.47)	106.1 (106.6)	205.6 (204.9)	23.12 (22.82)	21.09 (20.85)
H ₃ N...LiH	2.069 (2.072)	1.633 (1.633)	27.7 (30.0)	−71.3 (−68.9)	−1.69 (−1.35)	106.2 (106.4)	193.4 (193.8)	19.89 (19.99)	17.67 (17.77)
Б-комплекс водородная связь									
H ₃ N...HF	1.682 (1.683)	0.957 (0.951)	34.9 (34.4)	−790.6 (−779.3)	−7.30 (−6.95)	107.3 (107.8)	74.8 (75.2)	12.93 (13.10)	9.90 (9.90)
H ₃ N...HCl	1.739 (1.740)	1.328 (1.324)	52.7 (51.9)	−742.9 (−735.6)	−10.27 (−9.74)	107.4 (107.9)	46.8 (46.1)	9.22 (9.08)	6.93 (6.80)
H ₃ N...HBr	1.688 (1.717)	1.475 (1.477)	68.7 (64.0)	−858.5 (−853.2)	−12.33 (−11.47)	107.7 (108.4)	39.0 (37.9)	9.01 (8.05)	6.85 (5.94)

Примечание. В скобках приведены данные расчетов комплексов методом MP2/6–311++G(3df,3pd).

Таблица 2. Процентный вклад *p*-орбитали (% *p*) в гибридные орбитали, NPA-заселенность (η) орбитали, изменение заряда (Δq) на атомах при образовании комплекса, перенесенный с молекулы аммиака заряд (Q_{tr}) и энергия возмущения ($E(2)$) второго порядка в комплексах с литиевой и водородной связью

Молекулярный комплекс	n_{N} -орбиталь		$n^*_{\text{Li}}/\sigma^*_{\text{H-Hal}}$		Δq , me			Q_{tr} , me	$E(2)$, ккал/моль
	% p	η	% p	η	Δq_{N}	$\frac{\Delta q_{\text{Li}}}{\Delta q_{\text{H}}}$	Δq_{Hal}		
А-комплекс литиевая связь									
H ₃ N...LiF	76.81 $sp^{3.31}$	1.9670	9.27 $sp^{0.10}$	0.0307	−49.5	−53.8	21.0	32.8	17.94 (4.44)
H ₃ N...LiCl	77.17 $sp^{3.38}$	1.9542	49.92 $sp^{1.00}$	0.0499	−42.7	−97.2	48.1	49.1	33.40 (13.40)
H ₃ N...LiBr	77.29 $sp^{3.41}$	1.9522	53.24 $sp^{1.14}$	0.0539	−42.0	−107.3	55.2	52.1	34.95 (15.95)
H ₃ N...LiH	77.29 $sp^{3.41}$	1.9541	69.85 $sp^{2.34}$	0.0420	−34.7	−108.4	58.9	49.5	26.38 (12.15)
Б-комплекс водородная связь									
H ₃ N...HF	77.20 $sp^{3.39}$	1.9394	71.42 $sp^{2.51}$	0.0568	−4.1	22.1	−78.8	56.6	40.87
H ₃ N...HCl	77.17 $sp^{3.38}$	1.9236	80.01 $sp^{4.13}$	0.0716	11.6	61.3	−132.0	70.7	43.35
H ₃ N...HBr	77.35 $sp^{3.42}$	1.9027	82.33 $sp^{4.79}$	0.0926	23.1	77.1	−167.9	90.8	55.24

Примечание. Числа в скобках в последнем столбце таблицы дают значения *E*(2) для взаимодействия *n*_N-орбитали неподеленной пары атома азота и анти-σ-орбитали ковалентной связи Li–Hal при образовании комплексов с литиевой связью.

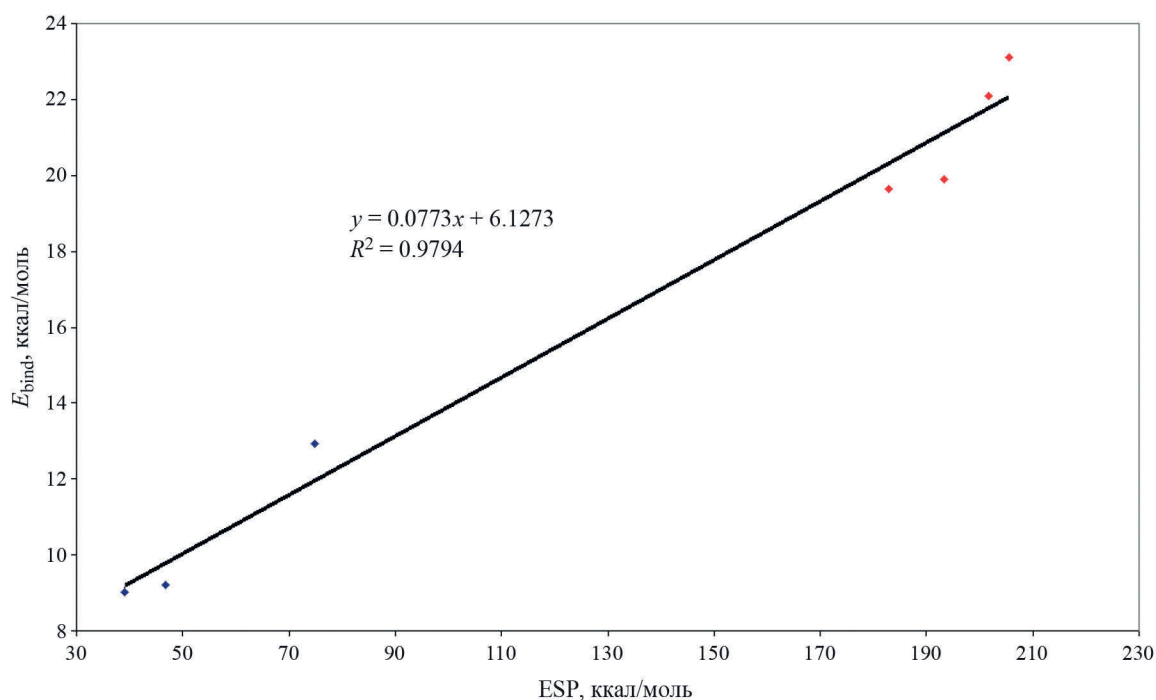


Рис. 3. Линейная корреляция между величиной положительного ESP-потенциала на ван-дер-ваальсовой поверхности молекул LiHal и HHal и энергией связи E_{bind} в молекулярных комплексах с литиевой связью (красный ромб) и водородной связью (синий ромб).

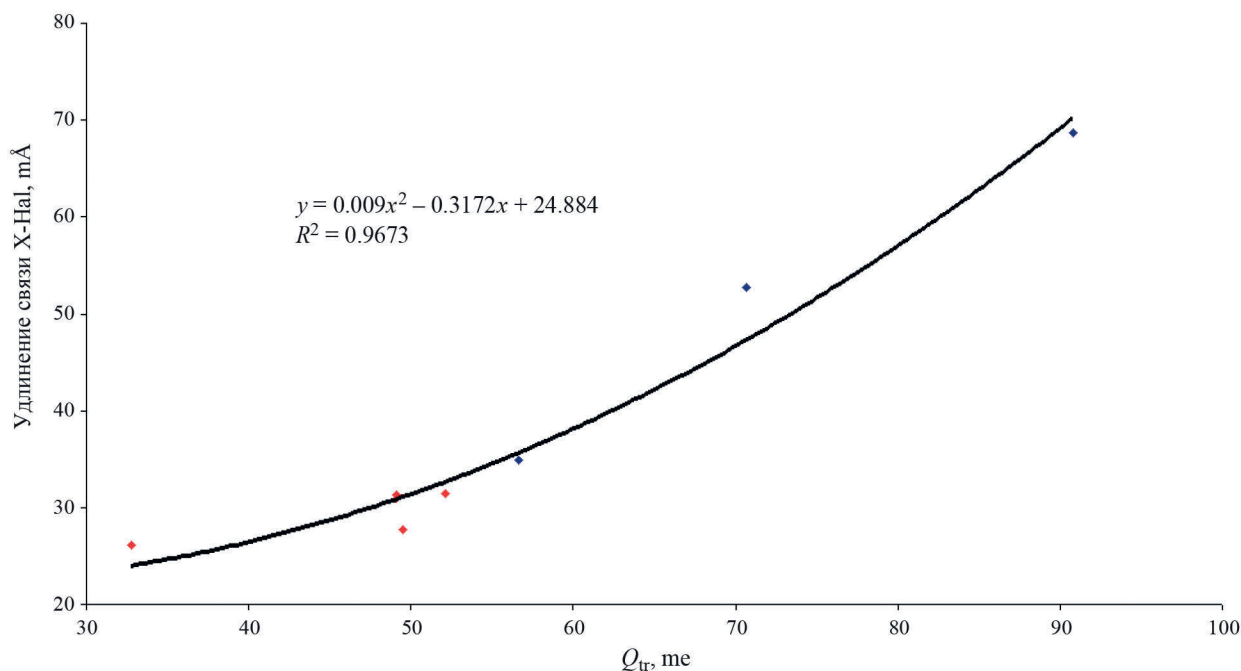


Рис. 4. Корреляция величины перенесенного на кислоту Льюиса заряда Q_{tr} и удлинения ковалентной связи X-Hal ($\text{X} = \text{Li}, \text{H}$) при образовании комплексов с литиевой связью (красный ромб) и водородной связью (синий ромб).

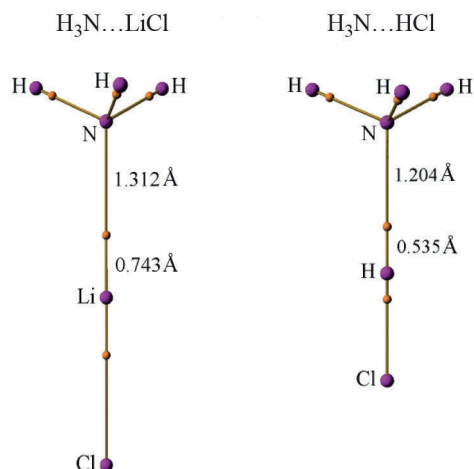


Рис. 5. Молекулярные графы электронной плотности, построенные для комплексов $\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiCl}$ и $\text{H}_3\text{N}\dots\text{HCl}$. Пурпурные и оранжевые сферы соответствуют критическим точкам $(3, -3)$ и $(3, -1)$, соответственно; коричневые линии обозначают связывающие пути. Числа указывают расстояние (в Å) от ядра атома до критической точки связи $(3, -1)$ в межмолекулярных контактах $\text{N}\dots\text{Li}$ и $\text{N}\dots\text{H}$.

что усиление межорбитального взаимодействия мономеров в комплексах с тяжелым галогеном приводит к увеличению переносимого на молекулы LiHal и HNaI электронного заряда. Рисунок 4 показывает также, что в комплексах обоих типов величина перенесенного с аммиака заряда Q_{tr} хорошо коррелирует с удлинением ковалентных связей $\text{Li}-\text{Hal}$ и $\text{H}-\text{Hal}$.

Удлинение ковалентных связей говорит о преобладании сверхсопряжения над эффектом регбридизации атомов в молекулах галогенидов лития и галогеноводородов при образовании комплексов с Li - и H -связью. В А- и Б-комплексах отмечается увеличение энергии $E(2)$ межорбитального взаимодействия $n_{\text{N}} \rightarrow \sigma_{\text{Li-Hal}}^*$ и $n_{\text{N}} \rightarrow \sigma_{\text{H-Hal}}^*$, т.е. усиление сверхсопряжения, при уменьшении электроотрицательности галогена. В Б-комплексах энергия сверхсопряжения в несколько раз больше, чем в А-комплексах, что, по-видимому, и определяет заметно большее удлинение ковалентной связи $\text{H}-\text{Hal}$ по сравнению со связью $\text{Li}-\text{Hal}$.

Топологический анализ. На рис. 5 представлены молекулярные графы комплексов $\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiCl}$ и $\text{H}_3\text{N}\dots\text{HCl}$, построенные на основе анализа топологии электронной плотности по данным расчетов MP2/aug-cc-pVTZ , которые показывают существование межмолекулярного связывающего пути, соединяющего атом азота с атомами лития и водорода. Значения топологических параметров критической точки связи ВСП $(3, -1)$ для межмолекулярных контактов $\text{N}\dots\text{Li}$ и $\text{N}\dots\text{H}$, найденные методом

АИМ теории Бейдера [39, 40], приведены в табл. 3. Следует сказать, что топологические параметры критической точки считаются важными показателями, характеризующими межмолекулярное взаимодействие. Например, из таблицы видно, что в комплексах обоих типов лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho_{\text{ВСП}}$ в критической точке связи $(3, -1)$ имеет положительное значение, что характерно для систем с закрытыми оболочками.

Однако анализ данных табл. 3 показывает, что использование теории Бейдера не позволяет объяснить заметно более высокую термодинамическую стабильность комплексов с Li -связью по сравнению с H -связанными комплексами. Так, в настоящее время в литературе большие значения электронной плотности $\rho_{\text{ВСП}}$ в критической точке всегда рассматриваются как показатель большей прочности межмолекулярной связи [52, 53]. Однако, значение $\rho_{\text{ВСП}}$ в А-комплексах примерно вдвое меньше, чем в Б-комплексах; в последних также заметно выше значения плотности потенциальной энергии $V_{\text{ВСП}}$ и значения параметров ELF и LOL локализации электронов и орбиталей в критической точке. Кроме того, значения плотности полной энергии $H_{\text{ВСП}}$ в Б-комплексах отрицательны, что указывает на ковалентную составляющую межмолекулярной водородной связи [54] и, соответственно, можно ожидать более прочное связывание мономеров. Вместе с тем электростатический ESP-потенциал в критической точке межмолекулярных контактов $\text{N}\dots\text{Li}$ и $\text{N}\dots\text{H}$ в рассматриваемых А- и Б-комплексах имеет близкие положительные значения.

Другим показателем прочности межмолекулярной связи принято считать взаимопроникновение образующих эту связь атомов; в рассматриваемых А-комплексах это атомы азота и лития, в Б-комплексах — атомы азота и водорода. Взаимопроникновение атомов можно определить путем сравнения несвязанных радиусов r^0 атомов с соответствующими связанными радиусами r . Значения r^0 определяются как расстояние от ядра атома до изолинии электронной плотности (обычно это изолиния 0.001 а.е.) в направлении межмолекулярной связи, тогда как значение r берется равным расстоянию от ядра до критической точки связи $(3, -1)$ межмолекулярного контакта. Тогда по определению проникновение атома представляет разность значений несвязанного и связанного радиусов, т.е. $\Delta r = r^0 - r$. Таблица 4 показывает соответствующие значения радиусов r^0 и r для атомов лития, водорода и азота в А- и Б-комплексах, а также расчетные значения проникновения Δr атомов при комплекссообразовании. Из таблицы видно, что в комплексах обоих типов суммарное взаимопроникновение атомов растет с переходом к более тяжелому галогену; при этом значения Δr_{H} атома водорода заметно больше значений Δr_{Li} для лития. Таким образом,

Таблица 3. Электронная плотность (ρ), лапласиан электронной плотности ($\nabla^2\rho$), плотность потенциальной энергии (V_{BCP}), плотность полной энергии (H_{BCP}), параметры локализации электронов (ELF) и орбиталей (LOL), и электростатический потенциал (ESP) в критической точке межмолекулярного контакта в комплексах с литиевой и водородной связью

Молекулярный комплекс	Топологические параметры				ELF	LOL	ESP
	ρ	$\nabla^2\rho$	V_{BCP}	H_{BCP}			
А-комплекс литиевая связь							
H ₃ N...LiF	0.0257	0.1626	−0.0285	0.0061	0.0334	0.1567	0.3002
H ₃ N...LiCl	0.0276	0.1767	−0.0313	0.0065	0.0353	0.1606	0.3319
H ₃ N...LiBr	0.0283	0.1822	−0.0325	0.0065	0.0361	0.1623	0.3403
H ₃ N...LiH	0.0264	0.1687	−0.0296	0.0063	0.0340	0.1581	0.3083
Б-комплекс водородная связь							
H ₃ N...HF	0.0531	0.0805	−0.0536	−0.0167	0.2546	0.3689	0.3572
H ₃ N...HCl	0.0506	0.0693	−0.0464	−0.0145	0.2802	0.3843	0.2781
H ₃ N...HBr	0.0586	0.0570	−0.0552	−0.0205	0.3479	0.4222	0.3081

Примечание. Все величины даны в а.е. В таблицу не включена эллиптичность лапласиана ϵ , поскольку ее расчетные значения в критической точке меньше 0.001.

Таблица 4. Несвязанные (r^0) и связанные (r) радиусы атомов азота и лития (водорода) и их одновременное проникновение (Δr) (Å) при образовании комплексов с литиевой и водородной связью.

Молекулярный комплекс	$r^0_{\text{Li}}/r^0_{\text{H}}$	$r_{\text{Li}}/r_{\text{H}}$	$\Delta r_{\text{Li}}/\Delta r_{\text{H}}$	r^0_{N}	r_{N}	Δr_{N}	$\Delta r_{\text{Li}}/\Delta r_{\text{H}} + \Delta r_{\text{N}}$
А-комплекс литиевая связь							
H ₃ N...LiF	1.116	0.756	0.360	1.810	1.326	0.484	0.844
H ₃ N...LiCl	1.188	0.743	0.445	1.809	1.312	0.497	0.942
H ₃ N...LiBr	1.219	0.739	0.480	1.809	1.305	0.504	0.984
H ₃ N...LiH	1.283	0.750	0.533	1.811	1.319	0.492	1.025
Б-комплекс водородная связь							
H ₃ N...HF	1.475	0.487	0.988	1.799	1.194	0.605	1.593
H ₃ N...HCl	1.585	0.535	1.050	1.801	1.204	0.597	1.647
H ₃ N...HBr	1.620	0.515	1.105	1.798	1.173	0.625	1.730

Примечание. Одновременное проникновение атомов межмолекулярного контакта определялось согласно соотношению $\Delta r = r^0 - r$.

по расчетным значениям Δr атомов межмолекулярной связи и значениям топологических параметров критической точки связи можно было бы ожидать связывание мономеров в Б-комплексах более сильным, чем в А-комплексах.

Представляет интерес сравнение картин смещения электронной плотности при образовании комплексов. Карты сдвига электронной плотности, построенные для комплексов H₃N...LiCl и H₃N...HCl, представлены на рис. 6. Из рисунка видно, что характер смещения электронной плотности

при образовании комплексов с водородной и литиевой связью во многом схож; однако можно отметить некоторые количественные отличия. Так, показанная голубым цветом потеря электронной плотности вблизи атома водорода, участвующего в Н-связывании, в комплексе H₃N...HCl очень велика и превосходит прирост электронной плотности на атоме азота аммиака, который отмечается на линии водородной связи и показан фиолетовым. В комплексе H₃N...LiCl на линии межмолекулярной связи азота с литием мы видим обратную

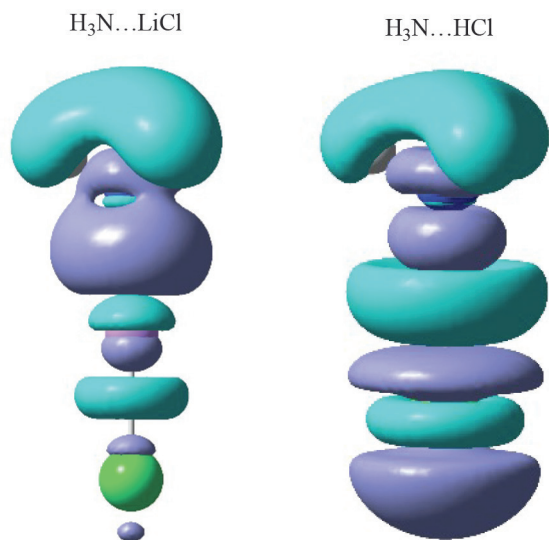


Рис. 6. Карты перераспределения электронной плотности для комплексов $\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiCl}$ и $\text{H}_3\text{N}\dots\text{HCl}$, построенные по данным MP2/aug-cc-pVTZ расчетов; граница контура проходит по изолинии 0.0005 а.е. Фиолетовый цвет указывает на увеличение электронной плотности, а голубой цвет на ее потерю при образовании молекулярного комплекса из мономеров.

картину: незначительное уменьшение электронной плотности в области, прилегающей к атому лития, и очень большой ее прирост вблизи атома азота.

Разложение энергии связи на составляющие. Информацию о природе межмолекулярной связи можно получить на основе данных о компонентах энергии взаимодействия мономеров, образующих комплекс. Анализ энергии межмолекулярного взаимодействия по схеме Китауры–Морокумы [55], результаты которого для А- и Б-комплексов представлены в табл. 5, позволяет ответить на вопрос, определяется ли большая стабильность комплексов с Li-связью исключительно электростатическим взаимодействием. Разложение энергии связи на компоненты, выполненное в базисе Даннинга aug-cc-pVTZ и базисе Попла 6–311++G(3df,3pd), показывает, что тип базисного набора очень слабо влияет на расчетные значения компонент, не меняя общей картины межмолекулярного взаимодействия.

Сравнение электростатических вкладов (ES-компонента) в энергию связи в А- и Б-комплексах показывает, что в комплексах с Li-связью ES-компонента немного больше, чем в Н-связанных комплексах. Второй по величине компонентой в А-комплексах оказывается энергия поляризации (POL); при этом вклад поляризации в энергию Li-связи быстро растет с в ряду $\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiF} < \text{H}_3\text{N}\dots\text{LiCl} < \text{H}_3\text{N}\dots\text{LiBr}$, что, по-видимому, и определяет увеличение стабильности комплекса с тяжелым галогеном. В то же время

в комплексах с Н-связью величина POL-компоненты даже несколько уменьшается при переходе к тяжелому атому.

Из данных табл. 5 видно, что в Н-связанных комплексах величина ES-компоненты варьирует очень слабо, что не позволяет связать большую энергию связи в комплексе $\text{H}_3\text{N}\dots\text{HF}$ с более сильным электростатическим взаимодействием. По данным анализа уменьшение энергии связи в Н-связанном комплексе с менее электроотрицательным и более объемным атомом галогена определяется очень быстрым ростом обменного отталкивания (EX) мономеров. В комплексах $\text{H}_3\text{N}\dots\text{HCl}$ и $\text{H}_3\text{N}\dots\text{HBr}$ EX-компонента заметно больше электростатического вклада в энергию Н-связи, тогда как в А-комплексах ее величина по данным расчетов в базисе aug-cc-pVTZ варьирует от 41.3 до 42.9% от ES-компоненты.

Можно также отметить отличие А- и Б- комплексов по компонентам с переносом заряда (СТ) и дисперсионной энергии (DISP). В энергию Li-связи перенос заряда вносит сравнительно небольшой вклад, который варьирует от 8 до 13%, а в комплексах с Н-связью величина СТ-компоненты превосходит вклад поляризации, увеличиваясь с ростом порядкового номера галогена и достигая 64% от ES-компоненты в комплексе $\text{H}_3\text{N}\dots\text{HBr}$. Значения дисперсионной энергии, рассчитанные как энергия электронной корреляции E_{corr} , даны в последнем столбце табл. 5 в дополнении к разложению Китауры–Морокумы. Величина E_{corr} определена как разность полных энергий комплексов, найденных на post-SCF и SCF уровнях теории. В Б-комплексах она составляет от 3 до 5 ккал/моль, а в А-комплексах E_{corr} близка к нулю и даже показывает небольшое положительное значение. Это согласуется с результатами, полученными ранее в ряде работ по Li-связи [16, 56], где было показано, что дисперсия вносит пренебрежимо малый вклад в энергию межмолекулярной литиевой связи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Квантово-химические расчеты MP2/aug-cc-pVTZ комплексов, образованных молекулой аммиака с молекулами LiHal (А-комплексы) и молекулами HHal (Б-комплексы, Hal = F, Cl, Br), выявили ряд существенных отличий в их свойствах и природе межмолекулярного взаимодействия. Эти отличия, по-видимому, определяются различной природой межорбитального взаимодействия в А- и Б-комплексах. По данным NBO-анализа доминирующим межорбитальным взаимодействием в А-комплексах является перекрывание n -орбитали неподеленной электронной пары атома азота и антиорбитали неподеленной пары лития, $n_{\text{N}} \rightarrow n_{\text{Li}}^*$. В Б-комплексах основной вклад в энергию $E(2)$ межорбитального взаимодействия вносит

Таблица 5. Компоненты энергии связи (ккал/моль) в комплексах с литиевой и водородной связью, полученные с использованием схемы Китауры–Морокумы

Молекулярный комплекс	Компоненты энергии связи				
	ES	EX	POL	CT	DISP
А-комплекс литиевая связь					
$\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiF}$	–25.91 (–26.41)	10.83 (10.59)	–9.93 (–9.64)	–3.16 (–2.92)	0.36 (0.31)
$\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiCl}$	–28.28 (–29.31)	11.79 (11.53)	–12.28 (–11.85)	–3.81 (–3.47)	0.40 (0.38)
$\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiBr}$	–30.81 (–31.22)	13.18 (12.78)	–25.80 (–25.19)	–2.49 (–2.14)	–0.03 (–0.05)
$\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiH}$	–26.51 (–27.13)	11.36 (11.15)	–29.32 (–29.01)	–3.05 (–2.95)	0.58 (0.54)
Б-комплекс водородная связь					
$\text{H}_3\text{N}\dots\text{HF}$	–23.34 (–23.85)	22.56 (22.37)	–9.63 (–9.47)	–9.55 (–9.06)	–2.98 (–3.19)
$\text{H}_3\text{N}\dots\text{HCl}$	–20.98 (–21.23)	27.59 (27.12)	–9.16 (–8.96)	–12.48 (–11.84)	–3.86 (–4.05)
$\text{H}_3\text{N}\dots\text{HBr}$	–23.61 (–23.94)	34.10 (33.52)	–9.01 (–8.78)	–15.14 (–14.22)	–4.73 (–4.85)

Примечание. Обозначения ES, EX, POL и CT относятся к компонентам электростатического взаимодействия, обменного отталкивания, поляризации и переноса заряда, соответственно. Компоненты с отрицательным знаком являются связывающими. Компонента MIX в разложении Китауры–Морокумы в таблицу не включена. DISP – энергия дисперсии, которая была принята равной расчетной величине энергии электронной корреляции. В скобках приведены значения компонент, рассчитанные в базисе 6–311++G(3df,3pd).

перекрытие n -орбитали азота с анти- σ -орбиталью ковалентной связи $\text{H}-\text{Hal}$, $n_{\text{N}} \rightarrow \sigma_{\text{H-Hal}}^*$.

В А-комплексах отмечается рост энергии $E(2)$ межорбитальных взаимодействий с увеличением вклада p -орбитали в гибридную орбиталь атома Li, которое в согласии с правилом Бента наблюдается при переходе в молекуле LiHal к менее электроотрицательному галогену. В комплексах обоих типов величина $E(2)$ хорошо коррелирует с зарядом, перенесенным с молекулы аммиака при образовании молекулярного комплекса, и удлинением ковалентных связей Li–Hal и H–Hal.

Топологический анализ электронной плотности показывает меньшие значения электронной плотности и плотности потенциальной энергии в критической точке межмолекулярного контакта $\text{N}\dots\text{Li}$ в А-комплексах по сравнению с контактом $\text{N}\dots\text{H}$ в Б-комплексах. В А-комплексах найдены также меньшими величины взаимопроникновения атомов азота и лития, образующих межмолекулярную связь, а также для контакта $\text{N}\dots\text{Li}$ меньше расчетные величины параметров локализации электронов и орбиталей в критической точке связи. В комплексах обоих типов энергия связи линейно коррелирует с величиной максимума положительного

электростатического потенциала ESP на мостиковых атомах лития и водорода.

Разложение энергии межмолекулярного взаимодействия на компоненты показало, что меньшая стабильность Б-комплексов по сравнению с А-комплексами связана не только с меньшими значениями ESP-потенциала на атоме водорода и более слабым электростатическим взаимодействием, но в определяющей степени с намного более сильным обменным отталкиванием мономеров при образовании комплекса с водородной связью. Основной вклад с стабилизацию комплексов с литиевой связью вносит электростатическое взаимодействие и поляризация, тогда как в Б-комплексах это электростатика и перенос заряда. Увеличение энергии литиевой связи в комплексах с тяжелым галогеном определяется большей величиной поляризационной компоненты.

Отметим, что квантово-химические расчеты А- и Б-комплексов методом MP2/6–311++G(3df,3pd) в расширенном базисе Попла предсказывают геометрию комплексов очень близкую к найденной в расчетах MP2/aug-cc-pVTZ, а также близкие величины энергии межмолекулярных связей и компонент ее разложения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gilli G., Gilli P. The nature of the hydrogen bond. Oxford: University Press, U.K. 2009.
- Peris E., Lee J.C. Jr., Rambo J., Eisenstein O., Crabtree R.H. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 3485.
- Wessel J., Lee J.C. Jr., Peris E., et al. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995. V. 34. P. 2507.
- Metrangolo P., Resnati G. // Chem. Eur. J. 2001. V. 7. P. 2511.
- Alkorta I., Sanchez-Sanz G., Elguero J., Del Bene J.E. // J. Phys. Chem. A 2012. V. 116. P. 2300.
- Isaev A.N. // Chem. Phys. Lett. 2021. V. 763. 138195.
- Wang W., Ji B., Zhang Y. // J. Phys. Chem. A 2009. V. 113. P. 8132.
- Isaev A.N. // Russ. J. Phys. Chem. A 2023. V. 97. P. 955.
- Murray J.S., Lane P., Politzer P. // Int. J. Quantum Chem. 2007. V. 107. P. 2286.
- Del Bene J.E., Alkorta I., Sanchez-Sanz G., Elguero J. // J. Phys. Chem. A 2011. V. 115. P. 13724.
- Scheiner S. // Int. J. Quantum Chem. 2013. V. 113. P. 1609.
- Murray J.S., Lane P., Politzer P. // J. Mol. Model. 2009. V. 15. P. 723.
- Southern S.A., Bryce D.L. // J. Phys. Chem. A 2015. V. 119. P. 11891.
- Das A., Arunan E. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2023. V. 25. P. 22583.
- Kollman P.A., Liebman J.F., Allen L.C. // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 1142.
- Latajka Z., Scheiner S. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 4014.
- Latajka Z., Ratajczak H., Morokuma K., Orville-Thomson W.J. // J. Molec. Structure 1986. V. 146. P. 263.
- Szczyński M.M., Kurnig I.J., Scheiner S. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. P. 3131.
- Lipkowski P., Grabowski S.J. // Chem. Phys. Lett. 2014. V. 591. P. 113.
- Clark T., Hennemann M., Murray J.S., Politzer P. // J. Mol. Model. 2007. V. 13. P. 291.
- Politzer P., Riley K.E., Bulat F.A., Murray J.S. // Theor. Chem. 2012. V. 998. P. 2.
- Politzer P., Murray J.S., Clark T. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 11178.
- Jeffrey G.A., Saenger W. Hydrogen bonding in biological structures. Berlin: Springer-Verlag. 1990.
- Kollman P. // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 4875.
- Murray J.S., Lane P., Clark T., et al. // J. Mol. Model. 2012. V. 18. P. 541.
- Rosokha S.V., Vinakos M.K. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 1809.
- Wolters L.P., Bickelhaupt F.M. // ChemistryOpen 2012. V. 1. P. 96.
- Riley K.E., Hobza P. // J. Chem. Theory Comput. 2008. V. 4. P. 232.
- Deepa P., Pandiyan B.V., Kolandaivel P., Hobza P. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 2038.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al. // Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- Moller C., Plesset M.S. // Phys. Rev. 1934. V. 46. P. 618.
- Kendall R.A., Dunning T.H. Jr., Harrison R.J. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 6796.
- Frisch M.J., Pople J.A., Binkley J.S. // Ibid. 1984. V. 80. P. 3265.
- Reed A.E., Weinhold F., Curtiss L.A., Pochatko D.J. // Ibid. 1986. V. 84. P. 5687.
- Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F. // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 899.
- Ditchfield R. // Mol. Phys. 1974. V. 27. P. 789.
- Wolinski K., Hilton J.F., Pulay P. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 8251.
- Lu T., Chen F. // J. Comp. Chem. 2012. V. 33. P. 580.
- Bader R.F.W. // Chem. Rev. 1991. V. 91. P. 893.
- Bader R.F.W. Atoms in Molecules, a Quantum Theory. Oxford: Clarendon Press. 1993.
- Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
- Gordon M.S., Schmidt M.W. in: C.E. Dykstra, G. Frenking, K.S. Kim, G.E. Scuseria (Eds.), Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years, Amsterdam: Elsevier, 2005. P. 1167.
- McDowell S.A.C., Marcellin R.C. // J. Chem. Phys. 2010. V. 133. P. 144307.
- McDowell S.A.C., Hill J.A.S.S. // Ibid. 2011. V. 135. P. 164303.
- Cubero E., Orozko M., Luque F. // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 310. P. 445.
- Qian W., Krimm S. // J. Phys. Chem. A 2002. V. 106. P. 6628.
- Alabugin I.V., Manoharan M., Peabody S., Weinhold F. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 5973.
- Grabowski S.J. // J. Phys. Chem. A 2011. V. 115. P. 12789.
- Bent H.A. // Chem. Rev. 1961. V. 61. P. 275.
- Li X., Zeng Y., Zhang X.-Y., et al. // J. Mol. Model. 2011. V. 17. P. 757.
- Yuan K., Liu Y., Lu L., et al. // Chin. J. Chem. 2009. V. 27. P. 697.
- Mó O., Yáñez M., Elguero J. // J. Mol. Struct. (Theorchem) 1994. V. 314. P. 73.
- Espinosa E., Molins E., Lecomte C. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 285. P. 170.
- Cremer D., Kraka E. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1984. V. 23. P. 627.
- Morokuma K., Kitaura K. in: Molecular Interactions. Wiley: New York, 1980. P. 21.
- Salai Cheettu Ammal S., Venuvanalingam P. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1998. V. 94. P. 2669.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК:621,797

ОКИСЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО БОРА

© 2024 г. Л. А. Акашев^a, Н. А. Попов^{a, *}, Ю. В. Корх^b, Т. В. Кузнецова^{b, c}, В. Г. Шевченко^a,
Л. Ю. Булдакова^a

^aИнститут химии твердого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, Россия

^bИнститут физики металлов имени М. Н. Михеева УрО РАН, 620108, Екатеринбург, Россия

^cУрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Россия

*e-mail: n168@mail.ru; akashev-ihim@mail.ru

Поступила в редакцию 15.08.2023 г.

После доработки 15.08.2023 г.

Принята к публикации 22.10.2023 г.

Методом одноволновой эллипсометрии *in-situ* исследован рост оксидной пленки на поверхности поликристаллического β -ромбоэдрического бора в процессе термического окисления на воздухе при температурах 400, 500, 600 и 700°C. Показано, что при температурах выше температуры плавления оксида B_2O_3 процесс окисления значительно активизируется. После достижения максимума толщины оксидной пленки при 500°C, 600°C и 700°C наблюдается снижение ее толщины. Этот факт, по нашему мнению, связан с установлением на поверхности динамического равновесия между процессами роста пленки за счет диффузии ионов бора и кислорода и процессом испарения жидкого оксида. Зафиксировано постепенное снижение показателя преломления подложки (чистого бора) в процессе отжига с 3.1 до 2.95, что связано с изменением ее пористости. Методом КРС установлено, что после отжига при 700°C на поверхности, кроме оксида B_2O_3 присутствуют следы субоксида B_6O , наблюдавшегося ранее при окислении бора при более высоких температурах.

Ключевые слова: поликристаллический бор, термическое окисление поверхности, эллипсометрия

DOI: 10.31857/S0044453724070126, **EDN:** PUTWEQ

ВВЕДЕНИЕ

Влияние оксидной пленки на стадиях воспламенения и горения бора на воздухе и других окислительных средах рассмотрено во множестве работ (например, [1–5]). Модели, объясняющие механизм этих реакций, в большинстве случаев, касаются сферических частиц, однако существуют и планарные модели (2) для массивного бора, представляющего собой плоскую полубесконечную поверхность с тонкой пленкой оксида на ее поверхности. Установлено, что, в целом, процессы окисления при высоких температурах могут сопровождаться реакциями образования и испарения пленок оксидов B_2O_3 , BO_2 , B_2O_2 , а также паров ортоборной H_3BO_3 и метаборной кислот HBO_2 [1, 2, 4, 6–8], при этом, структура оксидных пленок и их поведение при термическом нагреве зависит от состава окислительной среды, парциального давления кислорода, размера частиц [3, 9, 10]. Наиболее часто используемым экспериментальным методом, дающим кинетическую информацию *in-situ* о начальных стадиях процесса окисления бора при температурах до 1500°C является термогравиметрия

с ДСК [11, 12]. Методы непосредственного исследования поверхности типа РФЭС [13], EDS и КР-спектроскопии обычно применялись до или после процесса окисления (горения) образцов бора. В данной статье мы исследовали рост оксидной пленки и изменение ее оптических постоянных на поверхности массивного бора методом эллипсометрии непосредственно в ходе его термического нагрева на воздухе при различных температурах от 400 до 700°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на отполированной поверхности поликристаллического бора. Из-за особой твердости бора, обработка и полировка поверхности образца проводилась алмазными абразивными инструментами и пастами. Образец поликристаллического спеченного бора изготовлен по ТУ 113-12-11.106-88 имел чистоту 97.5 мас. %. Химический анализ показал в нем наличие до 1 мас. % примеси Mg, что свидетельствует о металлургическом происхождении образца [14]. С помощью газоанализатора углерода и серы МЕТАВАК

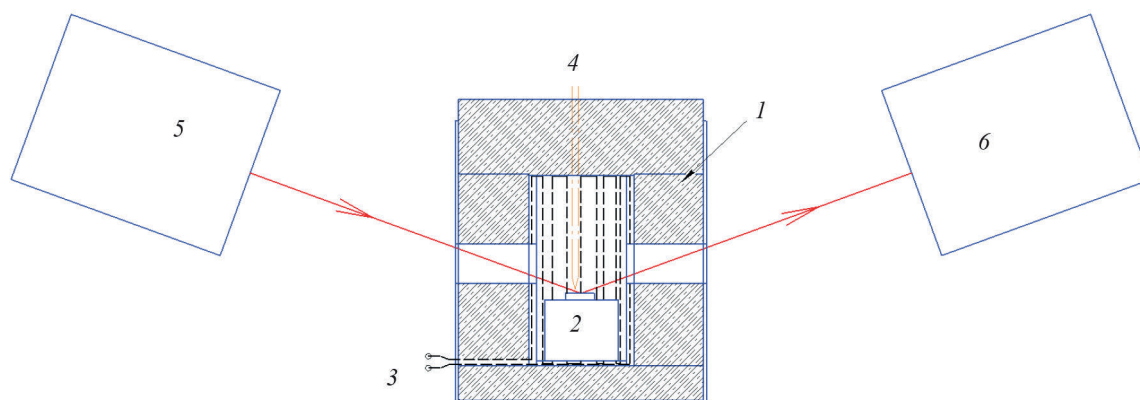


Рис. 1. Схема нагревательной ячейки для эллипсометрических измерений; 1—нагревательная печь с крышкой, 2—стол с образцом, 3—выводы для подключения нихромового нагревателя к источнику питания, 4—термопара, 5,6—блок поляризатора и анализатора эллипсометра ЛЭФ-3М (длина волны $\lambda=0.6328$ мкм, угол падения луча -70°).

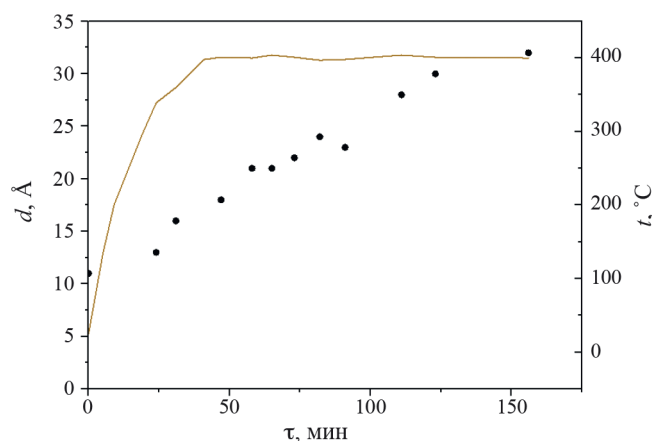


Рис. 2. Зависимость толщины оксидной пленки от времени окисления при 400°C (точки) и кривая нагрева (сплошная линия).

CS30 было определено, что содержание примесей углерода в образце составляет 1.19 мас. %. Рентгенофазовый анализ (Shimadzu, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение), проведенный на измельченном образце, указывает на наличие (β)-ромбоэдрической фазы элементарного бора, а также примеси карбида близкого по составу к $\text{B}_{9,29}\text{C}$. Исходя из содержания углерода 1.19 мас. %, расчет содержания карбидной фазы в образце дает 11.14 мас. % $\text{B}_{9,29}\text{C}$.

На рис. 1 изображена схема нагревательной ячейки, используемой для эллипсометрического исследования окисления поверхности бора. Ячейка представляет собой миниатюрную печь, оснащенную отверстиями для входа и выхода лазерного луча. Нагревательным элементом ячейки является нихромовая проволока ($\varnothing 0.8$ мм), подключенная к источнику постоянного или переменного тока.

Исследование поверхности образца проводили *in-situ*, т.е. непосредственно в ходе нагрева и выдержки при заданных температурах. Для обработки эллипсометрических измерений (параметров Δ и ψ) и расчета толщины оксидной пленки и ее изменений в процессе окисления бора мы использовали однослойную модель, в которой подложка бора при длине волны $\lambda=0.6328$ мкм имела показатель преломления $n_2=3.017$, коэффициент поглощения $k_2=0.01$. Пленка оксида, в свою очередь, имела показатель преломления $n_1=1.46$, коэффициент поглощения $k_1=0$. Указанные значения оптических констант были определены методом иммерсионной эллипсометрии. В качестве внешних сред, в которых измерялись отполированные и слегка окисленные поликристаллические образцы, использовались этиловый спирт ($n_0=1.364$) и иммерсионное масло для микроскопии ($n_0=1.51$, ГОСТ 13739-78, тип А). Следует упомянуть, что этиловый спирт хорошо растворял естественную оксидную пленку, поэтому n_2 и k_2 чистой поверхности бора были определены с высокой точностью. Полученные значения близки к литературным данным [15].

Исследования морфологии поверхности проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LA. Исследования по спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС) проводили на приборе Confotec MR200 (SOL Instruments, длина волны возбуждающего излучения 532 нм, мощность 7.6–12 мВт).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 представлена зависимость толщины оксидной пленки на поверхности поликристаллического бора от времени его нагрева и выдержки при температуре 400°C , измеренная методом эллипсометрии.

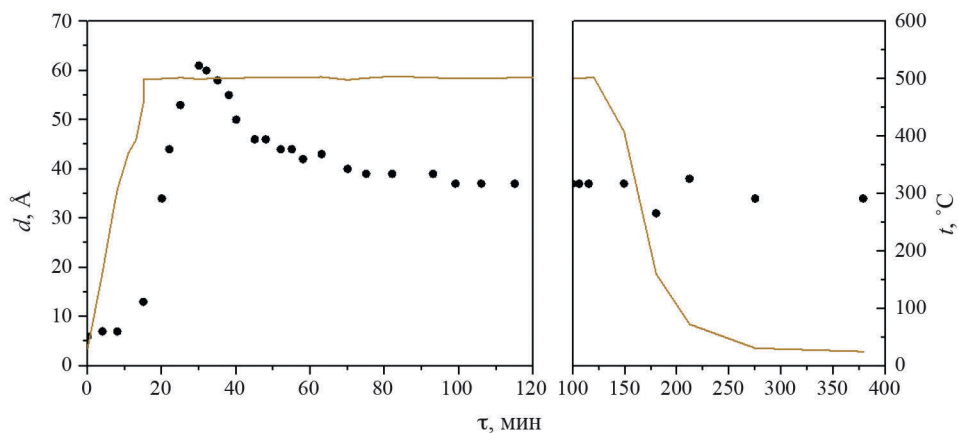


Рис. 3. Зависимость толщины оксидной пленки от времени окисления при 500°C (точки) и кривая нагрева (сплошная линия).

Сплошная кривая — зависимость температуры от времени. Здесь видно, что прирост толщины оксидной пленки начался еще до достижения образцом заданной температуры 400°C. Обработка эллипсометрических параметров показала, что после достижения образцом 400°C и до конца выдержки (156 мин) наблюдалось некоторое снижение значения показателя преломления n_2 подложки (чистого бора без пленки) с 3.017 до 2.98, что может быть связано с изменением его морфологии в процессе окисления или образованием тонкого переходного слоя B_2O_2 на границе раздела бора и его оксидной пленки. При этом, оптические константы последней не изменялись. Рост толщины пленки продолжался на всем интервале выдержки.

Нагрев и выдержка образца при 500°C на воздухе (рис. 3) дает несколько больший прирост в толщине оксидной пленки. Толщина оксидного слоя за 30 минут нагрева достигает максимального значения 61 Å и далее уменьшается до 35–40 Å. Как и при 400°C, во всем интервале окисления наблюдалось уменьшение n_2 чистого бора до 2.96, а после отключения нагрева образца (рис. 3, правый график), при температурах ниже 400 упало до 2.9. Мы предполагаем, что такое поведение оксидной пленки обусловлено процессами ее частичного испарения в газовую фазу [9, 12]. Сначала, при нагреве образца идет процесс утолщения оксидного слоя, скорость которого определяется диффузией ионов кислорода к поверхности бора, а максимальная толщина — температурой нагрева. Расплавленный при 480°C оксид B_2O_3 дополнительно вступает во взаимодействие с чистым бором с образованием B_2O_2 [12]. В работе [16] методом РФЭС было показано, что пленка B_2O_2 , осажденная на поверхности бора также может разлагаться до бора и B_2O_3 в диапазоне температур 600–800 К (327–527°C). Таким образом, наличие метастабильного диоксида

дибора при данной температуре (500°C), а также локальный саморазогрев поверхности образца при его окислении могут быть причиной частичного испарения пленки. Последующая стабилизация толщины пленки связана с достижением динамического равновесия между процессами диффузионного роста пленки и ее испарением.

При температуре 600°C окисление поверхности образца также сопровождается резким возрастанием толщины оксидной пленки с последующим ее уменьшением (рис. 4). При этом, максимальная толщина оказалась в 4.5 раза выше, чем при 500°C. Наблюдается аррениусовская зависимость скорости реакции от температуры, относящаяся к одному и тому же механизму роста, т.е. диффузии ионов кислорода к поверхности бора. После частичного испарения, толщина пленки также стабилизируется. Стоит отметить ее резкое снижение после начала охлаждения образца. По-видимому, при динамическом равновесии, жидкая оксидная пленка имеет низкую плотность, которая существенно увеличивается при остывании и переходе в твердое состояние.

При 700°C (рис. 5) поверхность образца окисляется еще более интенсивно. Однако, как и в предыдущих случаях, после достижения максимальной толщины оксида (3010 Å), было зафиксировано ее снижение. Результаты измерений показали рост коэффициента поглощения k_1 пленки от 0 до 0.34 во всем интервале окисления. Стабилизацию толщины не удалось достоверно зафиксировать из-за эффектов интерференции, наблюдаемых при больших значениях толщин пленок.

Морфология исследуемой поверхности образца до и после окисления при 700°C показана на рис. 6 и 7. На микрофотографиях, сделанных электронным микроскопом видно, что поверхность имеет некоторую пористость, а также небольшие

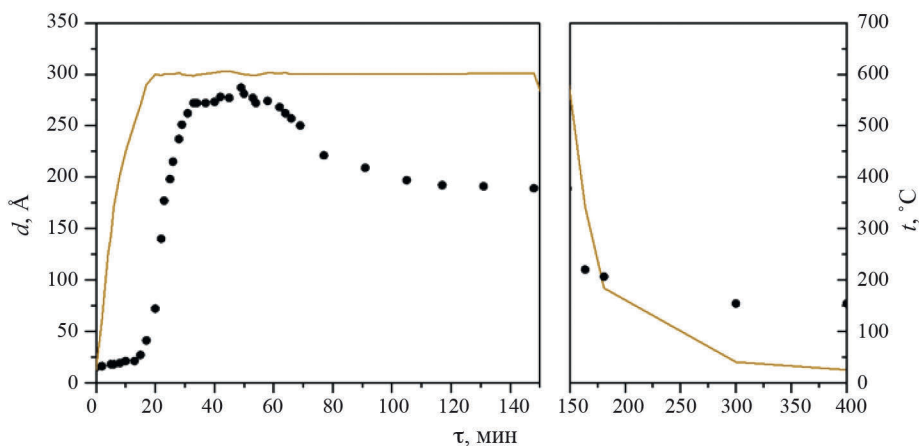


Рис. 4. Зависимость толщины оксидной пленки от времени окисления при 600°C (точки) и кривая нагрева (сплошная линия).

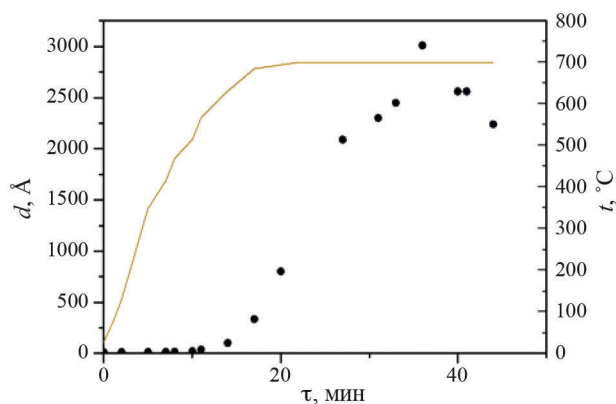


Рис. 5. Зависимость толщины оксидной пленки от времени окисления при 700°C (точки) и кривая нагрева (сплошная линия).

включения другой фазы, наиболее хорошо видимые в режиме отраженных электронов (BSE). Согласно точечному микроанализу (EDS), часть этих включений относятся к фазе карбида бора, другая доля включений содержит соединения кальция. Довольно крупные светлые участки, наблюдаемые в режиме SEI (рис. 6, 7, рисунки слева), по нашему мнению, представляют собой разнонаправленные кристаллиты бора с несколько отличающейся от основной матрицы бора структурой поверхности. На микрофотографиях после окисления при 700°C (рис. 7) границы этих кристаллитов становятся хорошо выражены и они, по-видимому, составляют основу образца поликристаллического бора. При термическом нагреве жидкая оксидная пленка обволакивает эти кристаллиты, а при остывании «склеивает» их наподобие композитной структуры. Морфология образца, при этом, существенно

изменяется, что также отражается в изменениях оптических параметров подложки (n_2 , k_2).

Дополнительным методом анализа поверхности образца до и после окисления в данной работе являлась спектроскопия комбинационного рассеяния света. На рис. 8(а, б) показаны изображения тех же поверхностей, что и на рис. 6 и 7, однако сделанных методом оптической микроскопии в отраженном свете. В данном случае, темные участки на картинках представляют собой углубления (поры) между кристаллитами. На приборе Confotec MR200 были сняты спектры КРС полированной (исходной) поверхности (рис. 8а), а также спектры с темных и светлых участков окисленной поверхности (рис. 8б). Данные спектры показаны ниже на рис. 9.

Позиции детектированных пиков и их интерпретация приведены в таблице 1. Спектры КРС отполированной поверхности соответствуют спектрам β -ромбоэдрического бора (β -В) [17–19]. Спектры исходной поверхности менее интенсивные по сравнению с окисленной. Для окисленной поверхности бора выявлены спектры двух типов. Спектры, детектированные на темных участках (рис. 8б), имеют наиболее интенсивные узкие пики (максимальный пик на частоте 648 см^{-1}). Спектры, детектированные на светлых участках (тот же рисунок) имеют менее интенсивные и уширенные пики (максимальный пик на частоте 811 см^{-1}). Высокая интенсивность спектров, снятых в углублениях и порах, свидетельствует о большом количестве закристаллизованной оксидной фазы, скапливаемой в них в процессе отжига в еще жидком состоянии. На поверхности кристаллитов (светлых участках) количества оксида значительно меньше. Следует упомянуть, что толщины пленок, измеренные методом эллипсометрии (рис. 2–5) представляют

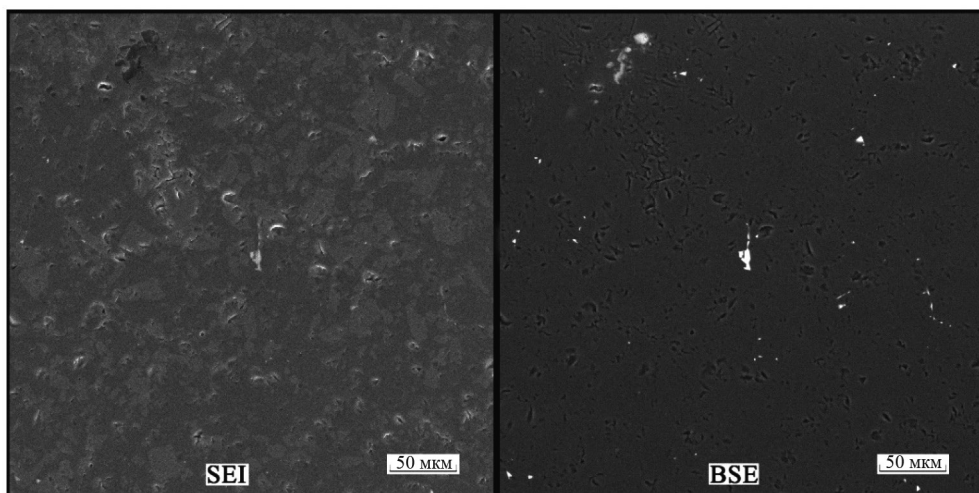


Рис. 6. СЭМ-микрофотографии полированной поверхности поликристаллического бора.

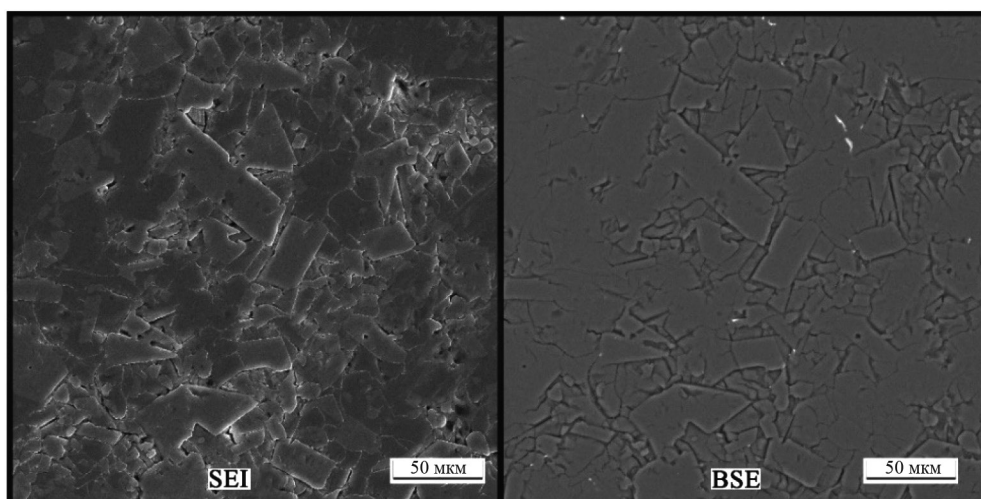


Рис. 7. СЭМ-микрофотографии поверхности поликристаллического бора после окисления при 700°C.

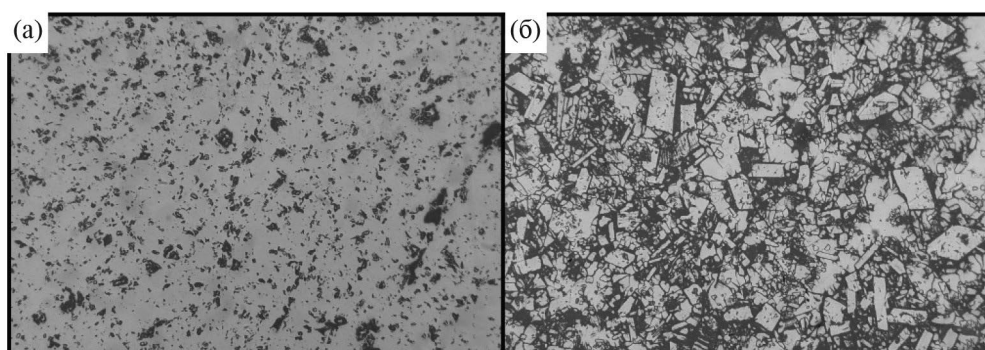


Рис. 8. Оптическая микрофотография поверхности образцов: а) отполированный бор, б) бор, окисленный при 700°C.

собой усредненные значения толщин на участке поверхности образца, облучаемого лазером эллипсометра (около 1 мм²).

На спектрах окисленной поверхности бора сохраняются пики, соответствующие β-ромбоэдрическому бору (в основном в интервале частот спектра 300–500 см⁻¹ и на частотах 745, 814, 1083, 1236 см⁻¹), однако они сдвинуты влево относительно пиков исходного бора, что отражает наличие деформации кристаллической решетки бора в связи с встраиванием атомов кислорода (сдвиг более выражен на темных участках поверхности). Из спектров КРС окисленной поверхности исчезли пики β-ромбоэдрического бора на частотах 630, 895, 990 см⁻¹, связанные с движением атомов бора в икосаэдрах. Появились новые пики на частотах 391–393, 585–595, 648–654, 704, 857–860, 922–928, 951 см⁻¹, отсутствующие в образце исходного бора

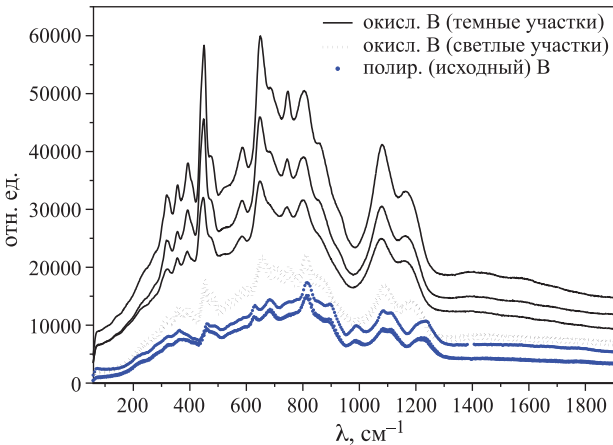


Рис. 9. Спектры КРС, детектированные на поверхности образцов бора.

Таблица 1. Позиции пиков, детектированных на спектрах КРС поверхности бора (подчеркнут наиболее интенсивный пик спектра)

Отполированная поверхность (см ⁻¹)	Окисленная поверхность (см ⁻¹)		Интерпретация
	Светлые участки	Темные участки	
323	321	320	β-В
363	358	355	β-В
—	393	391	Колебания О-О пар (В ₆ О)
414	411	—	β-В
460	454	449	β-В
487	479	476	β-В
—	595	585	Колебания икосаэдрических атомов бора вблизи атомов кислорода (В(3)—О)
630	—	—	β-В
—	654	648	Колебания икосаэдрических атомов бора вблизи атомов кислорода (В ₆ О)
683	—	685	β-В
—	704	—	A ₁ мода β-В ₂ O ₃
745	751	745	β-В
814	811	804	β-В (Колебания атомов бора в икосаэдре)
—	860	857	Симметричное растяжение связей В(3)—О
895	—	—	β-В (Колебания атомов бора в икосаэдре)
—	922	928	Искажения полярных треугольников, а также экваториального шестиугольника, где две из шести связей растянuty
—	951	—	Симметричное растяжение связей В(3)—О В ₁ мода β-В ₂ O ₃
990	—	—	β-В (Колебания атомов бора в икосаэдре)
1083	1083	1080	β-В Межикосаэдрические колебания бора (В-В)
1114	—	—	Межикосаэдрические колебания бора (В-В)
1236	1180	1164	β-В Колебания центрального атома бора

и связанные с образованием B_2O_3 и B_6O оксидных связей [20, 21], движением атомов бора вокруг атомов кислорода и движением О-О-пар. На данных частотах также сохраняется сдвиг влево для спектров с темных участков поверхности, по сравнению со светлыми участками. Наличие субоксида B_6O может косвенно указывать на наличие в пленке реакций декомпозиции типа $2B_6O \leftrightarrow B_2O_2(g) + 10B(тв.)$ в процессе отжига [16]. Ранее [11, 22] B_6O в продуктах окисления бора фиксировался после отжига при температурах выше 1100°C . Пиков, соответствующих борным кислотам: метаборной HBO_2 ($780\text{--}790\text{ см}^{-1}$), ортоборной H_3BO_3 ($B(OH)_3$) ($495, 880\text{ см}^{-1}$), H_2BO_3 ($875\text{--}880, 1164\text{ см}^{-1}$) на спектрах КРС не было обнаружено [23–25]. Кроме этого, на исходной и окисленной поверхностях не было обнаружено пиков, соответствующих карбидам бора B_4C и $B_{10}C$ (характеристический подъем и пики в области частот около 1590 см^{-1}) [26–28].

ВЫВОДЫ

Непосредственное in-situ наблюдение за процессом термического окисления поверхности поликристаллического бора показало, что кривые роста толщин от времени при $500, 600$ и 700°C показывают общий характер: после достижения максимума толщины оксидной пленки наблюдается снижение ее толщины. Мы предполагаем, что это утоньшение связано с установлением на поверхности динамического равновесия между процессами роста пленки за счет диффузии ионов бора и кислорода и процессом испарения жидкого оксида. В процессе окисления изменяется морфология поверхности, что отражается в снижении показателя преломления подложки (чистого бора) в процессе отжига с 3.1 до 2.95 . Спектры КРС окисленного бора показывают наличие на поверхности оксидов B_2O_3 и B_6O , также скопление большей части оксидной фазы в порах и углублениях поверхности образца.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН № АААА-А19-119031890028-0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- King M.K. // Combustion Science and Technology. 1973. V. 8. is. 5–6. P. 255. DOI: 10.1080/00102207308946648
- Mohan G., Williams F.A. // AIAA Journal. 1972. V. 10. № 6. P. 776–783. <https://doi.org/10.2514/3.50210>
- Liang D., Liu J., Zhou Y., Zhou J. // Combustion and Flame. 2017. V.185. P. 292. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.07.030>
- Han L., Wang R., Chen W. et.al. // Catalysts. 2023. V.13. P. 378. <https://doi.org/10.3390/catal13020378>
- Ao B., Чжоу Цз.-Х., Ян В.-Цз. и др. // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 6. С. 47. 10.1134/S0010508214060070
- Chen B., Xia Z., Huang L., Hu J. // Processing Technology. 2017. V. 165. P. 34. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.05.008>.
- Sun Y., Chintersingh K.-L., Schoenitz M., Dreizin E.L. // J. Phys. Chem. C. 2019. V.123. P. 11807. 10.1021/acs.jpcc.9b03363
- Natan B., Gany A. // J. PROPULSION. 1991. V.7. № 1. P. 37. <https://doi.org/10.2514/3.23291>
- Yang W., Ao W., Zhou J. et.al. // J. of propulsion and power. 2013. V. 29. № 5. P. 1207. 10.2514/1.B34785
- Hussmann B., Pfitzner M. // Combustion and Flame. 2010. V.157. P. 803. 10.1016/j.combustflame.2009.12.010
- Rizzo H.F. Oxidation of boron at temperatures between 400 and 1300°C in air. In: Kohn, J.A., Nye, W.F., Gaulé, G.K. (eds) Boron Synthesis, Structure, and Properties. Springer, Boston, MA, 1960. 189 P. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-6572-1_21
- Chintersingh K.-L., Sun Y., Schoenitz M., Dreizin E.L. // Thermochimica Acta. 2019. V.682. P. 178415 <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178415>
- Moddeman W.E., Burke A.R., Bowling W.C., Foote D.S. // Surface and interface analysis. 1989. V. 14. P. 224. DOI:10.1002/SIA.740140503
- Пивкина А.Н., Муравьев Н.В., Моногаров К.А. и др. // Физика горения и взрыва. 2018. № 4. С.73. DOI 10.15372/FGV20180409
- Morita N., Yamamoto A. // Japanese J.of Applied Physics. 1975. V. 14. № 6. P. 825. DOI: 10.1143/JJAP.14.825
- Wang Y., Trenary M. // Chem. Mater. 1993. V.5. P. 199. DOI: 10.1021/CM00026A008
- Werheit H., Filipov V., Kuhlmann U. et.al. // Adv. Mater. 2010. V.11. P. 023001. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/11/2/023001>
- Parakhonskiy G., Dubrovinskaya N., Bykova E., et.al. // Sci. Rep. 2011. V.1. P. 96. 10.1038/srep00096
- Richter W., Hausen A., Binnenbruck H. // Phys. stat. sol. (b). 1973. V.60, P. 461. <https://doi.org/10.1002/pssb.2220600149>
- Herrmann M., Kleebe H.-J., Raethel J. et.al. // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V.92. P.2368. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03197.x
- Solozhenko V.L., Kurakevich O.O., Bouvier P. // J. of Raman Spectroscopy. 2009. V.40. № 8. P. 1078. DOI:10.1002/jrs.2243
- Rizzo H.F., Simmons W.C., Bielstein H.O. // Materials Science. 1962. V. 109. № 11. P. 1079. DOI:10.1149/1.2425241

23. *Sasidharanpillai S., Arcis H., Trevani L., Tremaine P.R.* // J. Phys. Chem. B. 2019. V.123. P. 5147. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b03062
24. *Schmidt C., Thomas R., Heinrich W.* // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2005. V. 69. № 2. P. 275. doi:10.1016/j.gca.2004.06.018
25. *Larsson E., Donzel-Gargand O., Heinrichs J., Jacobson S.* // Tribology International. 2022. V. 171. P. 107541. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2022.107541>
26. *Kuhlmann U., Werheit H.* // J. of Alloys and Compounds. 1994. V.205. P. 87. DOI:10.1016/0925-8388(94)90771-4
27. *Werheit H., Rotter H.W., Meyer F.D. et.al.* // J. of Solid State Chemistry. 2004. V.177. P. 569. doi:10.1016/j.jssc.2003.04.004
28. *Werheit H., Kuhlmann U., Laux M., Lundstrom T.* // Phys. stat. sol. (b). 1993. V.179. P. 489. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221790223>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 661.185.3 + 541.6 + 504.06

СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЛИАМФОЛИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ ПО ОТНОШЕНИЮ К КРАСИТЕЛЯМ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

© 2024 г. В. А. Липин^а, А. Н. Евдокимов^а, Т. А. Пошвина^{а, *}, Ю. А. Петрова^а,
Д. Д. Эрнандес Гарсиа^а

^аСанкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
Высшая школа технологий и энергетики Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: tatiana.sustavova94@mail.ru

Поступила в редакцию 05.09.2023 г.

После доработки 06.10.2023 г.

Принята к публикации 10.10.2023 г.

Исследована сорбционная способность полиамфолитных гидрогелей, полученных модификацией полиакриламида этилендиамином, 1,3-диаминопропаном, 1,4-диаминобутаном, по отношению к красителям различной природы – конго красный, метиловый оранжевый и метиленовый голубой. Установлено, что наличие в растворе сильного электролита приводит к уменьшению сорбции красителей полиамфолитными гидрогелями. Показано, что сорбция красителей достоверно описывается моделями Ленгмюра и Фрейндлиха, а сам процесс носит физический характер.

Ключевые слова: полиамфолитные гидрогели, сорбция, красители, алифатические диамины

DOI: 10.31857/S0044453724070132, EDN: PUSRLB

Очистка промышленных водных растворов (в том числе, сточных вод), содержащих красители, является актуальной проблемой многих химико-технологических процессов. Удаление красителей из водных растворов затрудняется их высокой растворимостью в водной среде, в связи с чем для их очистки необходимо использовать специальные дорогостоящие химические реагенты или оборудование [1–3].

Одним из методов очистки водных растворов от красителей является сорбция из-за своей высокой эффективности, универсальности, отсутствия необходимости использования дорогостоящих реагентов и специального оборудования. В настоящее время для этих целей используют активированный уголь и иные природные сорбенты. Однако их использование ограничено сниженной эффективностью в различном диапазоне pH.

Перспективными сорбентами являются полиамфолитные гидрогели, особенностью которых является наличие в их структуре основных и кислотных функциональных групп, что обеспечивает возможность их использования как в кислотной, так и в основной среде. В последнее время ведутся интенсивные работы по получению таких материалов с высокой сорбционной способностью по отношению к красителям различной природы [4,5].

Целью данной работы являлось исследование сорбционных свойств полиамфолитных гидрогелей

(ПАГ) на основе частично гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов (этилендиамина (ЭДА), 1,3-диаминопропана (ПДА), 1,4-диаминобутана (БДА)) по отношению к красителям различной природы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Частично гидролизованный полиакриламид получали путем щелочного гидролиза полиакриламида при температуре 50–55°C. Реакция проводилась в течение 2 ч, затем реакционную смесь нейтрализовали соляной кислотой до нейтрального значения pH.

Полиамфолитные гидрогели (ПАГ) получали по реакции полимер-аналогичных превращений путем смешения частично гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов этилендиамина (ЭДА), 1,3-диаминопропана (ПДА), 1,4-диаминобутана (БДА), взятых соответственно в соотношениях 1:0.25 и 1:0.1. Реакцию проводили при температуре 50–60°C. Далее гидрогели, полученные на основе этих алифатических диаминов, будут обозначаться: ЭДА, ПДА и БДА соответственно [6].

Было проведено исследование равновесной сорбции красителей конго красного (КК), метиленового голубого (МГ) и метилового оранжевого (МО) полиамфолитными гидрогелями. Для этого

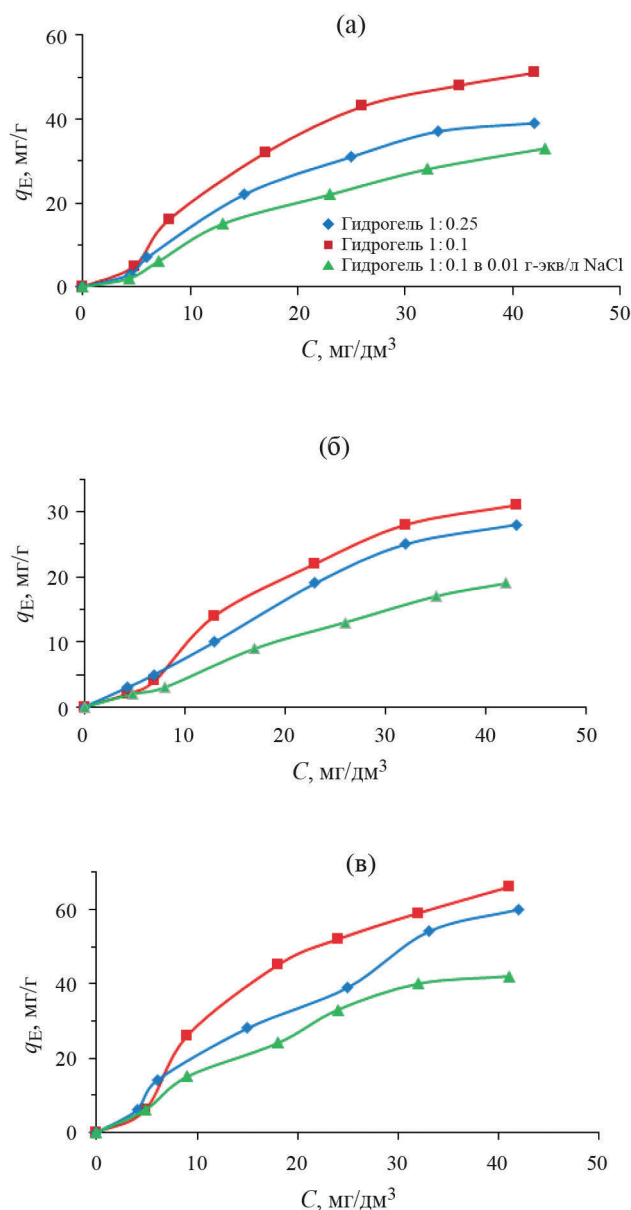


Рис. 1. Зависимости сорбционной емкости полиамфолитных гидрогелей ЭДА (а), ПДА (б) и БДА (в) от равновесной концентрации конго-красного.

были приготовлены водные растворы красителей с концентрациями 5–50 мг/л. Также исследовалось влияние присутствия в растворе электролита на сорбцию красителей. В качестве электролита был использован хлорид натрия, его концентрация составляла 0.1 Н, время процесса сорбции составляло 48 часов при соотношении массы образцов полиамфолитных гидрогелей к объему растворов красителей (Т:Ж) = 5:5000.

Сорбционную емкость гидрогелей (мг/кг) рассчитывали по формуле:

$$q_e = \frac{V(C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}})}{W},$$

где V — объем раствора красителя, дм^3 ; $C_{\text{нач}}$ — исходная концентрация красителя в растворе, мг/дм^3 ; $C_{\text{кон}}$ — концентрация красителя в растворе после сорбции, мг/дм^3 ; W — масса навески гидрогеля, г.

Полученные результаты сорбции были обработаны изотермами Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина—Радушкевича [7, 8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании экспериментальных данных были получены зависимости сорбционной емкости полиамфолитных гидрогелей (ЭДА, ПДА, БДА) от равновесной концентрации красителей в растворе (рис. 1–3).

Сорбционная емкость полиамфолитных гидрогелей возрастает с увеличением равновесной концентрации красителей (рис. 1–3). Однако в присутствии NaCl происходит снижение способности гидрогелей сорбировать красители, что может быть связано с конкурирующей способностью ионов электролита и красителей. Увеличение содержания алифатических диаминов в структуре полиамфолитных гидрогелей также приводит к снижению сорбционной способности гидрогелей. Вероятнее всего, это может быть связано с особенностями ионизации функциональных групп, а также с увеличением электростатического взаимодействия между разноименно заряженными группами.

Полученные экспериментальные данные были обработаны с помощью изотерм сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина—Радушкевича, описывающих взаимодействие сорбента и красителя. Совместная обработка данных с помощью нескольких моделей позволит точнее предположить механизм и описать особенности взаимодействия между полиамфолитными гидрогелями и красителями различной природы.

Изотерма адсорбции Ленгмюра количественно описывает образование монослоя сорбата на гомогенной поверхности сорбента, после чего дальнейшая адсорбция не происходит. Таким образом, модель Ленгмюра представляет собой равновесное распределение ионов металлов между твердой и жидкой фазами

$$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e}, \quad (1)$$

где C_e — равновесная концентрация адсорбата (мг/л^{-1}), q_e — количество металла, адсорбированного на грамм адсорбента при равновесии (мг/г), Q_0 — максимальная покрывающая способность монослоя (мг/г), K_L — константа изотермы Ленгмюра (л/мг).

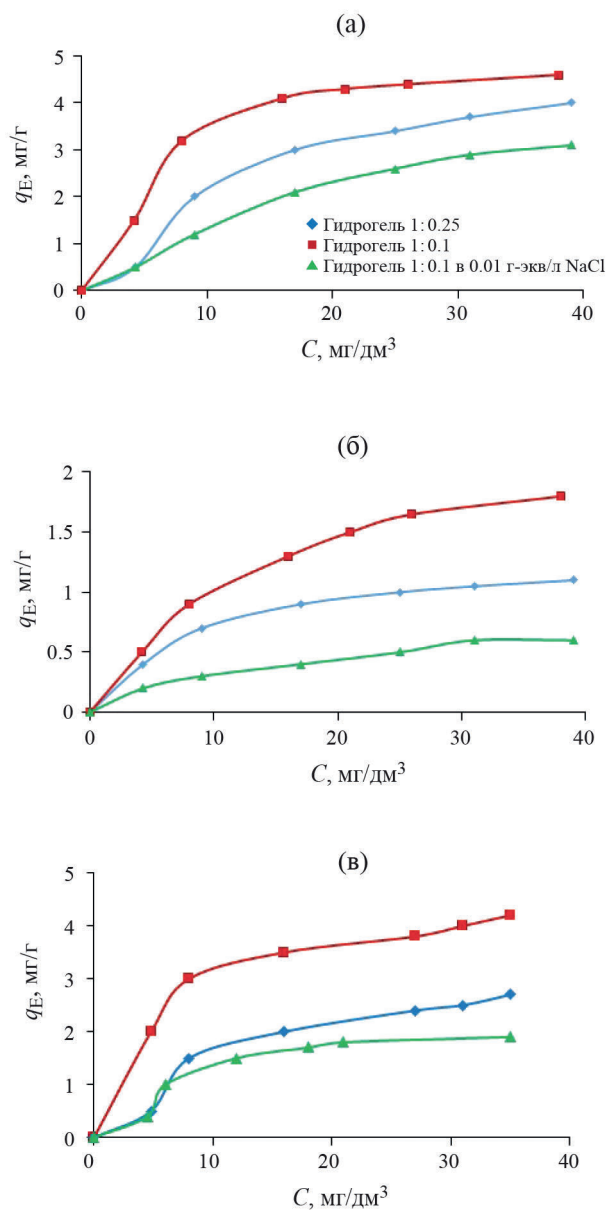


Рис. 2. Зависимости сорбционной емкости полиамфолитных гидрогелей ЭДА (а), ПДА (б) и БДА (в) от равновесной концентрации метилового оранжевого.

Существенные особенности изотермы Ленгмюра могут быть выражены через параметр равновесия R_L , который представляет собой безразмерную константу, называемую коэффициентом разделения или параметром равновесия

$$R_L = \frac{1}{1 + (1 + K_L C_0)}, \quad (2)$$

где C_0 — начальная концентрация, K_L — константа, связанная с энергией адсорбции (константа Ленгмюра). Значение R_L указывает на то, что

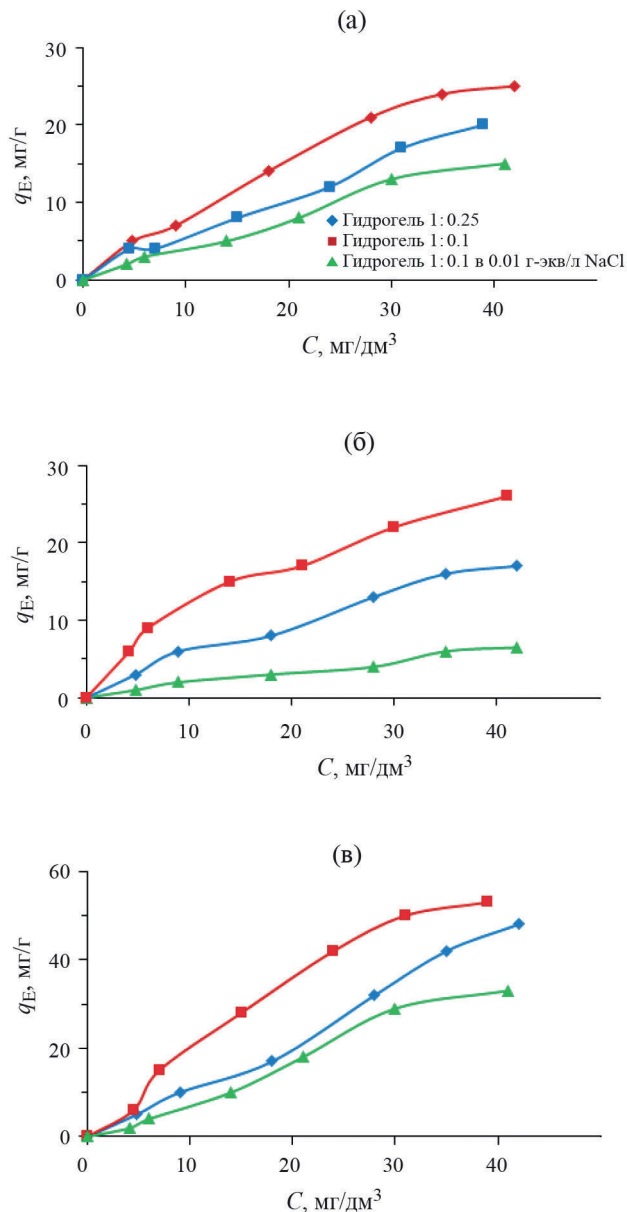


Рис. 3. Зависимости сорбционной емкости полиамфолитных гидрогелей ЭДА (а), ПДА (б) и БДА (в) от равновесной концентрации метиленового голубого.

природа адсорбции либо неблагоприятная, если $R_L > 1$, линейная, если $R_L = 1$, благоприятная, если $0 < R_L < 1$, и необратимая, если $R_L = 0$.

Изотерма адсорбции Фрейндлиха обычно используется для описания сорбции на гетерогенной поверхности.

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

где K_f — константа изотермы Фрейндлиха (мг/г), n — интенсивность адсорбции, C_e — равновесная

концентрация адсорбата (мг/л), Q_e — количество металла, адсорбированного на грамм адсорбента при равновесии (мг/г). Константа K_f является приблизительным показателем адсорбционной способности, а $1/n$ является функцией силы адсорбции в процессе адсорбции. Если $n=1$, то разделение между двумя фазами не зависит от концентрации. Если n находится между единицей и десятью, это указывает на благоприятный процесс сорбции.

Изотерма адсорбции Темкина содержит фактор, учитывающий взаимодействия адсорбент–адсорбат. Игнорируя чрезвычайно низкие и большие значения концентраций, модель предполагает, что теплота адсорбции как функция температуры всех молекул в слое будет линейно уменьшаться по мере сорбции. Как подразумевается в уравнении, его вывод характеризуется равномерным распределением энергии связи (до некоторого максимального значения), который был осуществлен путем построения зависимости q_e от $\ln C_e$, а константы были определены по наклону и пересечению. Модель Темкина задается следующим уравнением:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A_T C_e), \quad (4)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b} \right) \ln C_e, \quad (5)$$

$$B = \frac{RT}{b_T}, \quad (6)$$

$$q_e = B \ln A_T + B \ln C_e, \quad (7)$$

где A_T — константа равновесного связывания изотермы Темкина (л/г), b_T — постоянная изотермы Темкина, R — универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/(моль К)), T — температура 298 К, B — Константа, связанная с теплотой сорбции (Дж/моль).

Изотерма Дубинина — Радужкевича обычно применяется для выражения механизма адсорбции с гауссовым распределением энергии на неоднородной поверхности. Модель часто успешно соответствует высокой активности растворенных веществ и данным промежуточного диапазона концентраций.

$$q_e = (q_s) \exp(-K_{ad} \epsilon^2), \quad (8)$$

$$\ln q_e = \ln(q_s) - (K_{ad} \epsilon^2), \quad (9)$$

где q_e — количество адсорбата в адсорбенте при равновесии (мг/г), q_s — теоретическая емкость насыщения изотермы (мг/г), K_{ad} — константа изотермы Дубинина—Радужкевича (моль²/кДж²), ϵ — постоянная изотермы Дубинина—Радужкевича.

Этот подход обычно используется для различения физической и химической адсорбции ионов металла ($E < 8$ кДж/моль—физическая, $E > 8$ кДж/моль—химическая) с его средней свободной энергией, E на молекулу адсорбата (для удаления молекулы с ее местоположения в сорбционном пространстве до бесконечности) можно вычислить по соотношению

$$E = \left[\frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \right]. \quad (10)$$

Между тем, параметр ϵ можно рассчитывался по формуле

$$\epsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (11)$$

Значения параметров уравнений изотерм сорбции КК, МО и МГ представлены в таблице 1. Погрешность расчетов параметров моделей не превышала 5%.

В подавляющем большинстве случаев процесс сорбции наиболее достоверно описывает модель Ленгмюра ($R^2 > 0.99$). Однако в некоторых системах процесс описывает модель Фрейндлиха. Подобные результаты можно объяснить природой полиамфолитных гидрогелей, так как в процессе сорбции будут участвовать как кислотные, так и основные группы. Однако в связи с несбалансированностью исследуемых полимеров амфотерного типа степень участия основных групп будет много меньше по сравнению с доминирующими кислотными.

Рассчитанные значения $0.01 < R_L < 0.5$ показывают, что несмотря на присутствие сильного электролита условия для сорбции являются благоприятными, а сам процесс является обратимым. Таким образом, полиамфолитные гидрогели после сорбции легко могут быть подвергнуты регенерации для повторного использования.

Согласно модели Дубинина—Радужкевича численные значения кажущейся энергии сорбции E позволяют установить механизм процесса сорбции. Полученные значения $E < 7.9$ кДж/моль во всех случаях свидетельствуют о физической природе сорбции, протекающей за счет Ван-дер-Ваальсовых сил и возникающих водородных связей. Такой механизм хорошо согласуется с имеющимися представлениями, согласно которым сорбция красителей гидрогелями протекает в основном за счет поглощения воды, увлекающей за собой краситель. Кроме того, проведенные ранее нами исследования [9] показали способность анионных красителей образовывать водородные связи с ионизирующими группами полиамфолитных гидрогелей.

Таблица 1. Значения параметров моделей, описывающих сорбцию красителей полиамфолитными гидрогелями

ПАГ	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	K_L , л/мг	R_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Конго красный						
ЭДА 1:0.1	0.49	0.39	0.99	0.46	1.40	0.95
ЭДА 1:0.25	0.54	0.036	0.98	0.09	2.69	0.78
ЭДА+NaCl	2.00	0.010	0.99	14.55	0.41	0.98
ПАГ	Модель Дубинина–Радускевича			Модель Темкина		
	K , моль ² /кДж	E , Дж/моль	R^2	B , Дж/моль	A_T , л/г	R^2
Конго красный						
ЭДА 1:0.1	-8.0×10^{-7}	791	0.88	0.26	130	0.91
ЭДА 1:0.25	-8.0×10^{-7}	745	0.68	0.26	47	0.65
ЭДА+NaCl	-1.0×10^{-8}	7071	0.70	5.23	246	0.91
ПАГ	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	K_L , л/мг	R_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Конго красный						
ПДА 1:0.1	0.34	0.055	0.98	0.16	1.72	0.90
ПДА 1:0.25	0.54	0.036	0.88	1.66	1.14	0.84
ПДА+NaCl	1.36	0.015	0.99	4.99	1.49	0.91
ПАГ	Модель Дубинина–Радускевича			Модель Темкина		
	K , моль ² /кДж	E , Дж/моль	R^2	B , Дж/моль	A_T , л/г	R^2
Конго красный						
ПДА 1:0.1	-9.0×10^{-7}	745	0.79	0.23	132	0.65
ПДА 1:0.25	-4.0×10^{-7}	1118	0.59	3.45	200	0.62
ПДА+NaCl	-1.0×10^{-7}	2236	0.74	0.83	61	0.70
ПАГ	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	K_L , л/мг	R_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Конго красный						
БДА 1:0.1	1.82	0.011	0.99	21.43	0.48	0.91
БДА 1:0.25	1.47	0.013	0.99	17.25	0.89	0.92
БДА+NaCl	1.52	0.013	0.99	14.79	0.95	0.91
ПАГ	Модель Дубинина–Радускевича			Модель Темкина		
	K , моль ² /кДж	E , Дж/моль	R^2	B , Дж/моль	A_T , л/г	R^2
Конго красный						
БДА 1:0.1	-8.0×10^{-9}	7906	0.76	7.82	180	0.75
БДА 1:0.25	-4.0×10^{-8}	3536	0.83	2.49	98	0.89
БДА+NaCl	-6.0×10^{-8}	2882	0.90	1.99	90	0.79

Таблица 1. (продолжение)

ПАГ	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	K_L , л/мг	R_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Метилловый оранжевый						
ЭДА 1:0.1	0.08	0.210	0.99	0.09	1.05	0.84
ЭДА 1:0.25	1.42	0.014	0.86	2.56	0.15	0.66
ЭДА+NaCl	0.18	0.101	0.83	1.52	0.55	0.51
ПАГ	Модель Дубинина–Радускевича			Модель Темкина		
	K , моль ² /кДж	E , Дж/моль	R^2	B , Дж/моль	A_T , л/г	R^2
Метилловый оранжевый						
ЭДА 1:0.1	-9.0×10^{-7}	745	0.856	0.26	1587	0.800
ЭДА 1:0.25	-1.0×10^{-7}	2236	0.83	99.33	4658	0.62
ЭДА+NaCl	-6.0×10^{-7}	913	0.78	1.36	2098	0.44
ПАГ	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	K_L , л/мг	R_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Метилловый оранжевый						
ПДА 1:0.1	0.11	0.156	0.89	4.98	0.51	0.72
ПДА 1:0.25	0.12	0.147	0.71	0.14	0.65	0.88
ПДА+NaCl	1.20	0.016	0.85	3.76	0.26	0.62
ПАГ	Модель Дубинина–Радускевича			Модель Темкина		
	K , моль ² /кДж	E , Дж/моль	R^2	B , Дж/моль	A_T , л/г	R^2
Метилловый оранжевый						
ПДА 1:0.1	-5.0×10^{-7}	1000	0.73	1.72	2841	0.52
ПДА 1:0.25	-5.0×10^{-7}	1000	0.62	0.29	3733	0.80
ПДА+NaCl	-2.0×10^{-7}	1581	0.80	8.08	1475	0.64
ПАГ	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	K_L , л/мг	R_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Метилловый оранжевый						
БДА 1:0.1	0.95	0.021	0.82	2.026	0.19	0.54
БДА 1:0.25	0.25	0.073	0.81	1.18	0.39	0.53
БДА+NaCl	0.95	0.021	0.91	2.94	0.44	0.80
ПАГ	Модель Дубинина–Радускевича			Модель Темкина		
	K , моль ² /кДж	E , Дж/моль	R^2	B , Дж/моль	A_T , л/г	R^2
Метилловый оранжевый						
БДА 1:0.1	-2.0×10^{-7}	1581	0.83	40.17	4097	0.51
БДА 1:0.25	-4.0×10^{-7}	1118	0.77	2.72	3439	0.53
БДА+NaCl	-3.0×10^{-7}	1291	0.82	1.08	642	0.78

Таблица 1. (окончание)

ПАГ	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	K_L , л/мг	R_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Метиленовый голубой						
ЭДА 1:0.1	0.57	0.034	0.79	0.67	0.98	0.82
ЭДА 1:0.25	0.50	0.039	0.99	0.5	1.21	0.97
ЭДА+NaCl	1.63	0.012	0.99	9.3	0.81	0.96
ПАГ	Модель Дубинина–Радушкевича			Модель Темкина		
	K , моль ² /кДж	E , Дж/моль	R^2	B , Дж/моль	A_T , л/г	R^2
Метиленовый голубой						
ЭДА 1:0.1	-5.0×10^{-7}	1000	0.58	0.27	260	0.66
ЭДА 1:0.25	-7.0×10^{-7}	845	0.83	0.24	178	0.74
ЭДА+NaCl	-7.0×10^{-8}	2673	0.73	1.34	114	0.86
ПАГ	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	K_L , л/мг	R_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Метиленовый голубой						
ПДА 1:0.1	0.16	0.111	0.87	0.08	1.42	0.90
ПДА 1:0.25	0.30	0.063	0.97	0.45	0.91	0.90
ПДА+NaCl	1.20	0.017	0.99	3.11	0.91	0.96
ПАГ	Модель Дубинина–Радушкевича			Модель Темкина		
	K , моль ² /кДж	E , Дж/моль	R^2	B , Дж/моль	A_T , л/г	R^2
Метиленовый голубой						
ПДА 1:0.1	-1.0×10^{-6}	707	0.76	0.19	351	0.86
ПДА 1:0.25	-6.0×10^{-7}	913	0.83	0.31	178	0.81
ПДА+NaCl	-2.0×10^{-7}	1581	0.81	0.54	114	0.82
ПАГ	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	K_L , л/мг	R_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Метиленовый голубой						
БДА 1:0.1	1.09	0.018	0.99	2.62	1.14	0.85
БДА 1:0.25	1.46	0.063	0.99	12	0.65	0.77
БДА+NaCl	1.06	0.017	0.99	2.74	0.94	0.98
ПАГ	Модель Дубинина–Радушкевича			Модель Темкина		
	K , моль ² /кДж	E , Дж/моль	R^2	B , Дж/моль	A_T , л/г	R^2
Метиленовый голубой						
БДА 1:0.1	-3.0×10^{-7}	1291	0.76	0.55	102	0.60
БДА 1:0.25	-9.0×10^{-8}	3257	0.93	2.30	150	0.75
БДА+NaCl	-3.0×10^{-7}	1291	0.87	0.51	139	0.90

Сорбция красителей полиамфолитными гидрогелями наиболее достоверно описывается моделями Ленгмюра и Фрейндлиха, что свидетельствует об участии в процессе сорбции как кислотных, так и основных групп полиамфолитных гидрогелей. Увеличение в составе гидрогелей содержания алифатических диаминов приводит к некоторому снижению сорбционной способности красителей полиамфолитными гидрогелями. Добавление электролита в растворы красителей также несколько снижает их сорбционную способность, что может быть связано с конкуренцией ионов сильного электролита с ионами красителей в процессе сорбции. Рассчитанные значения кажущейся энергии сорбции E позволяют предположить, что процесс сорбции красителей полиамфолитными гидрогелями носит физический характер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ugochukwu E., Oluwaseyi D.S., Kanika D., et al.* // J. Water Process Eng. 2022. V.50. P. 103273. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.103273
2. *Qi X, Wu L, Su T, et al.* // Colloids Surf. B. 2018. P.364. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2018.06.036
3. *Джубару М.К., Алексеева Н.В., Базияни Г.И., Таха В.С.* // Изв. ТПУ. 2021. Т. 7.С.54. DOI:10.18799/24131830/2021/7/3263
4. *Lipin V.A., Sustavova T.A., Petrova Y.A.* // Fibre chemistry. 2021. V. 53. (1). P.11. DOI: 10.1007/s10692-021-10230-0.
5. *Липин В.А., Суставова Т.А., Евдокимов А.Н., и др.* Пат. 2765637 РФ. 2021. № 2020111376/02
6. *Raghunath S., Anand K., Gengan R.M. et al.* // J. Photochem. Photobiol. B: Biol. 2016. P. 189. DOI:10.1016/j.jphotobiol. 2016.10.012
7. *Salehi R., Dadashian F., Ekrami E.* // J. Photochem. Photobiol. B. 2018. V. 11. P. 9. DOI:10.1016/j.jphotobiol.2016.10.012
8. *Farah A., Razak A.S., Krishnan S. et al.* // Cleaner Waste Systems. 2022. V.3. P. 100051 DOI:10.1016/j.clwas.2022.100051
9. *Липин В.А., Евдокимов А.Н., Алексеев В.Г., и др.* // Журн.физ.химии. 2022. Т. 96 (2). С. 266. DOI: 10.31857/S0044453722020157

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.12+536.77

ВЛИЯНИЕ НЕПРЯМЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ МЕЖДУ ПРЯТАЮЩИМИСЯ ЧАСТИЦАМИ НА СКОРОСТИ АДсорбЦИИ И ДЕСОРбЦИИ ПРИ ФИЗИЧЕСКОЙ АДсорбЦИИ

© 2024 г. Е. В. Вотяков^{a, *}, Ю. К. Товбин^b

^aCYENS Centre of Excellence, Dimarchou Lellou Demetriadi, 1016 Nicosia, Cyprus

^bИнститут общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

*e-mail: karaul@gmail.com

Поступила в редакцию 12.09.2023 г.

После доработки 12.09.2023 г.

Принята к публикации 26.09.2023 г.

Исследовано влияние не прямых корреляций между ближайшими притягивающимися между собой адсорбированными частицами на скорости элементарных стадий адсорбции и десорбции. Расчет проведен в рамках теории абсолютных скоростей реакций, в которой учитывается различие между взаимодействиями частиц в основных состояниях и активированного комплекса стадии в переходном состоянии. Локальные распределения частиц выполнены в рамках кластерного вариационного метода (КВМ), который позволяет выйти за пределы квазимического приближений (КХП), отражающего эффекты только прямых корреляций или изолированной пары (2x1) в терминологии КВМ. На однородной плоской грани (100) проведены расчеты изотермических концентрационных зависимостей скоростей адсорбции и десорбции адсорбированных частиц, а также термодесорбционные спектры. Проведено сравнение обсуждаемых скоростей, рассчитанных для ряда простейших базисных кластеров (2x2, k1s, 3x3, 3x4) и в КХП. При температурах ниже температуры конденсации адсорбата учитываются эффекты его расслаивания на две сосуществующие фазы. Учет не прямых корреляций при увеличении размера базисного кластера приводит к отличию между текущим кластерным приближением и КХП. Эти отличия носят количественный характер, оставляя качественно неизменным тип концентрационных зависимостей скоростей адсорбции и десорбции и термодесорбционных спектров.

Ключевые слова: скорости стадий, неидеальные реакционные системы, теория абсолютных скоростей реакций, кластерный вариационный метод, физическая адсорбция

DOI: 10.31857/S0044453724070149, EDN: PUSLHT

Физическая адсорбция является следствием дисперсионного притяжения атомов и молекул на границах твердого тела, которые протекают во всех поверхностных процессах [1–8]. Вопросы описания кинетики поверхностных процессов с учетом взаимного влияния адсорбированных частиц стали обсуждаться с самого формирования современной физической химии [9–11]. Подробная библиография этого этапа работ представлена в обзоре [12].

Наибольшее развитие теория учета взаимного влияния частиц в реакционных системах получило в рамках так называемой модели решеточного газа (МРГ), которая позволила описать как процессы адсорбции индивидуальных компонентов, так и их смесей, а также скорости поверхностных реакций [12–18]. Данная теория разработана на основе теории абсолютных скоростей реакций Эйринга [19] в трактовке Темкина [20]. В конденсированной

фазе молекулы реагентов постоянно находятся в поле действия соседних молекул. МРГ позволяет учесть взаимное влияние между взаимодействующими частицами во всем диапазоне плотностей адсорбированных частиц. Анализ процессов физической адсорбции с учетом прямых корреляций между взаимодействующими частицами в квазимическом приближении (КХП) был проведен в работах [21, 22]. Было получено, что притяжение молекул меняет ход концентрационных зависимостей скоростей адсорбции и десорбции по сравнению с их поведением для идеальных адсорбционных систем, а также рассчитаны термодесорбционные спектры (ТДС) при нагреве образцов с постоянной скоростью: $\theta(t)$, где t – время, θ – степень заполнения поверхности [14, 23].

Физическая адсорбция как правило протекает без диссоциации молекул газовой фазы. Будем

считать, что их адсорбция протекает на одном узле поверхности, и ограничимся адсорбцией одного компонента.

Напомним, что в МРГ объем системы разбивается на ячейки, размером порядка среднего размера молекулы, и любая ячейка может быть занята частицей сорта А, ($\gamma_f^A = 1$, остальные $\gamma_f^i = 0$) $i = A$, или быть свободной (вакантной) в этом случае индекс $i = V$ ($\gamma_f^V = 1$, остальные $\gamma_f^i = 0$) [13], т.е. число компонентов решеточной системы равно $s = 2$; θ_i — степень заполнения решеточной системы частицами сорта i (или ее числовая плотность), причем

$$\sum_{j=1}^s \theta_j = 1, \text{ т.е. доля свободных узлов равна } \theta_s = 1 - \theta.$$

Каждая ячейка имеет z ближайших соседей, между которыми реализуется латеральное взаимодействие. Также будем учитывать только взаимодействия между ближайшими соседями. Параметр этого взаимодействия между парами соседних частиц ij обозначим через ϵ_{ij} . Параметр взаимодействия любой частицы с вакансией равен нулю. На грани (100) для одноузельных элементарных стадий в неидеальных реакционных системах формируется реакционный кластер размера $K_1 = 5$, включающий центральную частицу и ее z соседей.

Согласно теории неидеальных реакционных систем [13] выражения для скоростей элементарных одноузельных стадий имеют вид

$$U_f^i = K_f^i V_f^i, V_f^i = \langle \gamma_f^i \prod_{g=1}^z \sum_{j=1}^s \gamma_g^j \exp(\beta \delta \epsilon_{fg}^{ij}) \rangle, \quad (1)$$

где знак угловых скобок означает проведение суммирования по всем конфигурациям соседних частиц j по узлам g вокруг центральной частицы сорта i на узле с номером f . Усреднение по состояниям занятости всех узлов приводит к появлению полного множества корреляционных функций типа $\theta_{fg_1 \dots g_z}^{ij_1 \dots j_z}$, которые представляет собой вероятность образования в реакционном кластере K_1 , состоящем из центрального узла f и его всех соседей $g_1 \dots g_z$, ансамбля частиц сорта $ij_1 \dots j_z$; $K_f^i = K_f^{i0} \exp(-\beta E_f^i)$ — константа скорости одноузельной стадии $i \rightarrow$ продукт на узле f , K_f^{i0} — предэкспонента константы скорости, E_f^i — энергия активации реакции, $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B — константа Больцмана; V_f^i — концентрационная составляющая скорости одноузельной стадии, которая учитывает изменение высоты активационного барьера от локального состава (в отсутствие взаимодействия $V_f^i = \theta_f^i$ она равна концентрации реагента i), $\delta \epsilon_{fg}^{ij} = \epsilon_{fg}^{ij*} - \epsilon_{fg}^{ij}$, ϵ_{fg}^{ij*} — параметр взаимодействия активированного комплекса (АК), образованного из реагента i

с соседней частицей j в узле g (обозначать величины ϵ_{AA}^* в виде $\epsilon_{AA}^* = \alpha \epsilon_{AA}$). Все соседние частицы $j_1 \dots j_z$, входящие в реакционный кластер, влияют на энергию активации стадии через соответствующие вклады $\delta \epsilon_{fg}^{ij}$. Здесь нижние индексы введены для нумерации соседних узлов, чтобы различать их заполнение ближайшими частицами.

В КХП, сохраняющем эффекты корреляции ближнего порядка, выражение для скорости мономолекулярной реакции $U_f^i(1)$, протекающей на одном узле f , согласно теории неидеальных реакционных систем [12, 13], записывается как

$$U_f^i = K_f^i \theta_f^i \Lambda_f^i, \quad (2)$$

где функция неидеальности Λ_f^i имеет вид

$$\Lambda_f^i = \prod_{h \in z(f)} S_{fh}^i, S_{fh}^i = \sum_{j=1}^s t_{fh}^{ij} \exp(\beta(\epsilon_{ij}^* - \epsilon_{ij})). \quad (3)$$

Здесь индекс h относится к ближайшим соседям узла f , ϵ_{ij}^* — параметр взаимодействия АК реакции, образующегося из частицы сорта i с соседней частицей сорта j .

В выражениях (2) и (3) функция $t_{fh}^{ij} = \theta_{fh}^{ij} / \theta_f^i$ — условная вероятность нахождения частиц j рядом с частицами i , здесь функции θ_{fh}^{ij} имеют смысл вероятности нахождения рядом двух частиц i и j . Так как система однородна, то в нашем тексте нижние индексы, указывающие на номера соседних узлов, введены только того, чтобы указать на различия в положениях реагентов: $\theta_{fh}^{ij} = \theta_{ij}$ и $t_{fh}^{ij} = t_{ij}$. В обсуждаемом приближении K_i — константа скорости, которая полагается постоянной и равной константе скорости в идеальной системе. В отсутствие взаимодействия молекул ($\epsilon_{AA} = 0$) функция $\Lambda_f^i = 1$, и уравнение (2) переходит в хорошо известное уравнение идеальных реакционных систем $U_i = K_i \theta_i$, где концентрации даны в мольных долях θ_i .

В рассматриваемом простейшем случае неидеальной реакционной системы выражения для парных функций θ_{ij} связаны с плотностью адсорбированных частиц аналитической формулой $\theta_{AA} = 2\theta^2 / (b + \delta)$, где $b = 1 + x(1 - 2\theta)$ и $\delta = [b^2 + 4\theta^2 x]^{1/2}$, $x = \exp(-\beta \epsilon_{AA}) - 1$. Остальные парные функции для пар $ij = AV, VA, VV$ находятся из условия нормировки $\theta_{iA} + \theta_{iV} = \theta_A$ и $\theta_A + \theta_V = 1$ [13].

Цель данной работы является анализ влияния эффектов не прямых корреляций, описываемых корреляционными функциями $\theta_{fg_1 \dots g_z}^{ij_1 \dots j_z}$, между взаимодействующими молекулами по сравнению с учетом только прямых корреляций (когда эти функции аппроксимируются через парные функции θ_{ij}). В недавней работе авторов разработан общий подход построения КВМ моделей и на численных примерах показано как получить точное

решение с увеличением базисного кластера КВМ [24]. Это подход был адаптирован для расчета скоростей одно- и двухузельных стадий в работе [25], а работе проведено [26] исследование скоростей стадий адсорбции и десорбции хемосорбированных частиц (для которых характерно отталкивание ближайших соседей $\epsilon_{AA} < 0$) как случае диссоциации, так и без диссоциации молекул газовой фазы.

В данной работе приводятся результаты анализа влияния не прямых корреляций на концентрационные зависимости скоростей адсорбции и десорбции в изотермических условиях, протекающих без диссоциации молекул газовой фазы на квадратной решетке $z = 4$ (грань (100)). Дополнительно рассмотрены примеры расчетов ТДС с учетом не прямых корреляций при варьировании энергии взаимодействий между адсорбированными частицами и размеров базисных кластеров.

Отметим, что одной из наиболее часто применяемых методик изучения поверхностных процессов является метод термодесорбции. Получаемые спектры зависимости количества десорбирующихся молекул от температуры — дают ценную информацию о механизме десорбции и молекулярных характеристиках адсорбционной системы. С явлением конденсации связывают наличие нулевого порядка процесса десорбции и единой верхней кромки кривых ТДС для разных начальных заполнений поверхности θ_0 , которая экспериментально наблюдалась в системах Hg/W(100) [27], Cu/Ru(0001) [28], и т.д.

В данной работе исследуется влияние не прямых корреляций между взаимодействующими атомами при их двумерной конденсации на вид ТДС при монослойном заполнении поверхности. Предварительно напомним фазовые состояния адсорбированных частиц в зависимости от точности учета не прямых корреляций.

РАССЛАИВАНИЕ ДВУМЕРНЫХ ФАЗ АДСОРБИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ В КВМ

Характерной особенностью поведения притягивающихся адсорбированных частиц на поверхности грани кристалла является их возможность формирования при понижении температуры расслаивающихся фаз с низкой и высокой плотностью частиц. Эта особенность играет важную роль при кинетических стадиях адсорбции и десорбции, так как исходно однородная система превращается в макроскопически неоднородную систему с двумя фазами. Кинетический процесс в каждой из фаз идет по-своему в зависимости от локальной плотности фазы. В равновесном состоянии доли сосуществующих фаз определяются из фазовой диаграммы с помощью правила рычага [13, 29]. Явление конденсации меняет характер распределения адсорбированных частиц на поверхности по

сравнению со случаем их гомогенного распределения. Это, свою очередь, меняет все концентрационные характеристики адсорбционных процессов [21, 22].

Равновесная плотность адсорбированных частиц θ связана с давлением газа в паре P изотермой, которая в общем случае имеет вид

$$aP = \theta F_{KVM}(\theta_{g_1 \dots g_z}^{j_1 \dots j_z}) / (1 - \theta). \quad (4)$$

Данная формула содержит весь спектр вероятностей многочастичных конфигураций (корреляторов), которые реализуются на кластере K_1 , вид функции $F_{KVM}(\theta_{g_1 \dots g_z}^{j_1 \dots j_z})$ зависит от варианта аппроксимации в КВМ многочастичной функции $\theta_{f g_1 \dots g_z}^{j_1 \dots j_z}$ для всех соседних узлов $g_1 - g_4$, из которой выделена вероятность θ_f^A центрального узла f , через вероятности конфигураций кластеров меньших по размеру чем размер базисного коррелятора. Конкретная форма записи правой части зависит от размера базисного кластера и от способа его разложения на вероятности всего ряда меньших корреляторов, поэтому они не выписывают в компактном виде.

Изотерма адсорбции в КХП записывает как [13]

$$aP = \theta(1 + x t_{AA})^z / (1 - \theta), \quad (5)$$

где P — давление пара в газовой фазе, a — коэффициент адсорбции, функции $t_{AA} = t_{fh}^{ij}$ определены выше в формуле (3).

Расчету изотермических скоростей и ТДС предшествует расчет фазовой диаграммы — определение кривых существования (однофазные области) и сосуществования (двухфазные области). При температурах ниже критической уравнение состояния адсорбированных частиц имеет характерную кривую, аналогичную ван-дер-ваальсовой петле для объемной конденсации пара. Приведем кривые расслаивания пар — жидкость для адсорбированных частиц на грани (100) в рассматриваемых приближениях КВМ [24] на рис. 1. Это базисные кластеры с размерами равными 2×1 (КХП), 2×2 , $k1s$, 3×3 , 3×4 . Приближение « $k1s$ » представляет собой объединение двух базисных кластеров K_1 и 2×2 [30].

В области расслаивания любых термодинамические характеристики ξ записываются в виде

$$\begin{aligned} \xi(\theta) &= \sigma(\theta)\xi(\theta_+) + (1 - \sigma(\theta))\xi(\theta_-), \\ \sigma(\theta) &= (\theta - \theta_-)/(\theta_+ - \theta_-), \end{aligned} \quad (6)$$

где θ_+ и θ_- — плотности сосуществующих фаз с высокой и низкой плотностью, соответственно; $\sigma(\theta)$ — доля плотной фазы — формула (6) это так называемое правило рычага для промежуточных

плотностей $\theta_- \leq \theta \leq \theta_+$. Здесь характеристика $\xi(\theta)$ выражается формулой для однофазной системы. Эти соотношения относятся ко всем кинетическим характеристикам данной работы — скорости стадий адсорбции и десорбции. В качестве $\xi(\theta)$ фигурируют скорости (1). В данном выражении общие потоки складываются из потоков двух макро-подсистем, а вклады границы раздела двумерных фаз пренебрегаются.

На рис. 1 даны фазовые диаграммы однокомпонентной системы рассчитанные для различных базисных кластеров и точное решение.

Пунктирная кривая 8 на рис. 1 показывает траекторию изменения плотности θ в ходе термодесорбционного нагрева поверхности образца от начального состояния θ_0 при высоких плотностях до полного освобождения поверхности ($\theta = 0$). Она начинается в двухфазной области. Притяжение соседей удерживает десорбцию частиц, поэтому кривая резко возрастает при практическом постоянстве плотности, а затем процесс десорбции реализуется в относительно узкой температурной области.

Изотермическим концентрационным зависимостям скоростей адсорбции и десорбции на данной фазовой диаграмме отвечают постоянные линии параллельные оси абсцисс, которые могут располагаться выше или ниже соответствующих критических температур (максимумов на кривых 1–7). Расчеты в данной работе проведены при температуре $\tau = T/T_{cr} = 1.1$ и 0.9 , где T_{cr} отвечает критической температуре конденсации на решетке $z = 4$, рассчитанного в соответствующем приближении учета взаимодействия для каждого из кластеров [24].

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТЕЙ

Общие закономерности скоростей элементарных стадий адсорбции и десорбции латерально взаимодействующих молекул для разных энергий взаимодействий между соседними физически сорбированными частицами ϵ_{AA} и между АК стадии с соседними частицами ϵ_{AA}^* представлены в работах [12–18]. Физической адсорбции отвечает взаимное притяжение соседних молекул $\epsilon_{AA} > 0$. Величинам ϵ_{AA}^* в виде $\epsilon_{AA}^* = \alpha \epsilon_{AA}$ диапазон величин α ($0 < \alpha < 1$) отвечает представлениям, что АК находится дальше от плоскости поверхности и взаимодействия АК с соседями частично ослаблено, тогда как условие $\alpha > 1$ будет соответствовать тому, что удаление АК от поверхности приводит к усилению его взаимодействия с другими соседями, находящимися в своем основном состоянии. Эти вопросы выходят за рамки статистического описания процесса с фиксированными параметрами межчастичного взаимодействия.

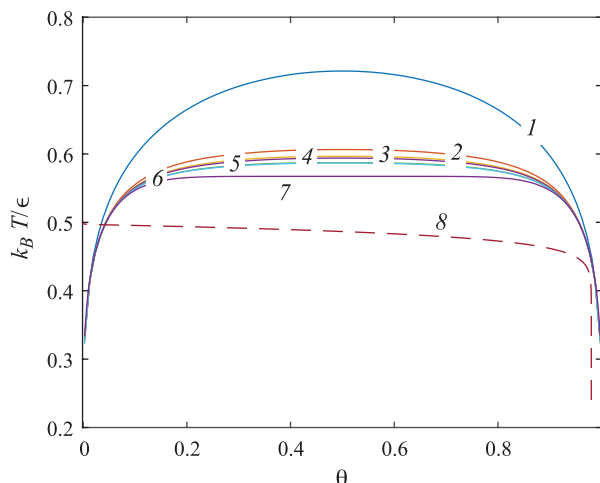


Рис. 1. Фазовая диаграмма распада в безразмерных единицах $(\beta\epsilon)^1 - \theta$ в МРГ на грани (100) для разных приближений 2×1 (1), 2×2 (2), $k1s$ (3), 2×3 (4), 2×4 (5), 2×4 (6), точное решение (7) [24]; а также ход изменения плотности в ходе расчета ТДС при $\theta_0 = 0.98$ (8).

В данном разделе работе основное внимание сосредоточено на сопоставлении изотермических концентрационных кривых скоростей стадий десорбции и адсорбции в КХП и в приближениях КВМ с размерами базисного кластера равными 2×2 , $k1s$, 3×3 , 3×4 .

Непрямые корреляции, вклады от которых выходят за учет прямых корреляций в КХП, приводят к соответствующим отклонениям величин скоростей адсорбции и десорбции, что демонстрирует рис. 2 при варьировании параметра α для КХП и базисного квадратного кластера 2×2 . Все кривые на рис. 2 относятся к температурам выше критической. Кривые скоростей адсорбции и десорбции на рис. 2 нормированы на свои константы скоростей, что позволяет сконцентрироваться на анализе концентрационных зависимостей скоростей. При малых плотностях концентрационные составляющие скорости адсорбции имеют значения около единицы, а скорости десорбции пропорциональны θ в отсутствие диссоциации молекул газа.

Ход кривых скоростей адсорбции и десорбции сильно зависит от величины α . При малых значениях α скорость адсорбции убывает с ростом степени заполнения поверхности, в окрестности $\alpha \sim 0.5$ скорость адсорбции имеет слабый максимум оставаясь практически постоянной вплоть до θ порядка 0.8 с последующим убыванием. При $\alpha = 1.5$ скорость адсорбции существенно возрастает и лишь в окрестности более 0.9 резко убывает до нуля. Скорость десорбции увеличивается для всех значений α , но область увеличения скорости десорбции зависит от α . Для $\alpha = 1.5$ скорость

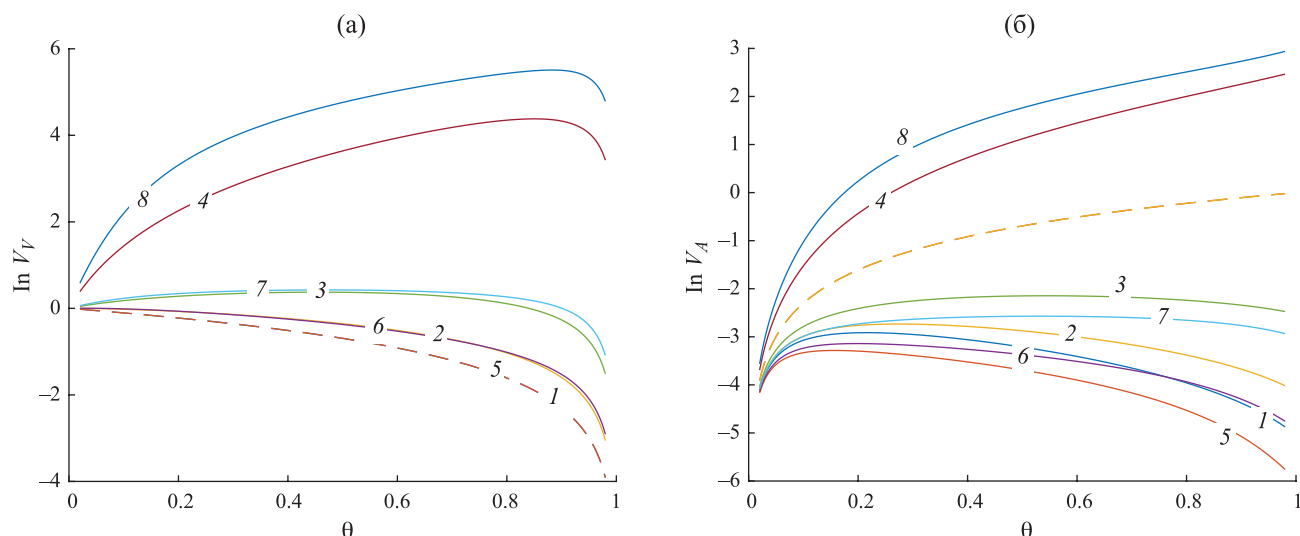


Рис. 2. Концентрационные зависимости скоростей адсорбции (а) и десорбции (б) для КХП (1–4) и квадрата 2×2 (5–8) при варьировании параметра $\alpha = 0$ (1, 5), 0.18 (2, 6), 0.5 (3, 7) и 1.5 (4, 8); $\tau = 1.1$. Пунктирные кривые соответствуют идеальному случаю.

десорбции постоянно увеличивается (как и в случае хемосорбции [26]), при $\alpha = 0.5$ ход концентрационной зависимости десорбции напоминает кривую для скорости адсорбции (оставаясь постоянной в широком диапазоне плотностей, и исключая резкое убывание при θ более 0.9). При малых величинах α концентрационная кривая скорости десорбции монотонно убывает, но не устремляется в ноль при $\theta \rightarrow 1$, оставаясь конечной. Традиционным представлениями идеальной модели отвечает случай $\alpha = 0$ для адсорбции $V_V = (1 - \theta)$ и $\alpha = 1$ для десорбции $V_A = \theta$ (пунктирные кривые).

Более подробно влияние размеров кластеров с непрямыми корреляциями на изотермические кривые скоростей десорбции для разных базисных кластеров при $\tau = 1.1$ показаны на рис. 3.

Все кривые на рис. 3 с учетом не прямых корреляций группируются вместе, монотонно смещаясь от кривой 1 в КХП по мере увеличения точности описания эффектов корреляций, показывая монотонный рост скорости десорбции по мере увеличения степени заполнения. Данный тип поведения кривых имеет место как для идеальной, так и для неидеальных кривых в хемосорбционных системах [26].

На рис. 4 представлены изотермические концентрационные зависимости скоростей адсорбции (а, б) и десорбции (в, г) при $\alpha = 0.5$, при температурах $\tau = 1.1$ (а, в) – выше, и $\tau = 0.9$ (б, г) – ниже критической в соответствующих приближениях для тех же шести базисных кластеров 2×1 (1), 2×2 (2), $k1s$ (3), 2×3 (4), 2×4 (5) и 3×3 (6).

Ход кривых на рис. 4 в области температур выше критической пояснен выше для случая

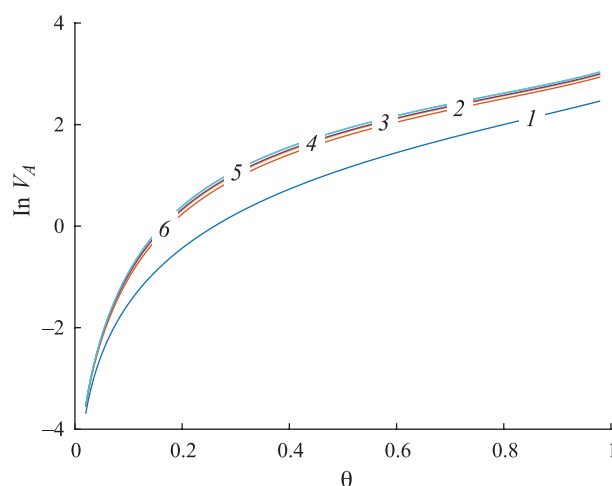


Рис. 3. Концентрационные зависимости десорбции для кластеров 2×1 (1), 2×2 (2), $k1s$ (3), 2×3 (4), 2×4 (5) и 3×3 (6) при $\alpha = 1.5$, $\tau = 1.1$.

простейшего квадратного кластера на рис. 2 и 3: увеличение точности описания не прямых корреляций монотонно смещает кривые от кривой в КХП. Наибольшее относительное отклонение реализуется при переходе от кластера 2×1 (КХП) к кластеру 2×2 . Дальнейшее увеличение размера кластера от 2×2 до 3×4 дает небольшое монотонно увеличивающееся отклонение от кривой КХП, и это увеличение качественно сохраняет ход кривых для кластера 2×2 .

При температуре ниже критической, как пояснено на рис. 1, должен учитываться процесс быстрого поверхностного перераспределения

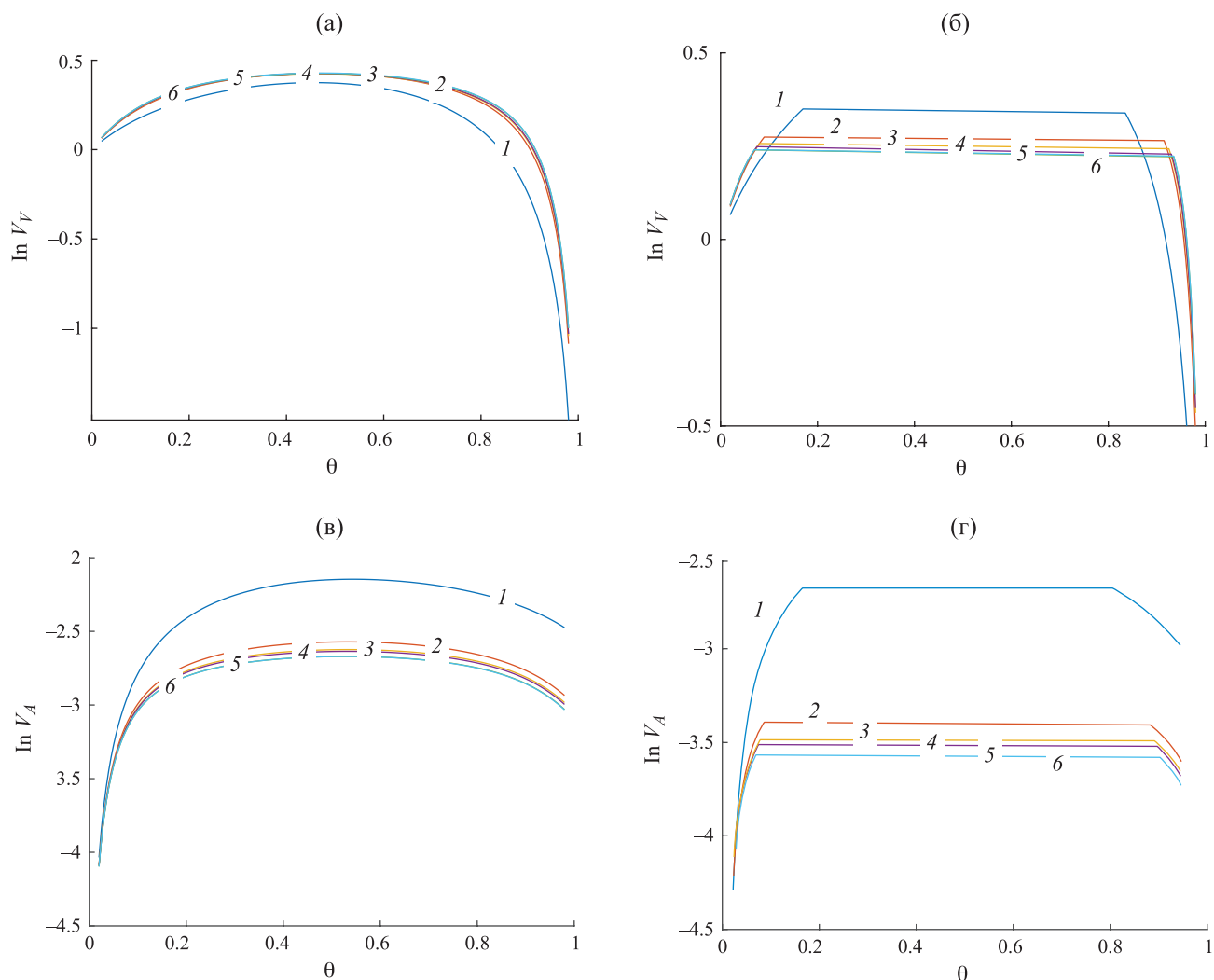


Рис. 4. Изотермические концентрационные зависимости скоростей адсорбции (а, б) и десорбции (в, г) при $\alpha = 0.5$, при температурах $\tau = 1.1$ (а, в) – выше, и $\tau = 0.9$ (б, г). Номера кривых отвечают тем же размерам кластеров как на рис. 3.

адсорбированных частиц в двухфазную систему, что отражается через правило рычага аддитивными вкладами от каждой из сосуществующих фаз, согласно формуле (6). Как и для температур выше критической, чем точнее расчет, тем больше удалена соответствующая кривая от кривой КХП. Сам характер кривых отражает закономерности, указанные для параметра $\alpha = 0.5$ на рис. 2, но с учетом сохранения величины скорости по правилу рычага.

ТЕРМОДЕСОРБЦИОННЫЕ СПЕКТРЫ

Термодесорбционные спектры представляют собой кинетически измеренные зависимости потоков десорбирующихся частиц в условиях температурного нагрева системы, как правило с постоянной скоростью нагрева b (град/с) [14, 23]. Температура

системы меняется как $T = T_0 + bt$, где T_0 – начальная температура, отвечающая начальной степени заполнения θ_0 , t – время. Измеряемая характеристика описывается уравнением $d\theta/dt = -U_A$, где скорость десорбции U_A описывается уравнением (1). По мере увеличения температуры плотность системы меняется от начального заполнения до нуля (окончание процесса).

В работе дан анализ поведения ТДС с учетом не прямых корреляций при варьировании основных характеристик десорбционных систем: параметра отталкивания между частицами, начального заполнения поверхности и размера базисного кластера, влияющих на вид кривых. Ниже все расчеты выполнены для молекулярных параметров $\alpha = 0.5$, $K_A = 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $E_A = 32.6 \text{ ккал/моль}$ [1993]. Скорость нагрева b принималась равной $b = 13.7 \text{ град/с}$, как в эксперименте Hg/W(100) [27].

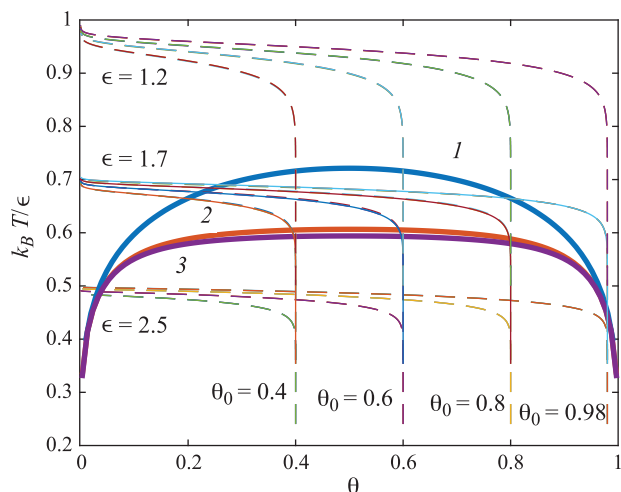


Рис. 5. Фазовые диаграммы для КХП (1), 2×2 (2), 2×3 (3) и траектории изменения поверхностного заполнения частиц в ходе нагрева образца $b = 13.7$ град/с для Hg/W(100) [27] (пунктирные линии) при разных начальных заполнениях поверхности $\theta_0 = 0.4, 0.6, 0.8$, и 0.98 .

На базе данной экспериментальной системы, ранее описанной в КХП, проведен анализ варьирования молекулярных параметров латерального взаимодействия ϵ_{AA} на вид ТДС, рассчитанных для разных начальных заполнений $\theta_0 = 0.4, 0.6, 0.8$, и 0.98 . В качестве базисных кластеров рассматривались кластеры 2×1 , 2×2 и 2×3 (результаты для кластеров 2×2 и $k1s$ практически совпадают).

Полная схема траекторий для трех последующих расчетов ТДС показана на рис. 5.

Сами кривые ТДС для указанного анализа представлены на рис. 6. Три поля рис. 6 отличаются величиной параметров латерального взаимодействия ϵ_{AA} , равных соответственно 1.2, 1.7, и 2.5 ккал/моль. На рис. 6 пунктирные линии относятся к КХП (кривые 1–4), сплошные линии – к кластеру 2×2 (кривые 5–8) и к кластеру 2×3 (кривые 9–12).

Следует выделить три области условий, отвечающие трем температурным областям на рис. 6: кривые с малым параметром взаимодействия (а) относятся к температурам выше критической для обоих приближений, кривые с сильным параметром взаимодействия (в) относятся к температурам ниже критической для обоих приближений, кривые с промежуточным значением параметра взаимодействия (б) относятся к области между критическими температурами обоих приближений.

Результаты расчета показывают, что как для низких температур, так и для высоких температур кривые ТДМ, относящиеся к разным базисным кластерам, практически совпадают между собой.

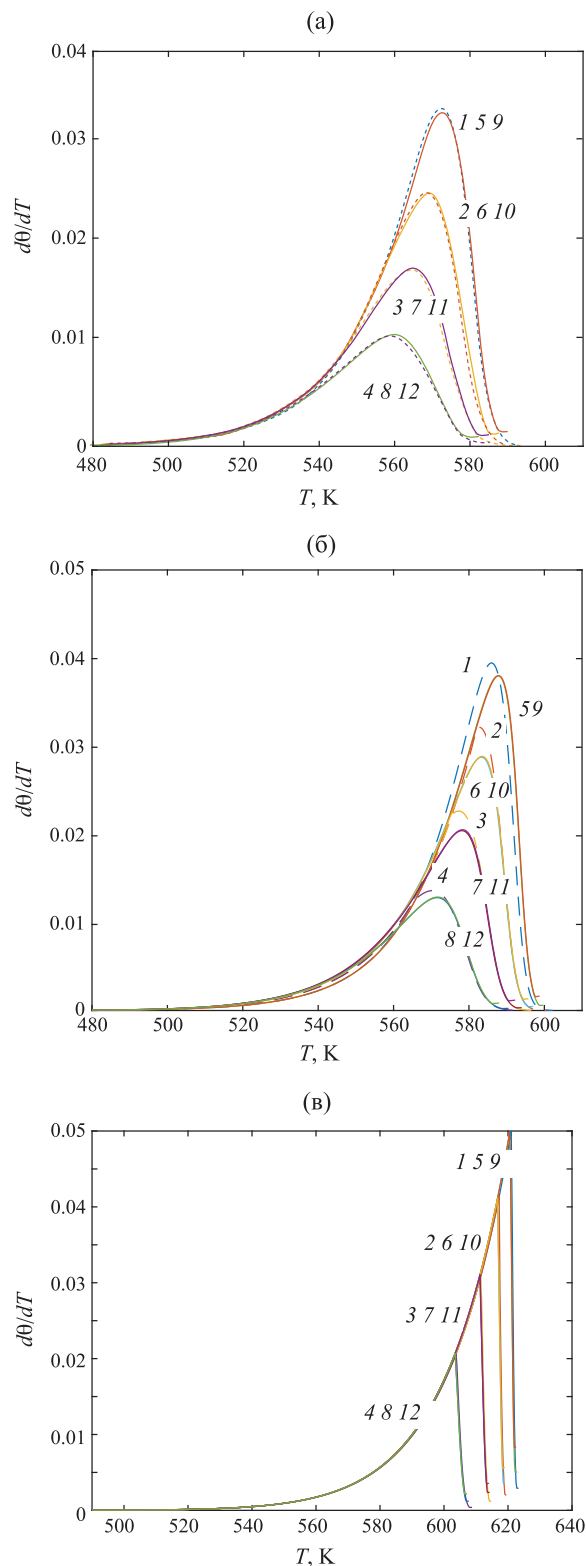


Рис. 6. Кривые ТДС для разных параметров латерального взаимодействия $\epsilon_{AA} = 1.2$ (а), 1.7 (б) и 2.5 (в) ккал/моль, рассчитанные для трех приближений: КХП (1–4), 2×2 (5–8), 2×3 (9–12) при начальной плотности 0.98 (1, 5, 9); 0.80 (2, 6, 10); 0.6 (3, 7, 11); 0.4 (4, 8, 12).

То есть учет не прямых корреляций мало влияет на ход десорбции: это слабое влияние обусловлено либо малостью отличий вероятностей конфигураций только с прямыми и с непрямыми корреляциями при повышенных температурах, либо при низких температур вступает в действие правило рычага и в нем ключевую роль играют плотности сосуществующих фаз, которые слабо отличаются при резком изменении кривых бинодалей (практически вертикальных) в разных приближениях. В частном случае это относится к описанию экспериментальных данных системы Hg/W(100) [27], которые ранее были описаны в работе [22]. Для них учет не прямых корреляций мало что меняет.

В то же время для случая (б) наблюдаются отличия, которые реализуются в области средних заполнений поверхности, в которых важную роль играют не прямые корреляции. Эти отличия носят количественный характер, оставляя общие закономерности без изменения. Кривая для КХП имеет более высокий максимум при пониженных температурах, чем кривые с учетом не прямых корреляций, причем кривые для кластеров 2×2 и 2×3 идут близко друг к другу и в данном масштабе не различимы.

Рисунок 6 демонстрирует, что оба случая (а) и (в) демонстрируют наличие общей кромки семейства кривых ТДС, отличающихся начальными заполнениями θ_0 . В то же время для случая (б) наличие общей кромки нарушается, что связано с более заметными различиями хода кривых бинодалей в областях сосуществования фаз для разных приближений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенный анализ можно разделить на две части: 1) специфика межчастичных взаимодействий адсорбированных частиц с притяжением и 2) роль размера базисного кластера, определяющего влияние не прямых корреляций.

По первой части анализа следует отметить, что кривые изотермических концентрационных зависимостей скоростей адсорбции и десорбции в ряде случаев, зависящих от параметра α отличаются от привычных закономерностей для моделей идеальных моделей либо от неидеальных моделей хемосорбции наличием не монотонных областей по плотности как для скоростей адсорбции, так и десорбции. Это эффект был отмечен ранее в разных работах [12, 21, 22], и для его объяснения предлагались более сложные модели, включающие представления об участии атома из второго моно слоя притягивающихся частиц или о присутствии прекурсора [31–34].

Физической основой не монотонных скоростей адсорбции и десорбции служит тот факт, что

использованная однослойная модель переоценивает вклады соседей, которые оперируют средними вероятностями нахождения соседей в быстрых процессах элементарного акта стадии. Более сложные подходы должны были бы учесть фактор изменения взаимодействия с соседями в ходе подлета приближающей части газовой фазы и при десорбции, что может приводить к изменению параметра латерального взаимодействия за счет сопутствующих колебательных движений. Косвенным подтверждением корректности результатов служит объяснение экспериментального факта увеличения скорости хемосорбции при малых заполнениях для ряда систем с отталкиванием первых соседей и притяжением вторых соседей, когда при малых θ преобладает вклад притяжения [21, 22, 34]. С явлением конденсации связывают наличие нулевого порядка процесса десорбции и единой верхней кромки кривых ТДС для разных начальных заполнений поверхности θ_0 , которая экспериментально наблюдалась в системах [27, 28, 31–35].

По второй части анализа получены более однозначные результаты. Построенные выражения для скоростей элементарных стадий в неидеальной реакционной системе в КВМ в рамках теории абсолютных скоростей реакций [30] использованы для расчета концентрационных зависимостей физической адсорбции и десорбции, а также термодесорбционных спектров на плоской грани (100) в приближениях базисных кластеров (2×2 , $k1s$, 2×3 , 2×4 , 3×3 , 3×4). Теория отражает различие между взаимодействиями частиц, находящихся в основном и активированном состояниях, которое меняет локальные энергии активации для каждой из конфигураций соседних частиц.

Расчеты учитывают влияние не прямых корреляций, которые уточняют ранее известные приближения многочастичных корреляторов через унарные и парные корреляторы. Сопоставление разных приближений учета латеральных взаимодействий между адсорбированными частицами показывает, что учет не прямых корреляций демонстрирует количественное отличие от КХП. Увеличение размера базисного кластера монотонно увеличивает отклонения от кривых КХП, но это отличия невелики. Тем не менее, эти отличия указывают на необходимость учета не прямых корреляций при количественном описании экспериментальных данных. В проведенных расчетах влияние не прямых корреляций сохраняет наличие одного пика ТДС, не вызывая заметных изменений монотонных низко- и высокотемпературных плеч спектров по сравнению с результатами использования КХП.

Работа одного из соавторов (Товбин Ю.К.) проводилась в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brunauer S.* The Adsorption of Gases and Vapors. Princeton Univer. Press. Princeton. New Jersey, 1945
2. *De Boer J.H.* The Dynamical Character of Adsorption, Clarendon Press. Oxford. 1955.
3. *Young D.M., Crowell A.D.* Physical Adsorption of Gases. Butterworths, London. 1962.
4. *Ross S., Oliver J.P.* On Physical Adsorption. Interscience, New York, 1964.
5. *Хобсон Дж.П.* Новое в исследовании поверхности твердых тел. Ред. Джайядевайя Т., Ванселов Р.М.: Мир, С. 152. (Hobson J.P. Surface Science: Recent Progress and Perspectives. Eds. Jayadevaiah T.S., Vanselow R. CRC Press, Inc. Cleveland, 1974)
6. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 284 с.
7. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
8. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
9. *Wang J.-S.* // Proc. Roy. Soc. London A. 1937. V. 161. P. 127.
10. *Темкин М.И.* // Журн. физ. химии. 1941. Т. 15. С. 296.
11. *Киперман С.Л.* Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 349 с.
12. *Tovbin Yu.K.* // Progress in Surface Sci., 1990, V.34. № 1–4. P. 1.
13. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ – твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с. (*Tovbin Yu.K.* Theory of physical chemistry processes at a gas–solid surface processes. Boca Raton, Fl.: CRC Press, 1991.)
14. *Товбин Ю.К.* // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 5. С. 1226.
15. *Еленин Г.Г., Синоло А.В., Товбин Ю.К.* // Там же. 1986. Т. 27. С. 960.
16. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1997. Т. 38. № 3. С. 451.
17. *Tovbin Yu.K.* // Dynamics of Gas Adsorption on heterogeneous Solid Surfaces/Eds. by W. Rudzinski, W.A. Steele, G. Zgrablich. Elsevier: Amsterdam, 1996. P. 240–325.
18. *Tovbin Yu.K.* // Physico-Chemical Phenomena in Thin Films And at Solid Surfaces, Eds by L.I. Trakhtenberg, S.H. Lin, and Olusegun J. Ilegbusi, Elsevier, Amsterdam, 2007. P. 349.
19. *Глестон С, Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 584 с. (S. Glasstone, K. Laidler, H. Eyring, The Theory of Rate Processes, Princeton Univ., New York, 1941.)
20. *Темкин М.И.* // Журн. физ. химии. 1938. Т. 11. С. 169.
21. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Там же. 1990. Т. 64. № 2. С. 426.
22. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Там же. 1993. Т. 67. № 1. С. 141
23. *Якерсон В.И., Розанов В.В.* Итоги науки и техники. Физическая химия. Кинетика. Т. 3. М.: ВИНТИ, 1974.
24. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 3. С. 339.
25. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Там же. 2023. Т. 97. № 11. С. 1594.
26. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Там же. 2024. Т. 98. № 4. С. 104.
27. *Jones R.C., Perry D.L.* // Surface Sci. 1978. V. 71. P. 59.
28. *Christmann K., Ertl G., Shimizu H.* // J. Catalysis. 1980. V. 61. P. 397.
29. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 509 с.
30. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 7. С. 1056.
31. *Jones R.C., Perry D.L.* // Surface Sci. 1979. V. 82. P. 540.
32. *Nagai K.* // Ibid. 1986. V. 176. P. 193.
33. *Payne S.H., Kreuzer H.J.* // Ibid. 1988. V. 205. P. 153.
34. *Шуб Б.Р., Крылов О.В.* Неравновесные процессы в катализе. М.: Химия, 1990. 286 с.
35. *Schmidt L.H.* // Phys. Basis Heterogeneous Catalysis Mater. Sci. Collog. (Gstaad, 1974) N. Y.— London. Batelle Inst., 1975. P. 451.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ
И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 536.912; 543.574

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ *n*-БУТАНОЛА
И БУТИЛАЦЕТАТА НА ПОВЕРХНОСТИ SiO₂

© 2024 г. Х. Т. Холмуродов^{a, b, c, *}, И. О. Симоненко^a, П. П. Гладышев^a, М. Ю. Яблоков^{a, d}

^aГосударственный университет “Дубна”, 141980, Дубна, Московская обл., Россия

^bОИЯИ, Лаборатория нейтронной физики им. И. М. Франка, 141980, Дубна, Московская обл., Россия

^cМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Физический факультет, 119991, Москва, Россия

^dИнститут синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН, 117393, Москва, Россия

*e-mail: mirzo@jinr.ru

Поступила в редакцию 02.08.2023 г.

После доработки 30.10.2023 г.

Принята к публикации 02.11.2023 г.

Настоящая работа посвящена экспериментальному и молекулярно-динамическому изучению сорбционных процессов *n*-бутанола и бутилацетата на поверхности SiO₂. Экспериментальные измерения процессов адсорбции/десорбции *n*-бутанола и бутилацетата на поверхности SiO₂ включают в себя данные термокинетической спектрометрии, а моделирование методом компьютерной молекулярной динамики (МД) включало в себя температурные, энергетические и структурные характеристики процессов адсорбции *n*-бутанола и бутилацетата на поверхности SiO₂. По данным МД-моделирования тройной системы “поверхность (SiO₂) – несущий газ (Ar) – молекула-мишень (*n*-бутанол и бутилацетат)” построены и проанализированы профили функции радиального распределения (ФРР) при трех значениях температуры системы $T = 300, 500$ и 700 К. Из анализа графиков ФРР *n*-бутанола и бутилацетата видно, что замещение –ОН-группы на ацетатную влияет на конфигурацию атомов C₁^(Q=–3) и O₁^(Q=–2) углеродного “скелета” (C₁^(Q=–3)–C₂^(Q=–2)–C₃^(Q=–2)–C₄^(Q=–1)–O₁^(Q=–2)) на поверхности SiO₂. Более того, сравнительный анализ результатов позволяет предположить, что добавление ацетатной группы увеличивает энергию активации адсорбции молекулы бутилацетата к поверхности SiO₂ при повышенных температурах (700 К) по сравнению с *n*-бутанолом. Экспериментальные данные о процессах десорбции *n*-бутанола и бутилацетата с поверхности SiO₂ в тройной системе *n*-бутанол/SiO₂/аргон дают значение энергии активации десорбции 78.83 кДж/моль, а значение предэкспоненциального множителя – 4.41×10^7 с^{–1}. Для системы “бутилацетат/SiO₂/аргон” значение энергии активации десорбции составило 87.58 кДж/моль, значение предэкспоненциального множителя – 1.81×10^{10} с^{–1}. Значения энергий активации десорбции подтверждают гипотезу об увеличении энергии активации адсорбции при замещении –ОН-группы в *n*-бутаноле на ацетатную группу в бутилацетате.

Ключевые слова: *n*-бутанол, бутилацетат, SiO₂, молекулярная динамика, сорбционные процессы, поверхность, термический анализ

DOI: 10.31857/S0044453724070152, **EDN:** PURMMO

ВВЕДЕНИЕ

В современном материаловедении фундаментальные процессы взаимодействия различных органических молекул с поверхностью привлекают особый интерес с целью поиска и разработки поверхностно-модифицированных материалов. В самых разнообразных целях практического применения, например, в аналитической практике адсорбционных явлений или газовой хроматографии,

широкое распространение приобретают новый класс поверхностно-модифицированных материалов на основе пористых оксидных носителей – кремнеземов и пришитых адсорбентов [1–3]. Исследования и выявления особенностей или природы процессов взаимодействия адсорбат–адсорбент могут указать на пути изменения структуры, состава, желаемой в практическом аспекте модификации поверхностей, с последующим усовершенствованием процессов синтеза новых материалов

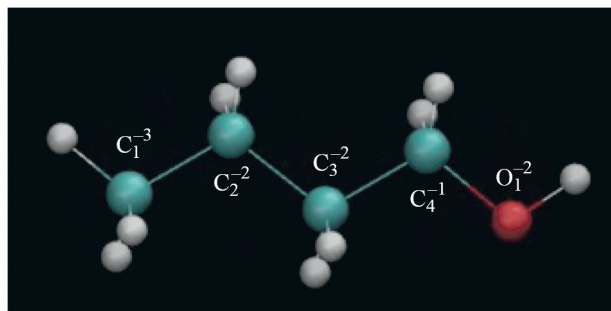


Рис. 1. Структурная формула молекулы *n*-бутанола и обозначения для атомов углерода (C_1 – C_4 , бирюзовые шары) и кислорода (O_1 , красный шар). Серые шары – атомы водорода Н.

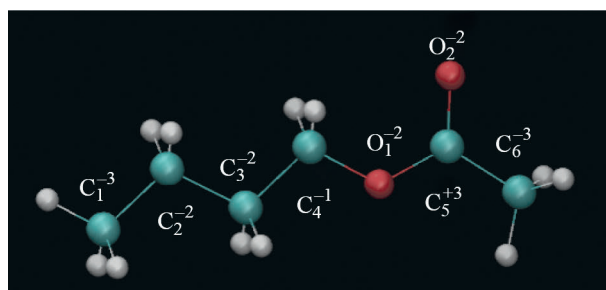


Рис. 2. Структурная формула молекулы бутилацетата и обозначения для атомов углерода (C_1 – C_6 , бирюзовые шары) и кислорода (O_1 – O_2 , красные шары). Серые шары – атомы водорода Н.

[2–5]. Цель данной работы – изучение структурных и энергетических характеристик процессов сорбции органических (сходных по строению типов) соединений на поверхности SiO_2 . Органические соединения представляют собой молекулы–мишени *n*-бутанол и бутилацетат, взаимодействующих с поверхностью SiO_2 в различных температурных режимах ($T = 300, 500$ и 700 К) при неизменных других параметрах (давление, концентрация и пр.) [3–7]. Структурные формулы молекул *n*-бутанола и бутилацетата ниже проиллюстрированы с помощью рис. 1 и 2 соответственно.

Для выбранной поверхности пористого оксидного материала SiO_2 мы нацеливались определить для соответствующих атомов (C_1 и O_1) в *n*-бутаноле и бутилацетате степень влияния ацетатного “хвоста” ($CH_3-\dot{C}=O$), присоединенного к атому кислорода O_1 , на изменение характера адсорбции и конечной конфигурации молекулы бутилацетата в сравнении с молекулой *n*-бутанола. А именно, впервые на атомно/молекулярном уровне выяснить, как для идентичной цепочки атомов углеродного “скелета” ($C_1^{(Q=-3)}-C_2^{(Q=-2)}-C_3^{(Q=-2)}-C_4^{(Q=-1)}-O_1^{(Q=-2)}$) для обеих молекул (*n*-бутанола и бутилацетата) изменения в размере влияют на расположение данных атомов в молекуле бутилацетата относительно поверхностных атомов SiO_2 в сравнении с молекулой *n*-бутанола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метод термокинетической спектроскопии

Термокинетическая спектроскопия – это новый метод термического анализа, который в настоящее время разрабатывается на кафедре химии, новых технологий и материалов Государственного университета “Дубна” под руководством П. П. Гладышева и М. Ю. Яблокова [6,7]. Этот метод позволяет получать кинетические параметры, такие как энергия активации Аррениуса

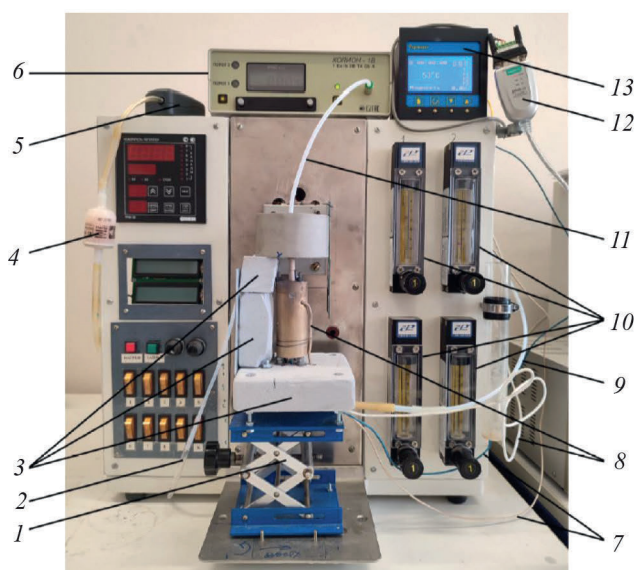


Рис. 3. Внешний вид ТК-спектрометра: 1 – столик подъёмный, 2 – подвод отфильтрованного воздуха из компрессора в разбавитель, 3 – огнестойкие плиты из силиката кальция, 4 – фильтр топливный “MAHLE KNECHT KL13”, 5 – Компрессор воздушный “SONIC Silent Powerful 008”, 6 – фотоионизационный детектор “КОЛИОН-1В”, 7 – соединение пиролитической ячейки (8) и регулятора температуры “Термодат-16Е3” (13), 8 – пиролитическая ячейка, 9 – подвод аргона, 10 – расходомеры “Cole-Parmer”, 11 – подвод продуктов в фотоионизационный детектор “КОЛИОН-1В” (6), 12 – 1-портовый преобразователь UPort “UPort 1150”, 13 – регулятор температуры “Термодат”.

и предэкспоненциальный множитель, для различных процессов. Обозначенные выше параметры определяются путем термического разложения испытуемого образца в газо-проточной системе в условиях программируемого нагрева. Внешний вид ТК-спектрометра приведен на рис. 3.

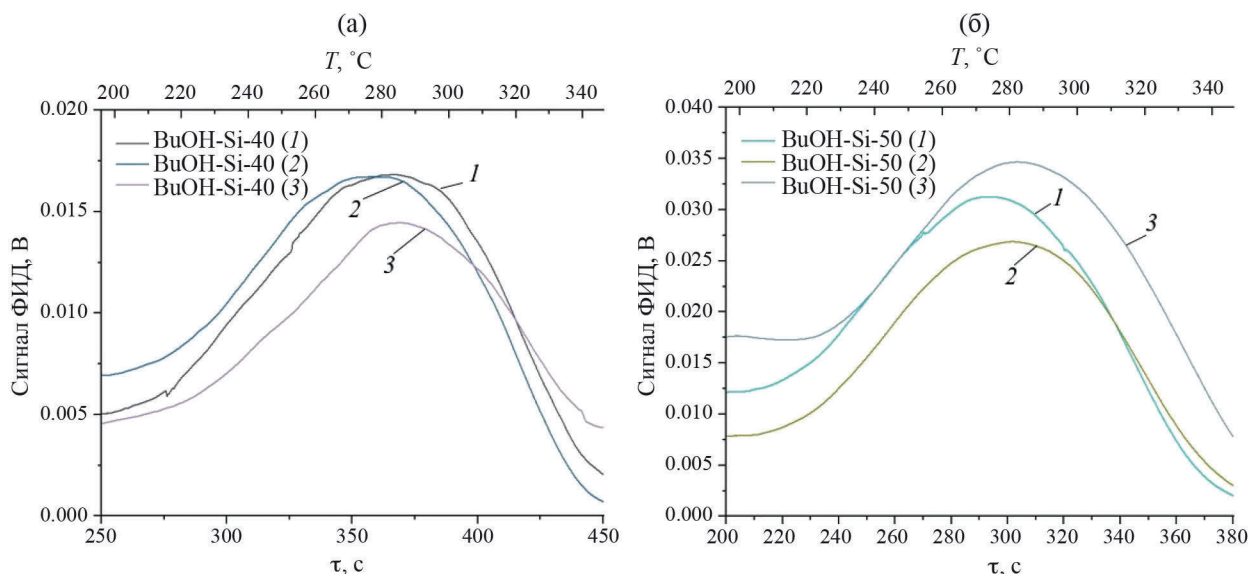


Рис. 4. Термокинетические спектры процессов десорбции *n*-бутанола с поверхности SiO_2 при скорости нагрева 40 (а) и 50 К/мин (б).

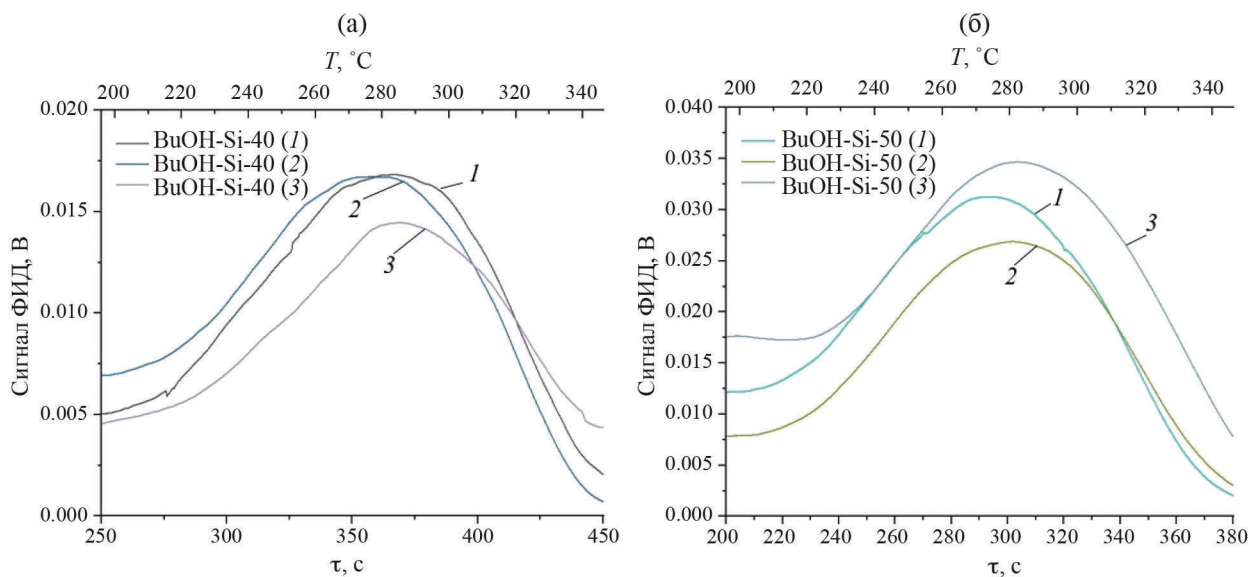


Рис. 5. Термокинетические спектры процессов десорбции бутилацетата с поверхности SiO_2 при скорости нагрева 40 (а) и 50 К/мин (б).

В данной работе мы разработали методику изучения процесса десорбции паров органического растворителя (*n*-бутанола или бутилацетата) с поверхности различных сорбентов при помощи термокинетического спектрометра. Мы взяли ~2 мг сорбента (SiO_2), пропитали навеску парами *n*-бутанола (бутилацетата) в течение 10–15 с, а затем нагрели навеску в специальной камере, используя газо-проточную систему с аргоном в качестве газа-носителя. После программируемого нагрева мы

получили термокинетический спектр (зависимость сигнала фотоионизационного детектора от времени или температуры) *n*-бутанола и бутилацетата (рис. 4 и 5). Использовались следующие экспериментальные параметры: масса сорбента – ~2.0 мг; скорость нагрева – 40 К/мин (или 50 К/мин); скорость газа-носителя – ~20 мл/мин; скорость компрессора фотоионизационного детектора – 340 мл/мин; скорость разбавления – ~10 мл/мин, максимальная температура нагрева – 700 К.

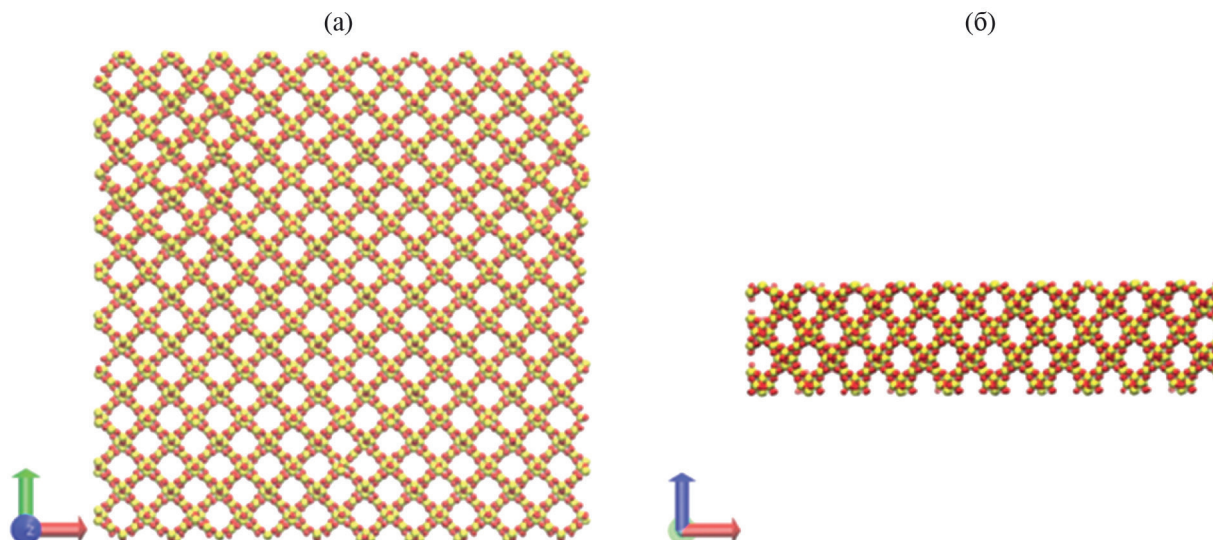


Рис. 6. Конфигурация поверхности SiO_2 (а – вид сверху; б – вид сбоку); атомы поверхности SiO_2 (Si – жёлтый; О – красный).

Метод МД-моделирования

В данном разделе приводим описания основных параметров и алгоритмов проведенного нами компьютерного молекулярно-динамического (МД) моделирования [8–10]. Множественные модельные МД-расчеты (*multiple MD-modelling*) для тройной системы “поверхность (SiO_2) – несущий газ (Ar) – молекула-мишень (*n*-бутанол и бутилацетат)” проводились при трех значениях температуры системы $T = 300, 500$ и 700K с использованием многоцелевой компьютерной программы DL_POLY_2, разработанной Dr. Bill Smith и Dr. Ilian Todorov, Daresbury Laboratory, CCP5, UK [8–17]. Расчеты проводились на серверах УНЦ ОИЯИ на базе восьмijдерных 64 – разрядных процессоров Intel Core i7–3820 с тактовой частотой 3.6 ГГц и объемом оперативной памяти 8 Гб в операционной среде Scientific Linux CERN SLC версии 6 (Carbon) и локальном сервере ЛНФ ОИЯИ на базе двух четырех ядерных 64 – разрядных процессоров Intel Xeon E5–2640 с тактовой частотой 2.4 ГГц и объемом оперативной памяти 8 Гб в операционной среде Linux CentOS версии 8.

Исходные координаты поверхности SiO_2 выбирались и были размножены с целью создания 3D большой ячейки из базы данных Mincrust (Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, 142432, Chernogolovka, Moscow district; OXIDE_SI; $\text{SiO}(2)$). Параметры исходной ячейки (angs., deg.): $a=7.46$, $\alpha=90.0$; $b=7.46$, $\beta=90.0$; $c=8.61$, $\gamma=90.0$ (см. рис. 6) [11].

На построенной оксидной пористой поверхности SiO_2 молекулы *n*-бутанола и бутилацетата были

релаксированы (уравновешены в выбранных температурах) поочередно при определенной концентрации несущего газа (Ar). Ниже на рис. 7 (а – вид сверху, б – вид сбоку) показана исходная модель тройной системы (*n*-бутанол, бутилацетат) / SiO_2 / аргон.

Полная энергия МД-модели E_{tot} представляет собой сумму внутримолекулярной валентной энергии E_{val} и энергии невалентных (non-bonding) взаимодействий E_{nb} : $E_{\text{tot}} = E_{\text{val}} + E_{\text{nb}}$, при этом энергия невалентных взаимодействий состоит из Ван-дер-Ваальсовой (ВДВ) и электростатических взаимодействий: $E_{\text{nb}} = E_{\text{VDW}} + E_{\text{elec}}$ [12–17].

Комбинация потенциалов межатомного взаимодействия, используемых в МД-моделировании, состояла из хорошо зарекомендовавших себя потенциалов типа Бакингема (buck) и Борна–Хагенса–Майера (bhm), для воспроизводства сильной связи поверхности,

$$U(r) = A \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) - \frac{C}{r^6}$$

потенциала Леннарда-Джонса (*lj*) для фазы молекулы – мишени,

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

а разновидность потенциала (12–6) для несущего газа ($B=0$, только режим отталкивания)

$$U(r) = \left(\frac{A}{r^{12}} \right) - \left(\frac{B}{r^6} \right).$$

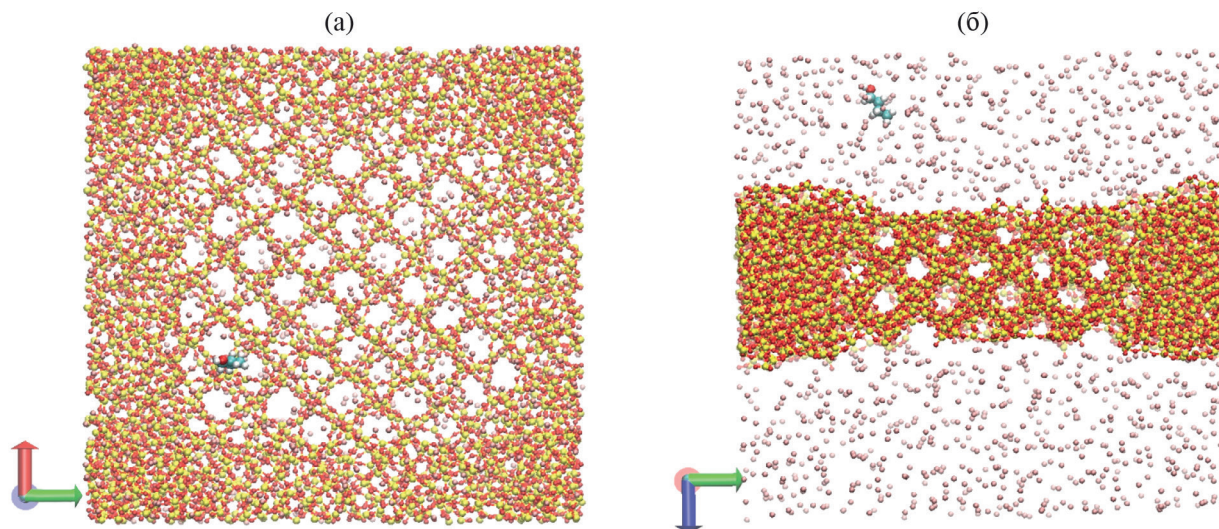


Рис. 7. Исходные конфигурации модели тройной системы (*n*-бутанол, бутилацетат) / SiO₂ / аргон для последующих молекулярно-динамических уравновешиваний (релаксаций) и определения равновесных состояний системы (а – вид сверху, б – вид сбоку).

Значения координат, зарядов, масс атомов и иных параметров МД-моделирования приведены в таблицах S1–S3 (см. раздел “Вспомогательная информация”). Интегрирование уравнений движения проводилось с помощью алгоритма центрально-разностной схемы Верле (integrate leapfrog Verlet). Для контроля значения температуры системы в течение всего процесса моделирования (от сотен тысяч до миллионов шагов по времени) был применен термостат Нозэ–Хувера (*NVT* ensemble); параметр релаксации термостата 0.5 пс. Шаг интегрирования ньютоновских уравнений движения равен 1 фс. Электростатические взаимодействия в тройной системе “поверхность (SiO₂) – несущий газ (Ar) – молекула-мишень (*n*-бутанол и бутилацетат)” с периодическими граничными условиями рассчитались суммированием по Эвальду с параметром сходимости 10^{–6}. Результаты МД-расчетов анализировались с помощью графического софта VMD (Visual Molecular Dynamics) [12–18].

ОБСУЖДЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты МД-моделирования

*Обзор и анализ данных ФРП процессов адсорбции *n*-бутанола и бутилацетата.* Сравнительный анализ данных ФРП процессов адсорбции *n*-бутанола указывает, что для всех пар типа “О–С” наблюдается высокая степень упорядоченности во взаимном расположении атомных пар, что может свидетельствовать об образовании кристаллоподобной структуры в процессе адсорбции молекулы *n*-бутанола на поверхности SiO₂ и высокой

адсорбционной способности поверхности к данному типу молекул (см. рис. 8).

Для данного типа взаимодействия наблюдается высокая воспроизводимость пиков ФРП для всех четырех попарных взаимодействий, смоделированных в трехкратной повторности, что свидетельствует о схожем расположении данных типов атомов в конце процесса адсорбции относительно атомов поверхности (в данном случае, атомов О) (см. рис. S1). Также, для данного процесса были построены зависимости типа *E–t* (энергия–время) и *T–t* (температура–время) на основе усреднения трех параллельных измерений. Ниже на рис. 9 и 10 представлены энергетические диаграммы для *T* = 300 К.

Наиболее информативным с точки зрения описания происходящих в системе изменений представляет собой график зависимости изменения полной конфигурационной энергии *E*_{cfg} модельной системы со времени. На рис. 11 представлены профили изменения полной конфигурационной энергии *E*_{cfg} для трех параллельных измерений:

На всех графиках можно наблюдать резкое изменение энергии, отвечающее процессу адсорбции молекулы *n*-бутанола на поверхности SiO₂. Как видно из рис. 11, данное изменение происходит при различном характерном времени *t*, что означает, что при одних и тех же начальных условиях процесс адсорбции (минимизации полной энергии системы) может происходить по-разному, и каждый раз будет наблюдаться достижение определенного локального минимума энергии. Аналогичные наблюдения можно сделать относительно процесса релаксации системы “бутилацетат/SiO₂/аргон” (см. рис. S1–S3)

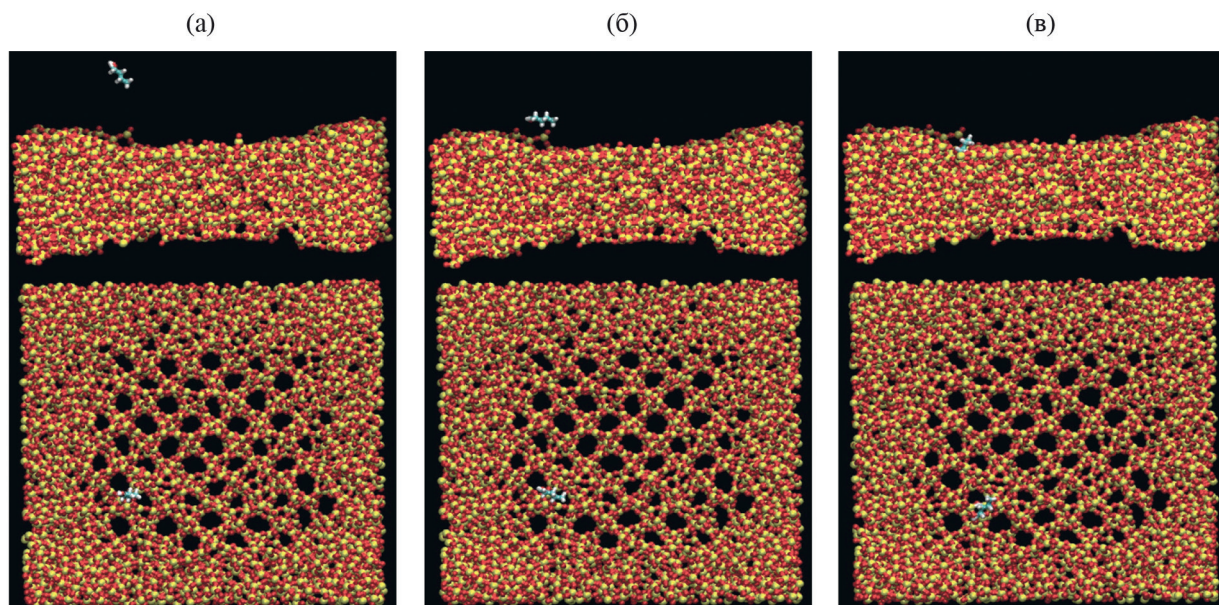


Рис. 8. Результирующие конфигурации модели тройной системы *n*-бутанол / SiO_2 / аргон молекулярно-динамических уравниваний (релаксаций) равновесных состояний системы (последовательные картинки-скриншоты в интервале от 1 до 5 нс; а–в: слева направо).

Температура оказывает существенное влияние на процесс адсорбции. Как известно, при понижении температуры процесс адсорбции протекает более полно, о чем свидетельствует понижение общей энергии системы (рис. 12) [19–26].

Как видно из рис. 12, полная конфигурационная энергия E_{cfg} как *n*-бутанола, так и бутилацетата увеличивается при увеличении температуры системы, из чего следует, что процесс МД-моделирования адсорбции рассматриваемых систем согласуется с теорией адсорбции. Также из анализа конечных (релаксированных) состояний систем (при $t = 5$ нс) видно, что процесс адсорбции *n*-бутанола происходит более полно при температурах $T = 300$ и 500 К по сравнению с бутилацетатом, однако при $T = 700$ К картина меняется. Из этого можно сделать вывод, что при повышенных температурах процесс адсорбции бутилацетата происходит более полно, нежели процесс адсорбции *n*-бутанола, из чего следует, что замена –ОН-группы в *n*-бутаноле на ацетатную группу приводит к повышению энергии активации адсорбции бутилацетата по сравнению с энергией активации адсорбции *n*-бутанола при повышенных температурах.

Сравнение соответствующих атомов (C_1 и O_1) в *n*-бутаноле и бутилацетате

Структурные особенности процессов сорбции *n*-бутанола и бутилацетата при взаимодействии с поверхностью SiO_2 при различных температу-

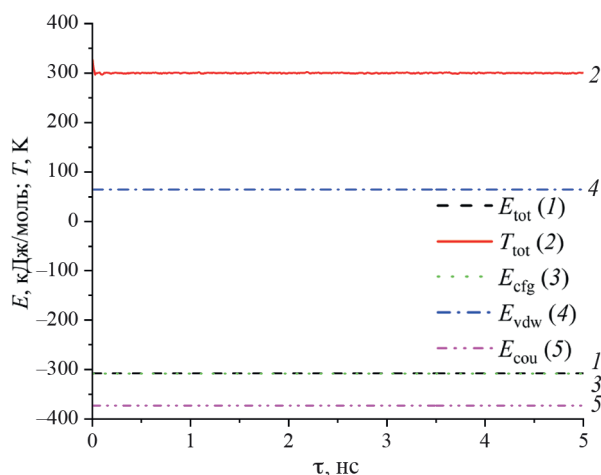


Рис. 9. Энергетические и температурные профили релаксации системы *n*-бутанол/ SiO_2 /аргон при $T = 300$ К: полная энергия E_{tot} (1), температура T_{tot} (2), полная конфигурационная энергия E_{cfg} (3), энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия E_{vdw} (4), энергия кулоновского взаимодействия E_{cou} (5).

рах прослеживается из МД-данных зависимостей функции радиального распределения (ФРР) атомных пар. Ниже рис. 13 и 14 иллюстрируют сравнения графиков ФРР для соответствующих атомов поверхности (Si и O) и мишени (C_1 и O_1) в *n*-бутаноле и бутилацетате с целью определить степень влияния ацетатного “хвоста” ($\text{CH}_3\text{--}\dot{\text{C}}=\text{O}$), присо-

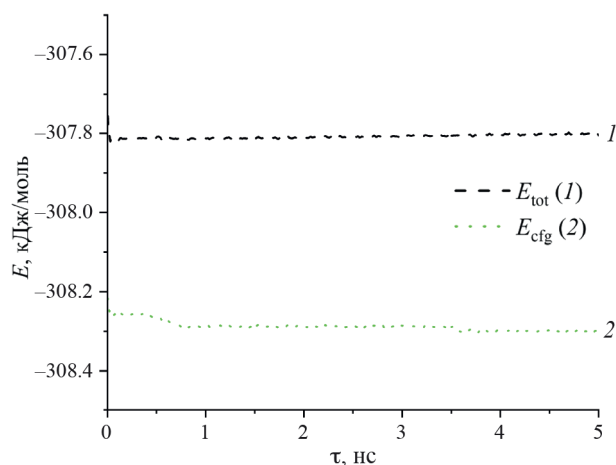


Рис. 10. Энергетические профили релаксации системы *n*-бутанол/SiO₂/аргон при $T = 300$ К: полная энергия E_{tot} (1), полная конфигурационная энергия E_{cfg} (2).

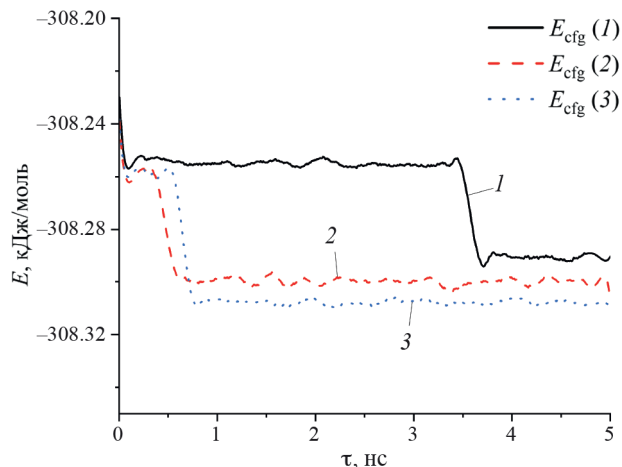


Рис. 11. Профили изменения полной конфигурационной энергии E_{cfg} системы *n*-бутанол/SiO₂/аргон при $T = 300$ К: 1-й расчет (1), 2-й расчет (2), 3-й расчет (3).

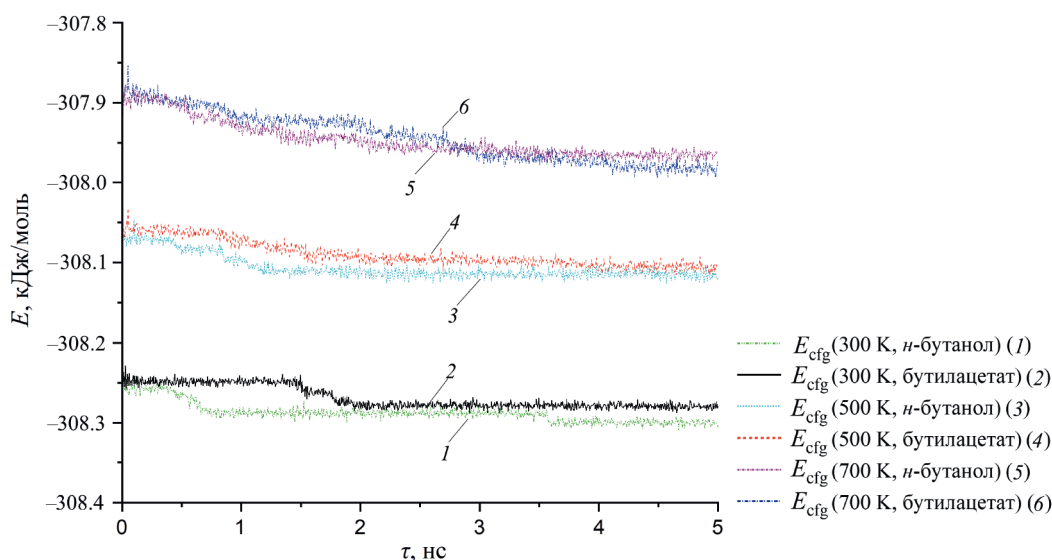


Рис. 12. Энергетические профили изменения полной конфигурационной энергии E_{cfg} систем *n*-бутанол/SiO₂/аргон при $T = 300$ К (1), 500 К (2), 700 К (3) и бутилацетат/SiO₂/аргон при $T = 300$ К (4), 500 К (5), 700 К (6).

единенного к атому кислорода O₁, на изменение характера адсорбции и конечной конфигурации молекулы бутилацетата в сравнении с молекулой *n*-бутанола.

Зависимость $g(r)$ [Si⁴⁺ – C₁⁻³] на рис. 13 при $T = 700$ К показывает высокую степень упорядоченности атомных пар (первый пик) на расстоянии $r = 2$ Å, в то время как для остальных температур (300 и 500 К) пики либо меньше (в случае *n*-бутанола), либо практически отсутствуют (в случае бутилацетата). Из этого следует два вывода:

- наибольшая степень упорядоченности (а значит, и наибольшая адсорбция) наблюдается при высоких температурах;
- замена –ОН-группы в *n*-бутаноле на ацетатную группу приводит к повышению энергии активации адсорбции при повышенных температурах, что согласуется с данными из рис. 12.

Зависимость $g(r)$ [Si⁴⁺ – O₁⁻²] на рис. 14 для *n*-бутанола показывает высокую степень упорядоченности (первый пик) атомных пар на расстоянии $r = 2$ Å для всех температур. Однако, при рассмо-

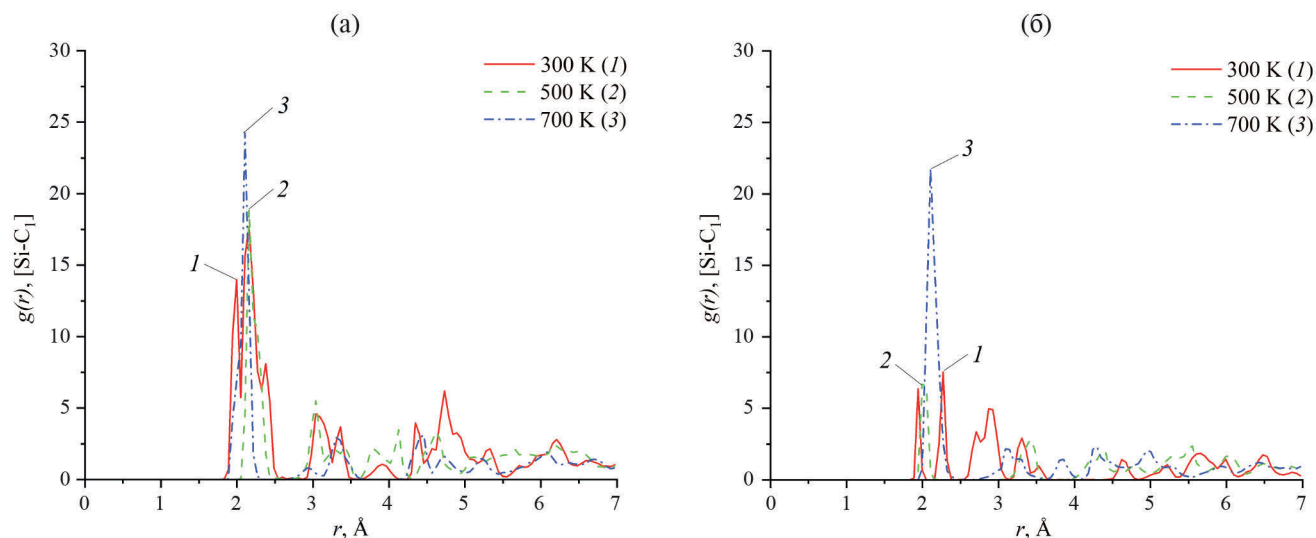


Рис. 13. Графики $g(r)$ $[\text{Si}^{4+}-\text{C}_1^{-3}]$ функции радиального распределения при $T = 300$ К (1), 500 К (2), 700 К (3) для систем n -бутанол/ SiO_2 /аргон (а) и бутилацетат/ SiO_2 /аргон (б).

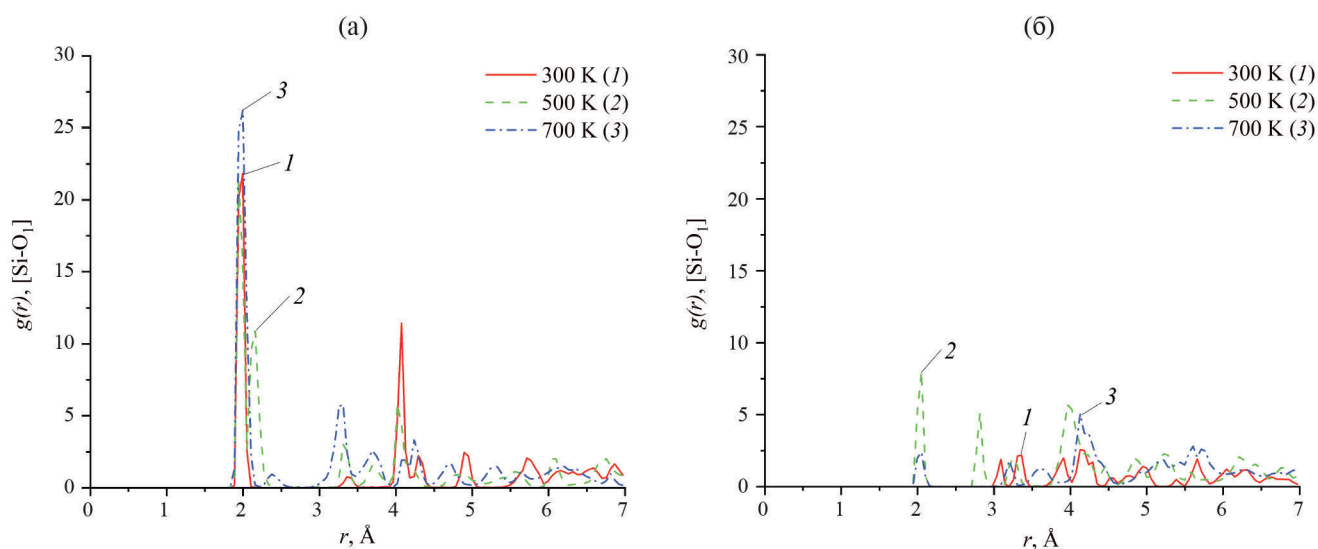


Рис. 14. Графики $g(r)$ $[\text{Si}^{4+}-\text{O}_1^{-2}]$ функции радиального распределения при $T = 300$ (1), 500 (2), 700 К (3) для систем n -бутанол/ SiO_2 /аргон (а) и бутилацетат/ SiO_2 /аргон (б).

трении этого же атома в ацетатной группе наблюдается заметное снижение степени упорядоченности (амплитуды пиков) на расстоянии $r = 2$ Å (от $\text{Int} = 20-30$ до $\text{Int} = 2-8$), что свидетельствует об уменьшении силы взаимодействия атома O_1 с атомами поверхности.

Расчет кинетических параметров процессов десорбции

Для проверки гипотезы об увеличении энергии активации адсорбции молекулы бутилацетата

к поверхности SiO_2 по сравнению с молекулой n -бутанола нами было принято решение использовать возможности метода термокинетической спектроскопии, позволяющего исследовать процесс десорбции исследуемых веществ с поверхности SiO_2 , а также рассчитать энергию активации данного процесса. Общеизвестным является тот факт, что оба исследуемых процесса и характеризующих их виды энергии (энергия активации адсорбции и энергия активации десорбции) почти полностью коррелируют между собой, что значит, что большей энергии активации десорбции

Таблица 1. Данные термокинетической спектрометрии процессов десорбции *n*-бутанола и бутилацетата с поверхности SiO₂

Растворитель	Поверхность	Градиент нагрева, К/мин	$\overline{T}_{\max}$, °C	$\overline{h}$, В	E_a , кДж/моль	A , с ⁻¹
<i>n</i> -Бутанол	SiO ₂	40	273.2	0.016	78.83	4.41×10 ⁷
		50	279.6	0.031		
Бутилацетат		40	186.5	0.071	87.58	1.81×10 ¹⁰
		50	190.6	0.040		

соответствует большая энергия активации адсорбции, и наоборот.

Мы использовали следующие уравнения для расчета кинетических параметров (энергия активации Аррениуса и предэкспоненциальный множитель) процессов десорбции *n*-бутанола и бутилацетата [6, 7]:

$$E_a = R \cdot \frac{T_{\max 1} T_{\max 2}}{T_{\max 1} - T_{\max 2}} \left(\ln \frac{b_1}{b_2} + 2 \ln \left(\frac{T_{\max 2}}{T_{\max 1}} \right) \right),$$

$$A = \frac{b_1}{\exp \left(-\frac{E_a}{RT_{\max 1}} \right)} \frac{T_{\max 2} \left(\ln \frac{b_1}{b_2} + 2 \ln \left(\frac{T_{\max 2}}{T_{\max 1}} \right) \right)}{(T_{\max 1} - T_{\max 2}) T_{\max 1}},$$

$$A = \frac{b_2}{\exp \left(-\frac{E_a}{RT_{\max 2}} \right)} \frac{T_{\max 1} \left(\ln \frac{b_1}{b_2} + 2 \ln \left(\frac{T_{\max 2}}{T_{\max 1}} \right) \right)}{(T_{\max 1} - T_{\max 2}) T_{\max 2}},$$

где E_a – энергия активации, кДж/моль; A – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса, с⁻¹; R – газовая постоянная, кДж/(моль К); $T_{\max 1}$, $T_{\max 2}$ – температура максимумов пиков, К; b_1 , b_2 – градиенты нагревов, К/мин.

В таблице 1 мы суммировали значения кинетических параметров процессов. На основании этих данных мы можем видеть, что значение энергии активации процесса десорбции *n*-бутанола с поверхности SiO₂ (78.83 кДж/моль) существенно ниже, чем значение энергии активации процесса десорбции бутилацетата с поверхности SiO₂ (87.58 кДж/моль), что согласуется с данными ФПР для этих двух систем и предположением об увеличении энергии активации адсорбции молекулы бутилацетата к поверхности SiO₂ по сравнению с *n*-бутанолом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение, мы можем сделать следующие выводы о влиянии ацетатной группы на характер

процесса адсорбции молекулы бутилацетата в сравнении с молекулой *n*-бутанола.

1. При замещении –ОН-группы *n*-бутанола на ацетатную группу увеличивается адсорбция получившейся молекулы бутилацетата к поверхности SiO₂ при повышенных температурах. Данное предположение подтверждается на основе результатов МД-моделирования (рис. 12–14), а также данными термокинетической спектрометрии.

2. Конечная конфигурация атомов C₁⁻³ и O₁⁻² углеродного “скелета” молекул *n*-бутанола и бутилацетата после адсорбции на поверхности SiO₂ изменяется при замещении –ОН-группы *n*-бутанола на ацетатную группу. Отличия явно видны из анализа графиков ФПР для двух молекул (рис. 13 и 14), где изменения в расположении и интенсивности максимумов свидетельствуют о переориентации исследуемых атомов относительно поверхностных атомов Si⁴⁺ и, как следствие, различных путях адсорбции исследуемых молекул.

3. Исследование показало схожую конечную конфигурацию углеродного скелета молекул *n*-бутанола и бутилацетата на поверхности SiO₂ в зависимости от температуры. Наибольшая интенсивность пиков наблюдается при температурах 300–500 К для *n*-бутанола и 700 К для бутилацетата. Скорее всего, это можно объяснить повышенной адсорбцией молекулы бутилацетата к поверхности SiO₂ при данной температуре (700 К) за счет увеличения ее размера, дипольного момента и наличия дополнительного атома кислорода в ацетатной группе по сравнению с молекулой *n*-бутанола.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках совместной исследовательской программы ОИЯИ – Государственный университет “Дубна”; IGSF (Международного фонда гуманитарного сотрудничества), ОИЯИ, Дубна, МНТЦ (Международного центра инновационных нанотехнологий) СНГ; частично поддержана грантом ОИЯИ – ASRT (ARE) “Анализ молекулярного моделирования влияния оксидов нанометаллов на биологические молекулы”. Авторы выражают искреннюю благодарность рецензенту за его ценные замечания, позволившие нам улучшить работу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Капустин Д.В., Простякова А.И., Зыбин Д.И., Зубов В.П. // Российские нанотехнологии. 2021. Т. 16. № 1. С. 23.
2. Оленина А.Ю., Лисичкин Г.В. // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. № 7. С. 1101.
3. Пахнutowa Е.А., Фаустова Ж.В., Слижов Ю.Г. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 1. С. 135.
4. Kudryavtsev P.G. // Nanotechnologies in construction. 2020. V. 12(5). P. 256.
5. Rykowska I., Wasiak W. // Z. Chemia Analityczna. 2003. V. 48. № 3. P. 495.
6. Гладышев Д.П., Гладышев П.П., Гуцин А.П. / Сб. трудов кафедры химии, геохимии и космохимии. Часть 1. Дубна: Международный университет природы, общества и человека "Дубна". 2009.
7. Гладышев П.П., Зуев Б.К., Моржухина С.В. / Теоретические предпосылки термокинетической спектроскопии. Тр. кафедры химии, новых технологий и материалов: выпуск 1 / под общ. ред. П.П. Гладышева. 2014. № 1. С. 78.
8. Холмуродов Х.Т., Пузынин И.В., Дарден Т. // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 2003. Т. 34. № 2. С. 474.
9. Bushuev Y.G., Sastre G. // Microporous and Mesoporous Materials. 2010. V. 129(1–2). P. 42.
10. Cygan R.T., Liang J.-J., Kalinichev A.G. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108(4). P. 1255.
11. Shropshire J., Keat P.P., Vanghan P.A. // Z. Kristallogr. 1959. V. 112. P. 409.
12. Brooks B.R., Bruccoleri R.E., Olafson B.D., et al. // J. of Computational Chemistry. 1983. <https://doi.org/10.1002/jcc.540040211>.
13. Case D.A., Cheatham T.E., Darden T., et al. // Ibid. 2005. V. 26(16). P. 1668.
14. Smith W., Forester T.R. // J. Mol. Graph. 1996. V. 14. P. 136.
15. Kholmirzo Kholmurodov (Ed.), "Models in Bioscience and Materials Research: Molecular Dynamics and Related Techniques", Nova Science Publishers Ltd., 2013. 219 p., ISBN: 978-1-62808-052-0.
16. Kholmirzo Kholmurodov (Ed.), "Computational Materials and Biological Sciences", Nova Science Publishers Ltd., 2015. 208 p., ISBN: 978-1-63482-541-2.
17. Kholmirzo T. Kholmurodov (Ed). "Computer Design for New Drugs and Materials. Molecular Dynamics of Nanoscale Phenomena", (Leading Scientist, Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute of Nuclear Research, Dubna, Moscow Region, Russia), ISBN: 978-1-53612-082-0, Nova Science Publishers, New York (2017), 231 p.
18. Humphrey W., Dalke A. and Schulten K. // J. Molec. Graphics. 1996. V. 14. P. 33.
19. Snow N.H. // Trends Analytical Chemistry. 2001. V. 21. № 9. P. 608.
20. Rykowska I., Wasiak W. // Analytica Chimica Acta. 2002. V. 451. № 2. P. 271.
21. Ristova M. // J. of Molecular Structure. 2009. P. 93.
22. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
23. van Beest B.W.H., Kramer G.J., van Santen R.A. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. P. 1955.
24. Hill J.-R., Sauer J.J. // Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 9536.
25. Corma A., Puche M., Rey F., et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V. 42, P. 1156.
26. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе, хроматографии. / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Химия, 1986. 248 с.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ
ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

УДК 543.552

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИТАМИНА В₆
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЗОЛОТОГО
ЭЛЕКТРОДА

© 2024 г. М. А. Кованова*, А. С. Постнов, А. С. Вашурин

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: mariia.a.kovanova@gmail.com

Поступила в редакцию 29.08.2023 г.

После доработки 29.08.2023 г.

Принята к публикации 15.12.2023 г.

Исследованы электрохимические свойства витамина В₆ и получен его аналитический сигнал, используя модифицированный тетра-4-сульфоталлоцианином кобальта(II) золотой электрод. Определены оптимальные условия эксперимента. Предложена методика иммобилизации модификатора на поверхности золотого электрода. Сделано предположение о механизме окисления витамина В₆ на электроде.

Ключевые слова: циклическая вольтамперометрия, модифицированный золотой электрод, тетрасульфоталлоцианинаты d-металлов, витамин В₆, определение

DOI: 10.31857/S0044453724070167, EDN: PUDEKR

ВВЕДЕНИЕ

Из всех витаминов, относящихся к группе В, водорастворимому витамину В₆ отводится особая роль [1–3]. Он активно участвует в клеточном метаболизме, помогает снять стресс и усталость, облегчает состояние при заболеваниях суставов и сердца. Однако получить его можно лишь с пищей, так как организмом человека этот витамин практически не синтезируется. Рекомендуемая ВОЗ суточная доза витамина В₆ для взрослых составляет 1.3–1.7 мг в день [4].

Витамин В₆ относится к группе из шести сходных по строению химических соединений (рис. 1). Кроме пиридоксина (PN), витамин В₆ может существовать в виде пиридоксаля (PL), пиридоксамина (PM) и соответствующих форм 5'-фосфатных производных, образующихся в организме в процессе метаболизма [5].

В настоящее время в аналитической химии существует проблема экспрессного, селективного и чувствительного определения витамина В₆. В литературе имеются сведения об использовании для этой цели высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [6–9]. Методы ВЭЖХ обычно сочетаются с ультрафиолетовыми (УФ), флуоресцентными, масс-спектрофотометрическими (МС) или УФ/МС детекторами, однако являются дорогостоящими и зачастую требуют дериватизации аналита.

В этой связи большой интерес представляют электрохимические методы определения витаминов в различных объектах с использованием модифицированных электродов [10–13]. При этом модификация поверхности токопроводящих материалов может быть осуществлена как с помощью органических, так и неорганических веществ [14], среди которых особое место занимают координационные соединения фталлоцианинов (Pcs) [15–21]. Основными особенностями, выгодно отличающими фталлоцианиновые комплексы от большинства аналогов, являются их высокая термическая и фотохимическая стабильность, наличие интенсивного поглощения в широком диапазоне длин волн (200–2500 нм), высокие значения коэффициентов экстинкции ($> 100000 \text{ см}^{-1} \times \text{M}^{-1}$), а также квантовых выходов флуоресценции и синглетного кислорода.

В наших предыдущих работах [22–24] мы кратко резюмировали каталитические свойства ряда сульфированных производных фталлоцианинов кобальта, которые имеют периферические заместители, регулярно меняющиеся по структуре. Сульфонокислотные фрагменты, входящие в состав фталлоцианинового макроцикла, придают растворимость в водных и водно-щелочных средах в широком диапазоне концентраций, что является положительным с точки зрения каталитического применения. Переменная валентность переходных металлов способствует многообразию окислительно-восстановительных превращений их комплексов.

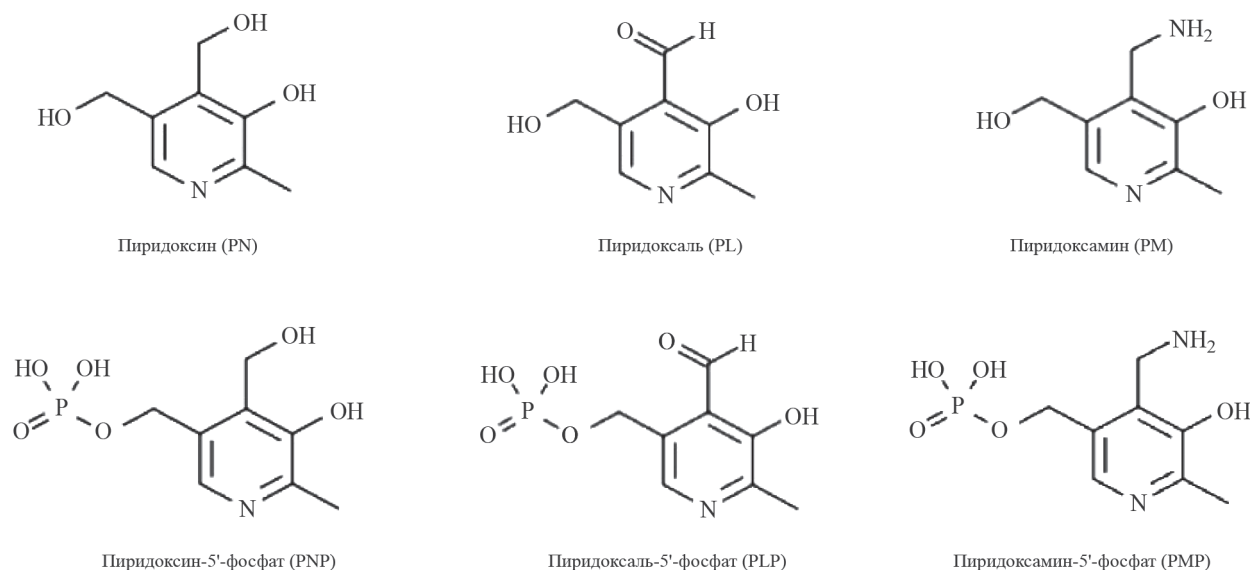


Рис. 1. Структурные формулы метаболитов витамина В₆.

Целью настоящей работы является оценка возможности применения химически модифицированного золотого электрода (ХМЭ) для количественного определения витамина В₆ в лекарственных препаратах. С этой целью была подобрана и оптимизирована методика модификации поверхности токопроводящего материала тетра-4-сульфопталоцианинатом кобальта(II) (CoTSPc, рис. 2) для получения устойчивых аналитических сигналов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3(4),10(11),17(18),24(25)-тетрасульфопталоцианинат кобальта(II) — коммерчески доступный реактив Sigma-Aldrich. Витамин В₆ в виде пиридоксина марки “ч.д.а.” (ООО “ГАЛА-ТРЕЙД”), а также кислоты, соли и основания марки “х.ч.” (ООО “Сигма Тек”) использовали без дополнительной очистки. Растворы витамина В₆ заданной концентрации готовились путем растворения их необходимого количества в фосфатном буфере (NaH₂PO₄/Na₂HPO₄ pH 7.2), который готовился каждый раз перед проведением эксперимента. Все растворы готовились на основе бидистиллированной воды.

Циклические вольтамперограммы (ЦВА-кривые) регистрировали в диапазоне от 0 до 1400 мВ при скорости линейной развертки потенциала 50 мВ × с⁻¹ при включении электрохимической ячейки по трехэлектродной схеме при использовании потенциостата “Экотест ВА” (Россия). Индикаторный золотой электрод представлял собой белый тефлоновый стержень длиной 36 мм с площадью торцевой рабочей поверхности 1.33 мм².

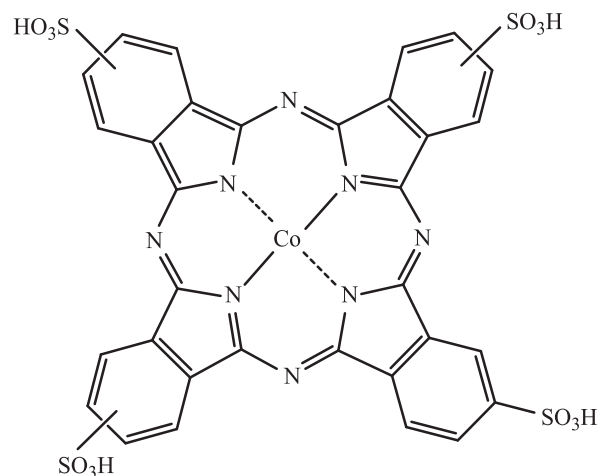


Рис. 2. Структурная формула CoTSPc.

Электродом сравнения служила система Ag/AgCl в 3.5 М KCl (здесь и далее — все потенциалы приведены относительно этого электрода сравнения). В качестве вспомогательного электрода использовали Pt-проволоку диаметром 1 мм и длиной 20 мм. Деаэрирование и перемешивание анализируемых растворов в ячейке на стадии электролитического накопления осуществляли пропусканием газообразного аргона (ГОСТ 10157–79) с содержанием кислорода <0.001%. Электрохимические измерения проводили в термостатируемой (25.0 ± 0.1 °C) ячейке в инертной атмосфере (аргон). При проведении экспериментов объем рабочего раствора был равен 20 мл, а концентрация субстрата (витамина В₆) составляла 1, 2 и 3 × 10⁻³ М, соответственно.

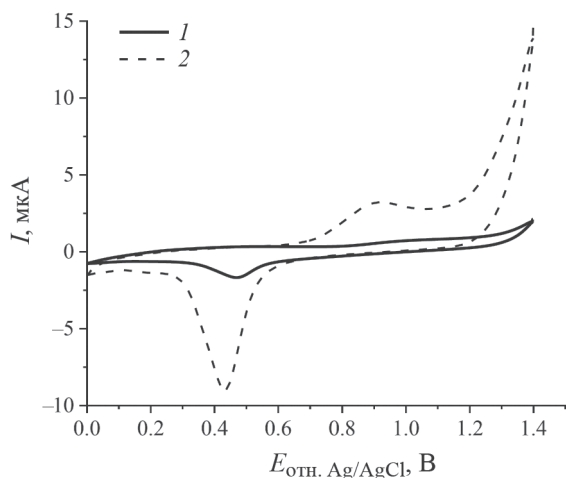


Рис. 3. ЦВА-кривые, записанные на: 1 – немодифицированном золотом электроде; 2 – модифицированном с помощью CoTSPc золотом электроде в среде фосфатного буфера (pH 7.2) в отсутствии витамина B₆. Скорость линейной развертки потенциала $50 \text{ мВ} \times \text{с}^{-1}$.

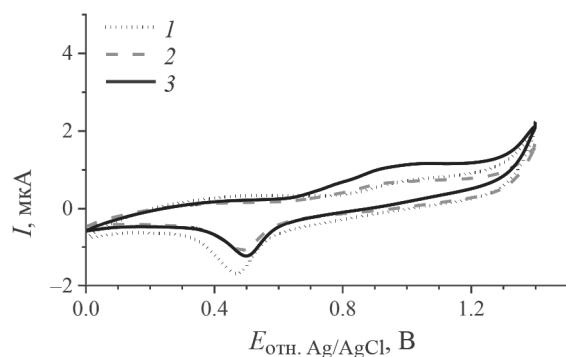


Рис. 4. ЦВА-кривые, записанные на немодифицированном золотом электроде в среде фосфатного буфера (pH 7.2), в присутствии витамина B₆: 1 – $1 \times 10^{-3} \text{ М}$; 2 – $2 \times 10^{-3} \text{ М}$; 3 – $3 \times 10^{-3} \text{ М}$. Скорость линейной развертки потенциала $50 \text{ мВ} \times \text{с}^{-1}$.

Способ обработки рабочей поверхности индикаторного электрода включал в себя несколько стадий. Сначала поверхность электрода подвергалась последовательной полировке на полировальной салфетке, покрытой порошком оксида алюминия (“Buehler”) с размером частиц 1, 0.3 и 0.05 мкм в течение 5, 10 и 20 мин соответственно. Для удаления прилипших частиц Al_2O_3 поверхность электрода тщательно промывали водой и очищали в ультразвуковой ванне в течение 5 мин. Далее фталоцианин металла наносился на электрод посредством сил адсорбции из насыщенного раствора металлокомплекса в серной кислоте, после чего электрод сушился до полного высыхания

в термостатируемом шкафу при температуре $100 \pm 2^\circ\text{C}$. Визуально и снятием емкостных кривых было установлено, что модификация рабочей поверхности электрода из сернокислого раствора металлофталоцианина прошла успешно, поскольку модификатор не переходил в раствор, а устойчиво закреплялся посредством сил адсорбции на поверхности рабочего электрода. ХМЭ показывал стабильные характеристики при воспроизводимости фоновых кривых и низкий фоновый ток.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 приведены усредненные циклические вольтамперные кривые немодифицированного золотого электрода, а также электрода, модифицированного CoTSPc, в фосфатном буферном растворе (pH 7.2) при скорости сканирования $50 \text{ мВ} \times \text{с}^{-1}$. Наличие хорошо выраженной волны окисления при +0.9 В можно объяснить окислением поверхности золота, а пик восстановления в области +0.45 В – восстановлением образующихся при этом оксидов золота и регенерацией исходной поверхности электрода [25].

Далее исследовали буферные растворы в присутствии витамина B₆ с различными концентрациями аналита при тех же экспериментальных условиях. Как видно из рис. 4, все ЦВА-кривые, записанные в растворах витамина различной концентрации на немодифицированном золотом электроде, мало отличаются от циклической вольтамперограммы, записанной на Au-электроде в отсутствии аналита (рис. 3, кривая 1), что свидетельствует о низкой чувствительности немодифицированного электрода к определяемому аналиту.

Совершенно иная картина предстает на химически модифицированном электроде. Так, на рис. 5 приведены ЦВА-кривые, записанные на модифицированном с помощью CoTSPc золотом электроде в среде фосфатного буфера (pH 7.2) в присутствии пиридоксина ($1, 2 \text{ и } 3 \times 10^{-3} \text{ М}$). Установлено, что с ростом концентрации витамина на анодной ветви наблюдается значительное увеличение волны его окисления в области +0.9 В (рис. 5) в отличие от немодифицированного электрода (рис. 4). Заметное увеличение аналитического сигнала дает возможность предположить, что электродный процесс сопровождается химической реакцией образования промежуточного комплекса между модификатором и витамином (предположительно, электрохимическая реакция протекает с отдачей двух ионов водорода и двух электронов, с образованием продукта реакции – пиридоксаля) [13].

Установлено, что наряду с обозначенными выше процессами, с ростом концентрации витамина в растворе происходит увеличение волны восстановления оксидов золота на поверхности электрода.

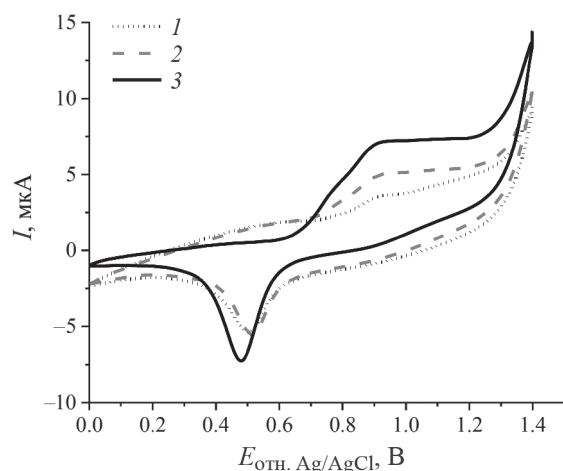


Рис. 5. ЦВА-кривые, записанные на золотом электроде, модифицированном с помощью CoTSPc, в среде фосфатного буфера (pH 7.2), в присутствии витамина В₆: 1 – 1×10^{-3} М; 2 – 2×10^{-3} М; 3 – 3×10^{-3} М. Скорость линейной развертки потенциала $50 \text{ мВ} \times \text{с}^{-1}$.

Можно предположить, что этому способствует протекающий процесс электроокисления золота с образованием AuO , Au_2O_3 , $\text{Au}(\text{OH})_3$ [25, 26].

Установлено, что токи окисления витамина значительно возрастают даже при малых концентрациях аналита: в рассматриваемых условиях аналитический сигнал линейно зависит от концентрации в диапазоне от 1×10^{-4} М до 5×10^{-3} М ($r = 0.998$). Это, в свою очередь, может найти применение при разработке сенсоров на биологически активные вещества данного класса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (проект МК-4839.2022.1.3). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stach K., Stach W., Augoff K. // *Nutrients*. 2021. V. 13. P. 3229. <https://doi.org/10.3390/nu13093229>
2. Da Silva V.R., Gregory J.F. // *Present Knowledge in Nutrition (Eleventh Edition)*. V. 1: Basic Nutrition and Metabolism. Academic Press, 2020. P. 225. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-66162-1.00013-5>
3. Combs G.F. (Jr.), McClung J.P. // *The Vitamins (Sixth Edition)*. Academic Press, 2022. P. 387. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90473-5.00003-3>
4. World Health Organization et al. Vitamin and mineral requirements in human nutrition: report of a joint FAO/WHO expert consultation, Bangkok, Thailand, 21–30 September 1998. // *World Health Organization*, 2004. ISBN92 4 154612 3
5. Hellmann H., Mooney S. // *Molecules*. 2010. V. 15. № 1. P. 442. <https://doi.org/10.3390/molecules15010442>
6. Kall M.A. // *Food Chemistry*. 2003. V. 82. № 2. P. 315. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00568-X](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00568-X)
7. Bartzatt R., Gajmer P. // *J. Sci. Res. Rep.* 2016. V. 12. № 3. P. 1. <https://doi.org/10.9734/JSRR/2016/28991>
8. Midttuna Ø., Hustad S., Solheim E., Schneede J. // *Clinical Chemistry*. 2005. V. 51. № 7. P. 1206. <https://doi.org/10.1373/clinchem.2005.051169>
9. Раменская Г.А., Шохин И.Е., Комаров Т.Н. и др. Определение пиридоксина в плазме крови человека методом ВЭЖХ с УФ-детектированием // <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-5929RURU.pdf>
10. Huang L., Tian S., Zhao W., Liu K., Guo J. // *Talanta*. 2021. V. 222. P. 121645. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121645>
11. Антал И.П., Базель Я.Р., Кормош Ж.А. // *Журн. аналитич. химии*. 2013. Т. 68. № 7. С. 628. <https://doi.org/10.7868/S0044450213070037>
12. Аронбаев С.Д., Нармаева Г.З., Абдуллаева Н.У., Аронбаев Д.М. // *Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн.* 2017. № 11(41).
13. Боев А.С., Короткова Е.И., Бакибаев А.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2008. Т. 51. № 5. С. 21.
14. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии, медицине. М.: Лаборатория знаний, 2020.
15. Басова Т.В., Белых Д.В., Ващури А.С., и др. // *Журн. структур. химии*. 2023. Т. 64. № 5. С. https://doi.org/110058.10.26902/JSC_id110058
16. Ващури А.С., Бобров А.В., Ботнарь А.А., и др. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. № 7. С. 76. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236607.6840j>
17. Kovanova M.A., Derbeneva P.D., Postnov A.S., et al. // *Macroheterocycles*. 2022. V. 15. № 1. P. 34. <https://doi.org/10.6060/mhc224233k>
18. Кованова М.А., Тухомирова Т.В., Саханов И.Ф., и др. // *Электрохимия*. 2023. Т. 59. № 9. С. 495. <https://doi.org/10.31857/S0424857023090074>
19. Cruz-Navarro J.A., Hernández-García F., Mendoza-Huizar L.H., et al. // *Solids*. 2021. V. 2. P. 212. <https://doi.org/10.3390/solids2020014>
20. Demir E., Silah H., Uslu B. // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2022. V. 52. № 2. P. 425. <https://doi.org/10.1080/10408347.2020.1806702>

21. *Singh D.K., Ganesan V., Yadav D.K., Yadav M.* // *Langmuir*. 2020. V. 36. № 41. P. 12202.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c01822>
22. *Vashurin A., Kuzmin I., Titov V., et al.* // *Macroheterocycles*. 2015. V. 8. № 4. P. 351.
<https://doi.org/10.6060/mhc150248v>
23. *Vashurin A., Kuzmin I., Razumov M., et al* // *Ibid.* 2018. V. 11. № 1. P. 11.
<https://doi.org/10.6060/mhc180168v>
24. *Вашиурин А.С., Бадаукайте Р.А., Футерман Н.А., и др.* // *Нефтехимия*. 2013. Т. 53. № 3. С. 221.
<https://doi.org/10.7868/S0028242113030131>
25. *Peeters K., De Wael K., Bogaert D., Adriaens A.* // *Sens. Actuators B Chem.* 2008. V. 128. N2. P. 494.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.07.039>
26. *Burke L.D., McRann M.* // *J. Electroanal. Chem.* 1981. V. 125. P. 387.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(81\)80356-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(81)80356-7)

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

УДК 621.311.61+546.47+546.137–32+546.819–31

ПРИМЕНЕНИЕ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ В КАЧЕСТВЕ АНОДНОГО МАТЕРИАЛА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ С ХЛОРНОЙ КИСЛОТОЙ И ДИОКСИДОМ СВИНЦА ДЛЯ БЫСТРОАКТИВИРУЮЩИХСЯ РЕЗЕРВНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

© 2024 г. П. А. Щеглов^а, Д. А. Самсонов^{а, *}, А. Б. Павленков^а, Ю. М. Сидоров^а,
Т. Л. Кулова^{б, **}, А. М. Скундин^б

^аАкционерное общество “Научно-производственное объединение “Прибор” имени С. С. Голембиовского”,
117587, Москва, Россия

^бИнститут физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Россия

*e-mail: d@samsonov-work.ru

**e-mail: tkulova@mail.ru

Поступила в редакцию 22. 09. 2023 г.

После доработки 22. 09. 2023 г.

Принята к публикации 06. 10. 2023 г.

Изучены особенности разряда электрохимической системы цинк–хлорная кислота–диоксид свинца в температурном диапазоне от -50 до $+50^{\circ}\text{C}$. Установлено, что цинковые покрытия, в том числе подвергнутые хроматной пассивации, могут быть использованы в качестве анодных материалов быстроактивируемых резервных химических источников тока. Испытаниями опытных партий подтверждено соответствие источников тока требованию по показателю времени активации (не более 50 мс). Источники тока исследованной системы характеризуются повышенным напряжением разряда (максимальное напряжение одного элемента 2.12–2.44 В) по сравнению с системой свинец–хлорная кислота–диоксид свинца (1.50–1.86 В). Выявлены недостатки системы цинк–хлорная кислота–диоксид свинца, заключающиеся в нестабильности разрядных характеристик и возможности возникновения явления переполюсовки элементов батареи вследствие протекания побочных реакций, что может оказать существенно негативное влияние на надежность резервных источников тока.

Ключевые слова: цинк, гальванические покрытия, хроматирование, хлорная кислота, диоксид свинца, разрядные характеристики, резервный источник тока, время активации.

DOI: 10.31857/S0044453724070172, **EDN:** PUCPOA

ВВЕДЕНИЕ

Для электропитания устройств аварийно-сигнальной, спасательной и военной техники требуется разработка надежных малогабаритных источников электропитания, в качестве которых часто применяются резервные первичные химические источники тока. Разработанная и показавшая свою функциональную эффективность конструктивная схема химических источников тока состоит из ампулы, высвобождающей электролит при ее разрушении, и блока пластинчатых электродов кольцевидной формы, образующих батарею последовательно соединенных гальванических элементов после заполнения электролитом межэлектродных промежутков [1]. Популярной электрохимической

системой подобных источников тока является система свинец–хлорная кислота–диоксид свинца.

Одной из важных характеристик резервных источников тока является быстрота их активации. В частности, для надежного функционирования устройств специальной техники и обеспечения их быстрого действия требуется, чтобы значение времени активации источников тока не превышало 50 мс. Кроме того, необходимым условием применимости специальной техники в холодном и умеренном макроклиматических районах Земли [2, 3] является сохранение функциональных характеристик источников тока при пониженных температурах (до -50°C). Проведенные АО “НПО “Прибор” имени С. С. Голембиовского” в 2019–2020 годах исследования показали, что функциональные

характеристики источников тока, основанных на электрохимической системе свинец—хлорная кислота—диоксид свинца, существенно снижаются в области низких температур (от -40 до -50°C) при недопустимом увеличении времени активации. Один из путей дальнейшего развития разработки источников тока заключается в исследовании физико-химических процессов при генерировании электроэнергии и совершенствовании электрохимической системы свинец—хлорная кислота—диоксид свинца; этому пути посвящены предыдущие работы авторов [4, 5]. Другой путь разработки состоит в применении альтернативных электрохимических систем, в качестве одной из которых выбрана родственная система цинк—хлорная кислота—диоксид свинца. Именно такая система и является объектом исследования настоящей работы.

Подробные исследования электрохимической системы цинк—хлорная кислота—диоксид свинца были выполнены недавно в Саратовском государственном техническом университете [6–9]. В этих работах были выявлены преимущества данной системы, заключающиеся, прежде всего, в повышении напряжения разряда ($1.4\text{--}2.3$ В на один элемент) по сравнению с системой свинец—хлорная кислота—диоксид свинца ($1.2\text{--}1.8$ В). В качестве недостатков системы с использованием цинка выявлено менее продолжительное время работы вследствие образования губчатого осадка свинца на цинковом электроде.

Поскольку нижняя граница температурного интервала исследований в упомянутых работах [6–9] составила -30°C , применимость системы цинк—хлорная кислота—диоксид свинца для создания источников тока, функционирующих при пониженных температурах вплоть до -50°C , осталась неопределенной, что явилось предпосылкой к постановке задач исследования в настоящей работе.

Другая предпосылка основана на предположении о возможности сокращения времени активации источников тока за счет применения анодных материалов с более отрицательным потенциалом, чем потенциал свинца. Повышение напряжения разряда резервного источника тока за счет применения цинка может способствовать уменьшению времени, требующегося для достижения минимально допустимого напряжения разряда 9.5 В.

Цель выполненного исследования состояла в выявлении возможности применения цинковых покрытий в качестве анодного материала в составе электрохимической системы с хлорной кислотой и катодом на основе диоксида свинца для изготовления резервных ампульных химических источников тока, обладающих малым временем активации и функционирующих в широком интервале температур от -50 до $+50^{\circ}\text{C}$. Была оценена применимость стандартной технологии нанесения

цинковых покрытий и их защиты от коррозии методом хромотного пассивирования для обеспечения сохранности при длительном хранении, исследованы разрядные характеристики системы цинк—хлорная кислота—диоксид свинца с применением полученных цинковых покрытий, а также определены функциональные характеристики резервных источников тока системы цинк—хлорная кислота—диоксид свинца, в том числе времена активации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электроды для резервного химического источника тока изготавливали нанесением гальванических покрытий на стальную ленту марок 08, 08кп или 08пс ГОСТ 503–81. Покрытия наносили на производственной линии, состоящей из гальванических ванн с рабочим объемом $200\text{--}250$ литров и выпрямительных агрегатов Пульсар Про 240/12 (ООО “Навиком, Россия). Цинк наносили катодным осаждением из щелочного цинкатного электролита с блескообразующими добавками, толщина покрытия составила $20\text{--}30$ мкм. После нанесения цинкового покрытия выполняли операцию осветления в разбавленном кислотном растворе, после чего следовала операция радужного хромирования в растворе на основе хромовой кислоты. Изготовлены электроды со следующими вариантами цинковых покрытий: 1) без хромирования; 2) с хромированием при времени экспозиции в хроматной ванне $1\text{--}2$ с; 3) с хромированием при времени экспозиции в хроматной ванне $5\text{--}8$ с. Свинец наносили катодным осаждением из кислотного электролита по известной технологии, толщина покрытия составила $25\text{--}30$ мкм. Диоксид свинца наносили анодным осаждением из раствора на основе нитрата свинца на подложку, которую предварительно подвергали анодному оксидированию, толщина покрытия составляла $40\text{--}60$ мкм. Технология нанесения покрытий более подробно описана в [4, 10].

Толщину покрытий контролировали по разности между толщиной подложки с покрытиями и толщиной подложки с помощью индикатора 1 МИГ ГОСТ 9696–82 или ИЧ-02 кл. 0 ГОСТ 577–68 со стойкой С-11-28-125×125 или С-1У-8-160×100 ГОСТ 10197–70. Прочность сцепления цинкового покрытия с основой определяли методом нанесения сетки царапин по ГОСТ 9.302–88. Все полученные варианты покрытия обладали хорошей прочностью сцепления с основой.

Морфология поверхности покрытий определяли методом оптической микроскопии с применением фотомикроскопа отраженного света Neophot 21 (Carl Zeiss, Jena), оснащенного цифровым фотоаппаратом. Оптическое увеличение составляло $\times 1000$. К отдельным фрагментам применено увеличение $\times 4000$ (оптическое $\times 1000$ и цифровое $\times 4$).

Функционирование при разряде электродов с различными вариантами покрытий исследовано методом хронопотенциометрии в гальваностатическом режиме. Использовали двухэлектродную ячейку, в которой анодом являлся электрод с покрытием цинка или свинца, а катодом — электрод с покрытием диоксида свинца. Исследования выполнены при следующих условиях и параметрах: плотность тока 25 мА/см^2 ; рабочая площадь поверхности электродов 1 см^2 ; межэлектродное расстояние 0.5 мм ; электролит — водный раствор хлорной кислоты марки чда ТУ 6-09-2878-84 с концентрацией 40%. Разряд проводили на границах температурного диапазона эксплуатации — при температурах $+50$ и -50°C , а также при $+25^\circ\text{C}$ до конечного напряжения 1.2 В . Измерения выполнены с помощью потенциостата-гальваностата Р-40Х (Electrochemical Instruments, Россия). Для термостатирования ячейки применена камера тепла-холода КТХ 74-65/165 (ОАО «Смоленское СКТБ СПУ», Россия). Термостатированный электролит заливали в ячейку за несколько секунд до начала измерений.

Пластины с исследованными покрытиями применены для изготовления опытных образцов миниатюрных резервных источников тока, состоящих из восьми последовательно соединенных электрохимических элементов и имеющих следующие габаритные размеры: диаметр 15 мм , высота 17.8 мм (рис. 1). Разрядные кривые источников тока регистрировали с помощью испытательного стенда в условиях вращения с частотой $(2-3) \times 10^4 \text{ мин}^{-1}$. Сопротивление цепи нагрузки составляло 1 кОм . Более подробно методика эксперимента описана в работе [4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выбранная технология нанесения цинковых покрытий электродов обеспечивает изготовление качественных, однородных и сплошных покрытий без отслоений от основы. Оптическая микроскопия позволяет проследить трансформацию морфологии поверхности при хромировании цинкового покрытия (рис. 2).

На поверхности цинкового покрытия без хромирования заметно наличие продуктов так называемой белой коррозии цинка, в соответствии с литературными данными [11] состоящих из оксида, гидроксида, гидрокарбоната и карбоната цинка. Хромирование при относительно малом времени экспозиции приводит к образованию сплошной пленки. При относительно большом времени экспозиции поверхностная пленка приобретает более плотную регулярную микроструктуру, построенную из периодически повторяющихся схожих структурных фрагментов. В соответствии с литературными данными [12, 13] поверхностные

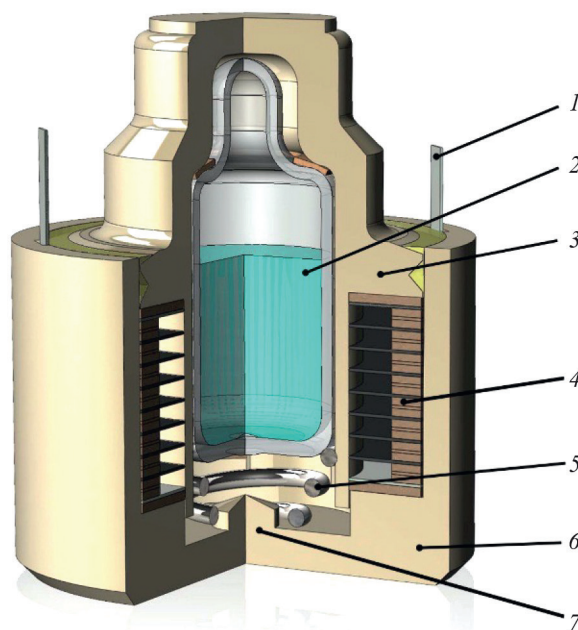


Рис. 1. Малогабаритный резервный источник тока (в аксонометрической проекции): 1 — токовыводы; 2 — ампула, заполненная электролитом; 3 — колпачок; 4 — блок электродов; 5 — пружина; 6 — кожух; 7 — боек.

пленки субмикронной или микронной толщины на хромированном цинке состоят из хромата цинка, гидроксохромата цинка, гидроксида цинка, гидроксида хрома (III).

Хромирование — известный промышленный метод, позволяющий существенно увеличить коррозионную стойкость цинковых покрытий при длительном хранении [12, 13]. Для выявления его применимости по отношению к технологии изготовления электродов источников тока исследованы разрядные характеристики системы цинк—хлорная кислота—диоксид свинца с различными вариантами покрытий (рис. 3). Для сравнения на данном рисунке представлены типичные разрядные кривые системы свинец—хлорная кислота—диоксид свинца.

Из представленных данных видно, что все три варианта цинковых покрытий работоспособны в интервале температур от -50 до $+50^\circ\text{C}$. Применение цинка в качестве анодного материала позволяет повысить напряжение разряда в начальный период на $\sim 0.4-0.6 \text{ В}$, при этом напряжение разряда превышает 2 В . В отличие от системы свинец—хлорная кислота—диоксид свинца, для которой характерны более плавные кривые разряда, разрядные характеристики системы цинк—хлорная кислота—диоксид свинца демонстрируют повышенную

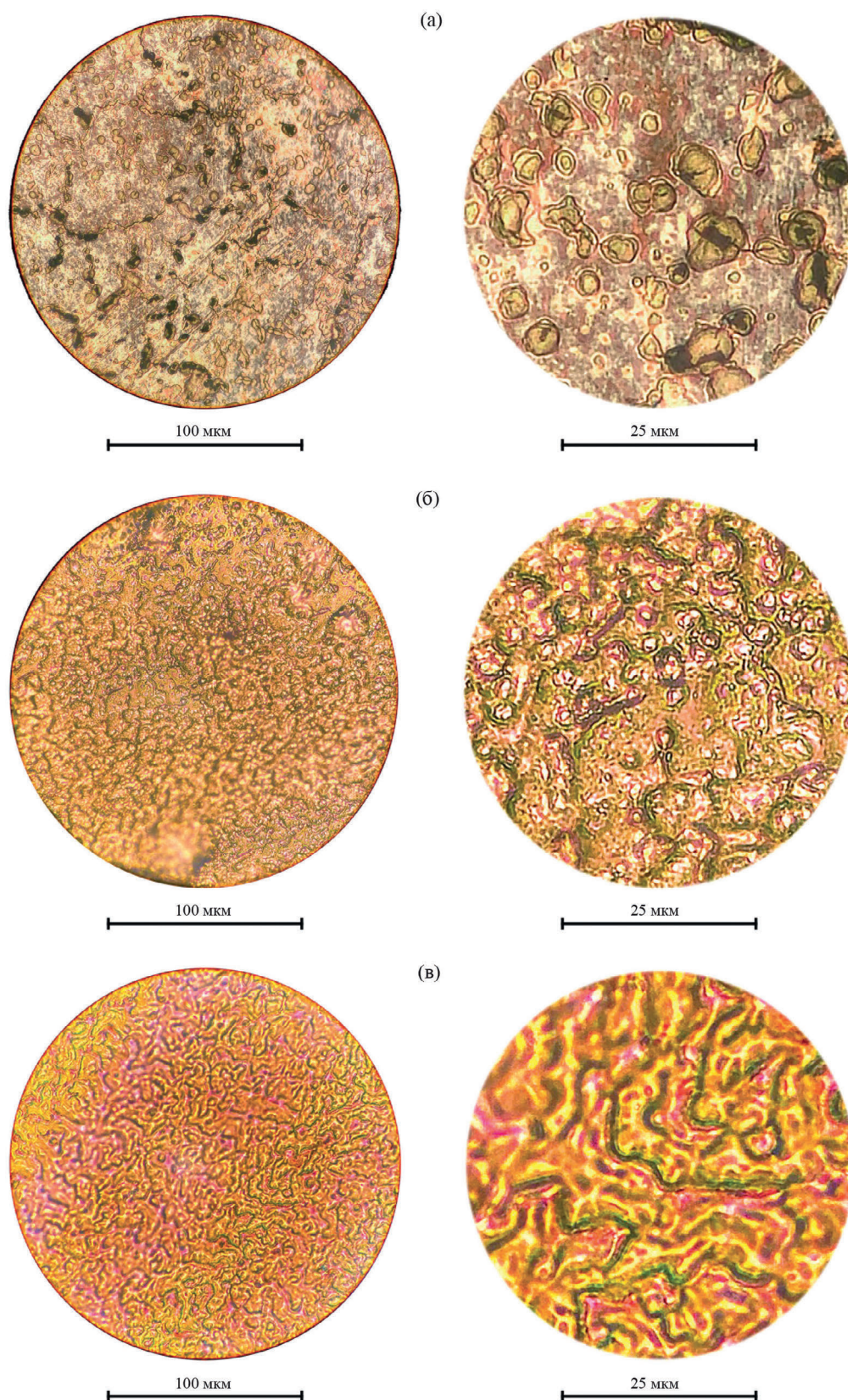
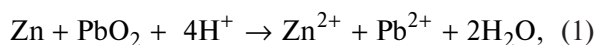


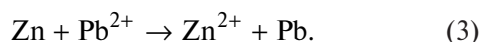
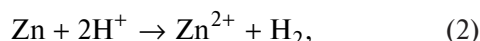
Рис. 2. Микрофотографии поверхности вариантов цинковых покрытий: а – без хромирования; б – с хромированием при времени экспозиции 1–2 с; в – с хромированием при времени экспозиции 5–8 с.

нестабильность, выражающуюся в резких колебаниях, повышенному шуму напряжения разряда и ступенчатой форме разрядных кривых.

Указанная нестабильность может быть объяснена протеканием при разряде рассматриваемой электрохимической системы наряду с токообразующей реакцией



побочных процессов:



В результате в процессе разряда потенциал анода определяется компромиссным потенциалом совокупности всех протекающих процессов, теряет стабильность и сдвигается в сторону меньших по абсолютной величине значений.

Основные разрядные характеристики исследованной системы цинк—хлорная кислота—диоксид свинца приведены в таблице 1. Достиженные значения доли от теоретической емкости анода (39–61%) меньше, чем приведенные в работе [6] (81%), что можно объяснить различиями в условиях испытаний, в том числе значением межэлектродного расстояния. В нашей работе применено меньшее межэлектродное расстояние (0.5 мм по сравнению с 1 мм) из диапазона значений, часто применяемых в конструкциях миниатюрных резервных источников тока (0.2–0.8 мм). Исходя из наличия побочных реакций при функционировании системы цинк—хлорная кислота—диоксид свинца, можно утверждать, что уменьшение межэлектродного расстояния неблагоприятно сказывается как на удельной емкости, так и на других разрядных характеристиках. Так, протекание реакции выделения водорода на цинковом аноде в условиях малого межэлектродного расстояния, препятствующего эвакуации пузырьков газа, приводит к повышенному газонаполнению электролита в межэлектродном промежутке, что влечет за собой уменьшение и колебания значений напряжения разряда. Протекание реакции осаждения свинца в условиях малого межэлектродного расстояния повышает возможность образования короткого замыкания между электродами, что вызывает резкое уменьшение напряжения или прекращение выдачи электроэнергии в цепь нагрузки.

Нестабильность разрядных характеристик повышает опасность возникновения явления переплюсовки элемента (в соответствии с принятой терминологией [14]), при которой элемент, находящийся в батарее последовательно соединенных элементов, теряет устойчивость режима генерации электроэнергии и переходит в режим потребления,

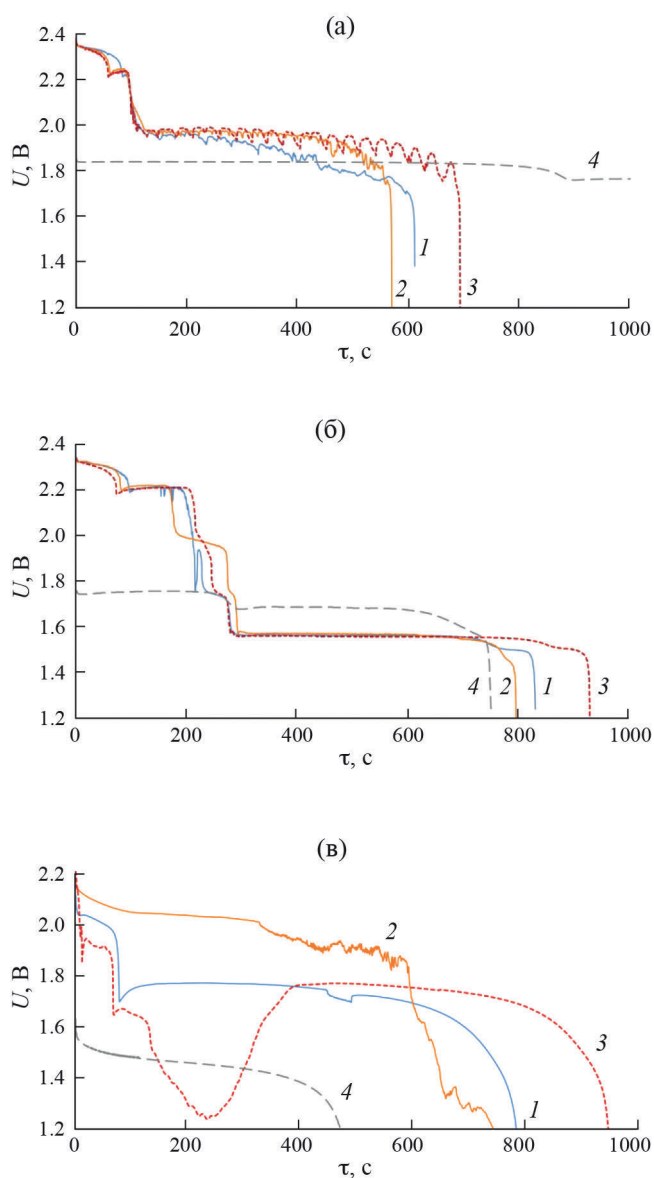


Рис. 3. Кривые разряда системы цинк—хлорная кислота—диоксид свинца с различными вариантами анодных покрытий (1, 2, 3) в сравнении с системой свинец—хлорная кислота—диоксид свинца (4). Варианты анодных покрытий: 1 — без хромирования, 2 — с хромированием при времени экспозиции 1–2 с, 3 — с хромированием при времени экспозиции 5–8 с. Температура испытаний: а — +50°С; б — +25°С; в — минус 50°С. Обозначения: U — напряжение, τ — время.

что вызывает резкое снижение показателей качества генерируемой батареей электроэнергии и сильный разогрев батареи в области переплюсованного элемента. При этом переплюсованный элемент может расходовать потребляемую электроэнергию на заряд, на электролиз воды или на разогрев как короткозамкнутый участок цепи. Явление

Таблица 1. Разрядные характеристики системы цинк–хлорная кислота–диоксид свинца

Вариант покрытия анода	$T, ^\circ\text{C}$	$U_0, \text{В}$	$\tau_{2V}, \text{с}$	$\tau_d, \text{с}$	$C, \text{мА мин/см}^2$	$\alpha, \%$
Без хромирования	+50	2.39	110	611	255	39
	+25	2.34	210	831	346	54
	–50	2.12	57	785	327	51
С хромированием при времени экспозиции 1–2 с	+50	2.38	122	569	237	37
	+25	2.33	190	796	332	51
	–50	2.18	330	744	310	48
С хромированием при времени экспозиции 5–8 с	+50	2.38	108	693	289	45
	+25	2.34	222	930	388	60
	–50	2.21	8	949	395	61

Обозначения: T – температура, U_0 – начальное напряжение разряда, τ_{2V} – продолжительность разряда с напряжением не менее 2.00 В, τ_d – продолжительность разряда, C – удельная емкость, α – доля от теоретической емкости (по анодному материалу).

переплюсовки, как и повышенная нестабильность напряжения разряда, отрицательным образом сказываются на надежности функционирования источников тока, что вынуждает использовать конструкции с большими межэлектродными зазорами, чем для элементов системы свинец–хлорная кислота–диоксид свинца.

Результаты стендовых испытаний опытных партий источников тока (рис. 4) подтверждают применимость цинковых покрытий (в том числе подвергнутых хромотному пассивированию) в составе электрохимической системы цинк–хлорная кислота–диоксид свинца для быстроактивируемых миниатюрных резервных источников тока.

В условиях стендовых испытаний время активации источников тока в интервале температур от –50 до +50°С составило 3–21 мс; максимальное напряжение в процессе разряда 18.0–19.5 В; продолжительность работы 8–20 с при разряде с напряжением не менее 9.5 В. Важно отметить, что даже при температуре –50°С время активации (время до достижения напряжения 9.5 В) не превышает 15 мс, что удовлетворяет предъявляемым техническим требованиям. Положительные характеристики данной электрохимической системы состоят, прежде всего, в обеспечении малого времени активации во всем диапазоне температур функционирования. Недостатки системы цинк–хлорная кислота–диоксид свинца состоят в меньшей стабильности напряжения, а также значительно меньшей продолжительности работы источников тока по сравнению с системой свинец–хлорная кислота–диоксид свинца (продолжительность работы источников тока второй из названных систем по данным стендовых испытаний достигает более 90 с). Значительно меньшая продолжительность работы источников тока при стендовых испытаниях в условиях вращения с частотой $(2-3) \times 10^4$ об/мин по

сравнению с результатами хронопотенциометрических испытаний элементов может быть объяснена ускоренным возникновением короткого замыкания между электродами при вращении источника тока с высокой частотой за счет уплотнения дисперсного осадка металлического свинца под действием центробежных сил.

Указанные недостатки не препятствуют практическому использованию системы цинк–хлорная кислота–диоксид свинца, однако требуют введения в цепь нагрузки дополнительных устройств стабилизации, преобразования или накопления электроэнергии в случае, если источник тока используется для питания чувствительных микросхем. По максимальному напряжению и продолжительности разряда испытанные источники тока приближаются по характеристикам к пиротехническим источникам тока; отличие заключается в значительно меньших достигнутых значениях времени активации резервных источников тока исследованной нами системы [15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Прямыми экспериментами показано, что в качестве анодных материалов в системе с хлорной кислотой и диоксидом свинца в миниатюрных резервных химических источниках тока могут быть использованы электрохимически осажденные покрытия цинка. Наличие поверхностных пассивационных хромотных пленок на поверхности цинка не препятствует достижению малого времени активации источников тока (менее 50 мс) в диапазоне температур эксплуатации от –50 до +50°С.

Установлено, что электрохимическая система цинк–хлорная кислота–диоксид свинца обеспечивает повышенное напряжение разряда источников тока (14.2–19.5 В) в батарее из восьми элементов.

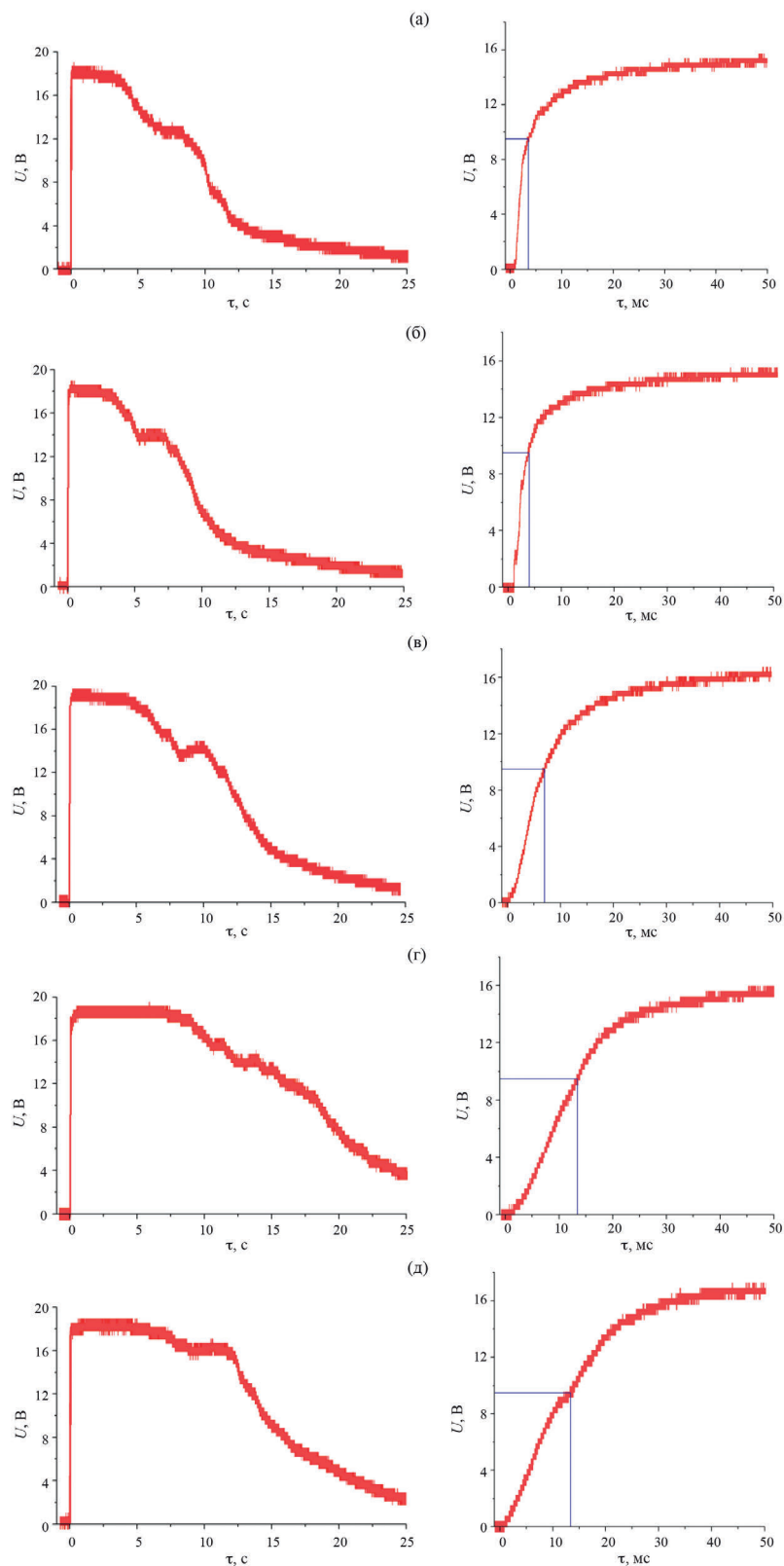


Рис. 4. Кривые разряда опытных образцов источников тока системы цинк–хлорная кислота–диоксид свинца с различными вариантами анодных покрытий (слева приведены полные кривые разряда; справа – начальные фрагменты кривых разряда): а, б, в – без хромирования; г – с хромированием при времени экспозиции 1–2 с; д – с хромированием при времени экспозиции 5–8 с. Температура испытаний: +50 (а), +20 (б), –50 °С (в, г, д).

Недостатки электрохимической системы цинк—хлорная кислота—диоксид свинца состоят в нестабильности характеристик разряда и возникновения явления переплюсовки элементов в батарее, что может привести к снижению надежности функционирования химических источников тока. Для источников тока с повышенной надежностью не рекомендуется использовать исследованную электрохимическую систему.

Авторы выражают благодарность ведущим инженерам-химикам С. Г. Кокоревой и С. Н. Кричевцовой за выполнение контроля технологического процесса нанесения гальванических покрытий.

Авторы декларируют отсутствие конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голембиовский В.С., Есеев Р.У., Колпашников Ю.В., и др. Энергосодержащий источник тока. Патент 2487313 (Россия), приоритет 03.02.2012. [Golembiovskii V.S., Esiev R.U., Kolpashchikov Yu.V., et al. Energy-containing source of current. Patent 2487313 (Russia), priority 03.02.2012]
2. ГОСТ 25870—83. Макроклиматические районы земного шара с холодным и умеренным климатом. Районирование и статистические параметры климатических факторов для технических целей: государственный стандарт СССР: издание официальное. — М.: Гос. комитет СССР по стандартам, 1983. [GOST 25870—83. Macroclimatic regions of the world with cold and temperate climate. Regionalizing and statistical parameters of climatic factors for technical purposes: state standard of the USSR: official publication (in Russian). Moscow, 1983]
3. ГОСТ 16350—80. Климат СССР. Районирование и статистические параметры климатических факторов для технических целей: государственный стандарт СССР: издание официальное. — М.: Гос. комитет СССР по стандартам, 1981. [GOST 16350—80. Climate of the USSR. Regionalizing and statistical parameters of climatic factors for technical purposes: state standard of the USSR: official publication (in Russian). Moscow, 1981].
4. Щеглов П.А., Самсонов Д.А., Павленков А.Б., и др. // Электрохимия. 2023. Т. 59, № 12. Принято в печать. <https://doi.org/10.31857/S0424857023120125>
5. Щеглов П.А., Самсонов Д.А., Павленков А.Б., и др. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 12. Принято в печать. <https://doi.org/10.31857/S0044453723120269>
6. Горбачев Н.В., Горбачева Е.Ю., Соловьева Н.Д., Краснов В.В. // Электрохимическая энергетика. 2011. 11. № 3. С. 154. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2011-11-3-154-157> [Gorbachev N.V., Gorbacheva E. Yu., Solov'eva N.D., Krasnov V.V. // Elektrokhimicheskaya Energetika (in Russian). 2011. V. 11. P. 154.].
7. Горбачев Н.В., Соловьева Н.Д. // Вестн. Саратовского государственного технического университета. 2011. № 2(53). Вып. 1. С. 76.
8. Горбачев Н.В. Технология формирования анодных слоев электродов резервных источников тока с хлорной кислотой. Дис. ... канд. техн. наук. Саратов: ФГБОУ ВО “Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.”. 2011. 127 с.
9. Шпекина В.И. Разработка технологии электроосаждения диоксида свинца на различные подложки в ультразвуковом поле. Дис. канд. техн. наук. Саратов: ФГБОУ ВО “Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.”, 2016. 136 с. [Shpekina, V.I., Development of technology of electrodeposition of lead dioxide onto various substrates in ultrasonic field. Dissertation. Saratov: The Saratov State Technical University (in Russian). 2016, 136 p.]
10. ГОСТ 9.305—84. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий: межгосударственный стандарт: издание официальное. Москва: ИПК Издательство стандартов, 2003 [GOST 9.305—84. Unified system of corrosion and ageing protection. Metal and non-metal inorganic coatings. Technological process operations for coating production: interstate standard: official publication (in Russian). Moscow, 2003]
11. Коррозия: Справочник. /Под ред. Л.Л. Шрайера М.: Металлургия, 1981. 632 с. [Corrosion. Edited by Shreir L.L. Moscow: Metallurgiya Publ., 1981. 632 p. (In Russian, transl. from Engl.).]
12. Ильин В.А. Цинкование, кадмирование, оловянирование и свинцевание. Л.: Машиностроение, 1983. 87 с. [Il'in V.A. Electroplating of zinc, cadmium, tin and lead coatings. Leningrad: Mashinostroyeniye Publ., 1983. 87 p. (in Russian)].
13. Лобанов М.Л., Кардонина Н.И., Россина Н.Г., Юровских А.С. Защитные покрытия: учебное пособие. Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2014. 200 с. [Lobanov M.L., Kardonina N.I., Rossina N.G., Yurovskikh A.S. Protective coatings. Ekaterinburg: Ural University Publ., 2014. 200 p. (In Russian)].
14. ГОСТ Р 58593—2019. Источники тока химические. Термины и определения: Национальный стандарт Российской Федерации: издание официальное. Москва: Стандартинформ, 2019. [GOST R58593—2019. Primary and secondary cells and batteries. Vocabulary: national standard of the Russian Federation: official publication (in Russian). Moscow, 2019.]
15. Просянюк В.В., Суворов И.С., Гильберт С.В. // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. 2022. № 1. С. 10.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

УДК 544.65

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ВОДОРОДНОЙ РЕАКЦИИ ПИРОЛИЗОМ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦИАНИДА ЖЕЛЕЗА В ПОЛИПИРРОЛЬНЫХ И ПОЛИАНИЛИНОВЫХ МАТРИЦАХ

© 2024 г. А. В. Сюгаев^{а, *}, К. А. Язовских^а, М. А. Еремина^а, В. Л. Воробьев^а, А. А. Шаков^а,
А. Н. Маратканова^а

^аУдмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН Ижевск, Россия

*e-mail: syual@udman.ru

Поступила в редакцию 27.08.2023 г.

После доработки 11.12.2023 г.

Принята к публикации 12.12.2023 г.

В работе исследована возможность получения электрокатализаторов для реакции выделения водорода путем пиролиза полученных химическим способом композитов на основе проводящих полимеров (полианилин, полипиррол) с включениями ферроцианидных фаз. Продукты пиролиза ферроцианида железа зависят от вида полимера в исходном композите. Использование полианилина приводит к образованию ультрадисперсных сферических частиц Fe_3N . В случае полипиррола формируются частицы Fe_3C как сферической, так и цилиндрической формы. Частицы находятся в углеродных матрицах, отличающихся значительным количеством дефектов, что связано с допированием атомами азота. Полученный с использованием полипиррола композит с включениями Fe_3C обладает повышенной электрокаталитической активностью в кислом электролите и достигает плотности тока выделения водорода 10 мА/см^2 при перенапряжении – 230 мВ.

Ключевые слова: композиты, полимеры, ферроцианид железа, пиролиз, электрокатализаторы, реакция выделения водорода

DOI: 10.31857/S0044453724070189, **EDN:** PTXVAF

ВВЕДЕНИЕ

Переход к низкоуглеродной экономике требует развития высокоэффективных систем и устройств накопления и преобразования энергии. Электрокаталитические процессы, такие как реакция восстановления кислорода, реакция выделения кислорода и реакция выделения водорода (РВВ) являются основными, например, в регенерируемых топливных элементах, перезаряжаемых металл-воздушных батареях, водных электролизерах и т.п. [1–4]. Высокой активностью в указанных реакциях обладают металлы и соединения металлов платиновой группы. Однако их высокая стоимость и дефицитность стимулируют разработку альтернативных катализаторов на основе более доступных металлов и их соединений, таких как оксиды, нитриды, карбиды, сульфиды [5–8].

Наиболее перспективны композиты из соответствующих каталитически активных частиц в углеродных матрицах, которые могут быть получены пиролизом различных композитов и метал-органических каркасных структур [9–11]. Перспективность использования в качестве прекурсоров

углеродной матрицы проводящих полимеров, таких как полианилин и полипиррол, связана с легкостью управления их морфологией [12, 13] в зависимости от условий синтеза. Для этих полимеров также характерно высокое содержание азота, что способствует формированию N-допированных углеродных матриц, наиболее перспективных для создания композитов с высокой электрокаталитической активностью [14]. Для проводящих полимеров также существует возможность допирования комплексными ионами переходных металлов, что позволяет синтезировать материалы с равномерно распределенными в матрице каталитически активными частицами [15–17]. Доступным прекурсором для создания каталитически активных частиц является ферроцианид железа и его аналоги с ионами других переходных металлов (Co, Mn, Cu и т.д.). Они легко синтезируются в форме дисперсных кристаллов и в зависимости от условий пиролиза могут дать разнообразные каталитически активные частицы (металлы, карбиды, нитриды, оксиды) [18–21].

В работе показана возможность получения электрокатализаторов путем пиролиза композитов,

состоящих из матриц проводящих полимеров (полианилин, полипиррол) с включениями ферроцианида железа. Структуру прекурсоров и электрокатализаторов изучали методами рентгеновской дифракции, спектроскопией комбинационного рассеяния света, ИК-спектроскопией, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией и электронной микроскопией. Активность полученных электрокатализаторов в реакции выделения водорода исследовали в кислых и щелочных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полианилин и полипиррол получали традиционным методом окислительной полимеризации водных растворов анилина $C_6H_5NH_2$ и пиррола C_4H_5N при температуре около $0^\circ C$ [21]. В первом случае брали 0.1 моль анилина в 100 мл 1 М HCl и постепенно при перемешивании добавляли 0.125 моль пероксодисульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$. Синтез проводили в течение 4 часов. В случае пиррола использовали более мягкий окислитель – гексацианоферрат(III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ [22]. После синтеза осадки полимеров отфильтровывали, промывали 1 М водным раствором HCl и сушили на воздухе. Для приготовления композитов полимеров с ферроцианидом железа брали по 300 мг полученных полимерных порошков. Их погружали в 90 мл водного раствора, содержащего по 10 ммоль безводного хлорида железа(III) $FeCl_3$ и гексацианоферрата(III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$, который дополнительно подкисляли 10 мл 0.01 М HCl . После этого проводили ультразвуковую обработку смеси в течение 15 мин и оставляли ее на 20 ч при комнатной температуре. Формирующийся в растворе гексацианоферрат(III) железа(III) $Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]$ является сильным окислителем, который при взаимодействии с частицами полимеров восстанавливается до нерастворимого в воде гексацианоферрата(II) железа(III) $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. После проведения реакции порошки отфильтровывали, тщательно промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Таким образом получали исходные композиты полианилин-ферроцианид железа, который в дальнейшем будет обозначаться, как PANI/PB (Polyaniline-Prussian Blue), и полипиррол-ферроцианид железа, PPy/PB (Polypyrrole-Prussian Blue). Пиролиз исходных композитов проводили в атмосфере аргона в течение 2 ч при температуре $700^\circ C$ после предварительного вакуумирования рабочей области печи.

Электрохимические исследования проводили на потенциостате Р-45Х (АО Электрохимические системы). Использовали стеклянную ячейку с разделенными пространствами для рабочего, вспомогательного электрода (Pt) и электрода сравнения (Ag/AgCl). Растворами служили 1 М водные растворы серной кислоты и гидроксида калия,

которые продували высокочистым аргоном. Для приготовления образца брали 4 мг полученного композита, добавляли 300 мкл дистиллированного этилового спирта и 30 мкл 5% раствора протонообменной смолы Nafion (Merck). Смесь обрабатывали ультразвуком в течение 30 мин, после чего дважды наносили по 3 мкл полученных чернил на поверхность дискового электрода из стеклоуглерода площадью 0.071 см^2 и тщательно просушивали. Вольтамперные кривые измеряли со скоростью 5 мВ/с до получения стабильной воспроизводимой вольтамперной кривой. Все потенциалы пересчитаны и приведены относительно обратимого водородного электрода, токи – относительно геометрической площади поверхности электрода.

Электронно-микроскопические изображения получены на микроскопе Thermo Fisher Scientific Quattro S, спектры комбинационного рассеяния света (КРС) – на спектрометре HORIBA HR800 с длиной возбуждения 632.8 нм, рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) – на спектрометре ЭС-2401 с MgK_{α} -возбуждением, ИК-Фурье-спектры пропускания – на спектрометре Varian Excalibur, рентгеновские дифрактограммы – на дифрактометре «MiniFlex600» (Rigaku) с CoK_{α} -излучением. Измерения полной удельной поверхности проводили с помощью многоточечного метода БЭТ (четыре точки) на приборе Sorbi MS, в качестве адсорбата использовали азот. Для РФЭС исследований образцы наносили на индивидуальную подложку во избежание эффекта зарядки. Количественный анализ дифрактограмм провели с помощью программного обеспечения Fullprof, обработку РФЭС-спектров – с помощью программного обеспечения CasaXPS.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены электронно-микроскопические изображения композитов PANI/PB и PPy/PB. Для PANI/PB на изображениях с большим увеличением хорошо видны включения в полимерной матрице (рис. 1б), которые контрастируют в обратно-рассеянных электронах (рис. 1в). Дисперсность композита PPy/PB значительно выше, чем у PANI/PB. Заметного контраста в обратно рассеянных электронах для PPy/PB не наблюдалось, что может быть связано с малым размером кристаллитов ферроцианидных фаз или же их инкапсуляцией в полимерной матрице. Энергодисперсионный анализ (EDX) показал ~14 ат. % железа в обоих композитах.

По данным рентгеновской дифракции (рис. 2) в PANI/PB после отжига формируется фаза $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ (ICDD-PDF-2-01-083-0877), поэтому далее этот образец будет обозначаться Fe_3N/C . Параметры решетки $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ равны $a=4.674(1)$ и $c=4.376(1)\text{ \AA}$, что меньше, чем для табличного значения ($a=4.708$

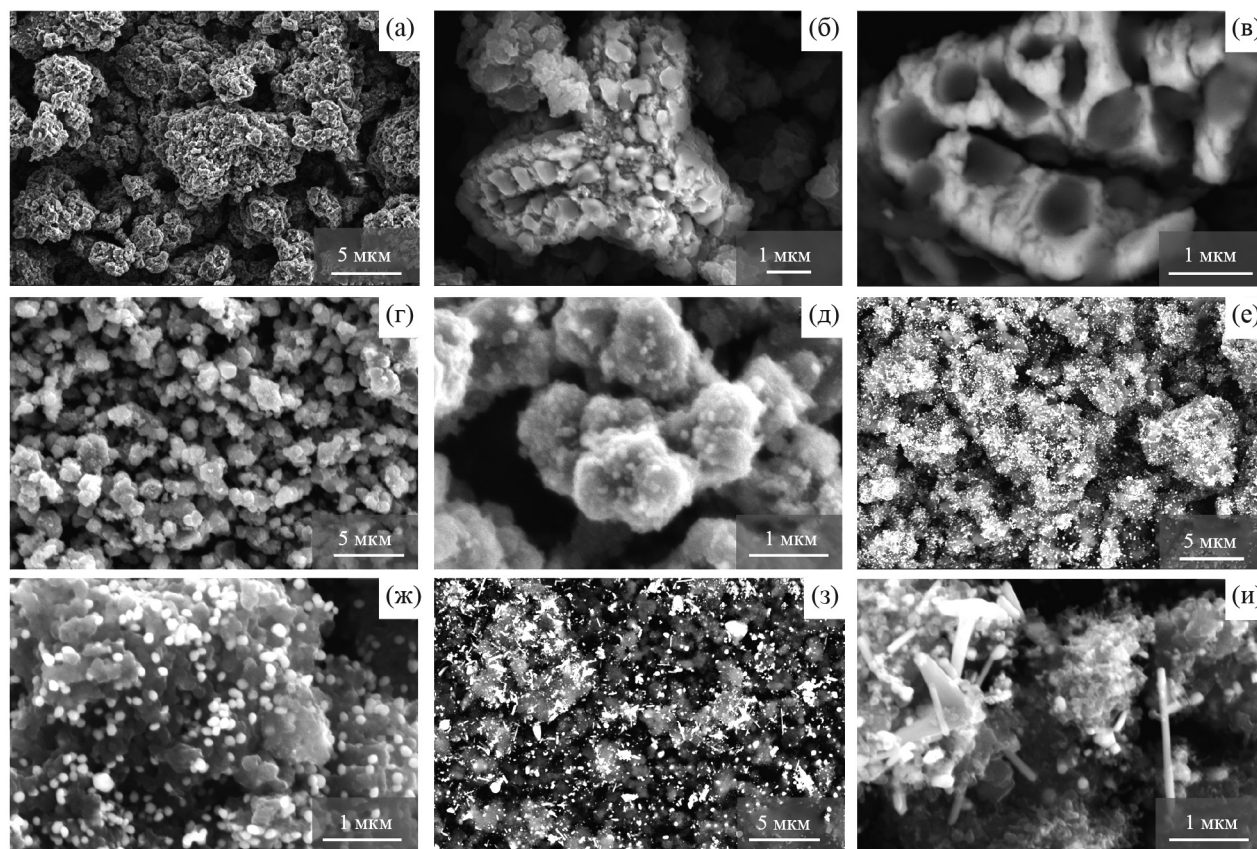


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения образцов: PANI/PB (а, б, в); PPy/PB (г, д); Fe₃N/C (е, ж) и Fe₃C/C (з, и). Изображения (в), (е), (з) получены в обратно-рассеянных электронах, остальные — во вторичных электронах.

и $c=4.3885$ Å). По-видимому, часть атомов азота в решетке нитрида замещена атомами углерода. В PPy/PB после отжига формируется цементит Fe₃C (ICDD-PDF-2-00-035-0772), также появляется рефлекс при $\sim 30^\circ$ от плоскостей 002 углеродных материалов (графит, графен, углеродные нанотрубки). Далее этот образец будет обозначаться Fe₃C/C. Параметры решетки цементита $a=5.097(1)$, $b=6.754(1)$ и $c=4.532(1)$ Å оказались больше табличных значений ($a=5.091$, $b=6.743$ и $c=4.526$ Å), что может свидетельствовать о замещении части атомов углерода атомами азота. Таким образом, химическое окружение ферроцианида железа существенно влияет на состав продуктов термического разложения при одних и тех же условиях обработки.

Образующиеся фазы нитрида и карбида железа хорошо видно в обратно-рассеянных электронах (см. рис. 1е и 1з). В Fe₃N/C формируются сферические частицы диаметром меньше 100 нм (рис. 1ж). Диаметр областей когерентного рассеяния для Fe₃N, определенный из дифрактограмм по формуле Вильямсона–Холла, составляет 89 ± 2 нм, что

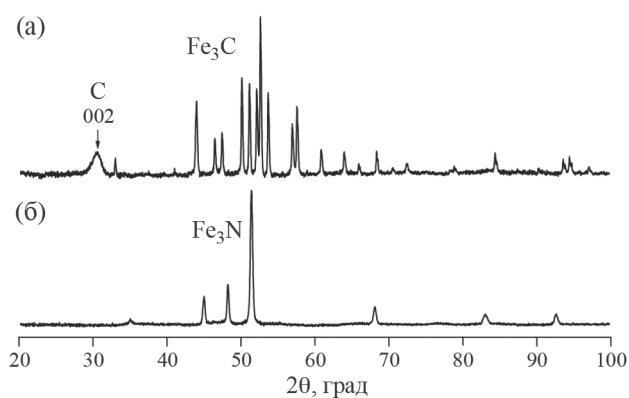


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов Fe₃C/C (а) и Fe₃N/C (б).

хорошо согласуется с данными электронной микроскопии. Рассчитанный уровень микронапряжений для Fe₃N равен 0.002%. В Fe₃C/C помимо дисперсных сферических частиц наблюдаются цилиндрические частицы (тонкие стержни) толщиной

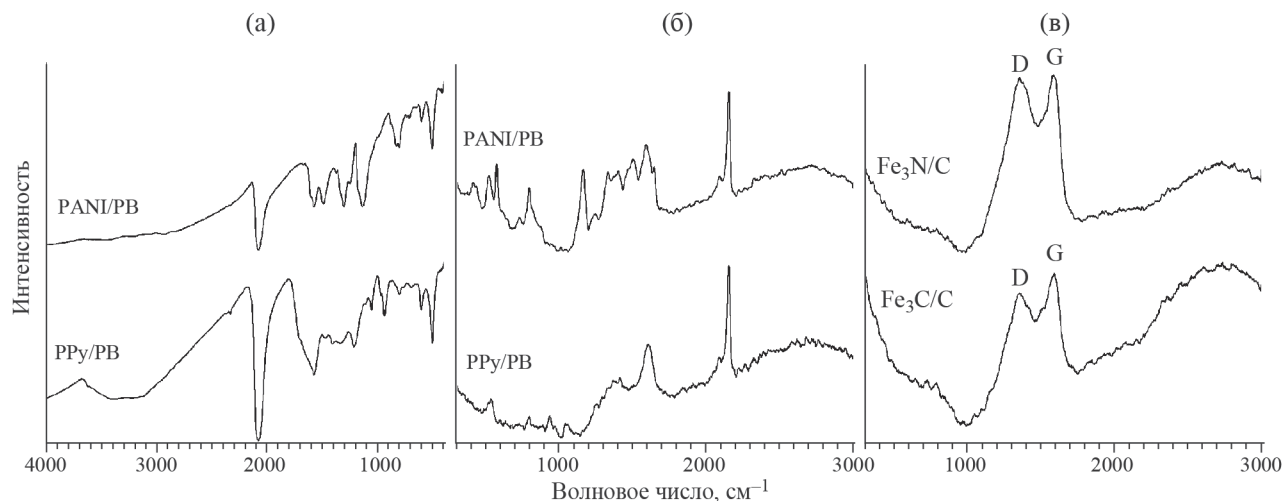


Рис. 3. Колебательные спектры образцов: ИК-Фурье-спектры пропускания PANI/PB и PPy/PB (а), КРС-спектры PANI/PB и PPy/PB (б), КРС-спектры Fe₃C/C и Fe₃N/C (в).

около 100 нм и длиной до 2 мкм (рис. 1и). Диаметр областей когерентного рассеяния для Fe₃C, рассчитанный из дифрактограмм, составляет 100 ± 5 нм, уровень микронапряжений — 0.001%. EDX анализ показал значительно более высокое содержание железа (около 25 ат. %) в данных частицах по сравнению с остальной матрицей (5–7 ат. %). Измерения полной удельной поверхности образцов методом БЭТ дали следующие результаты: Fe₃N/C — 55.3 ± 1.3 м²/г; Fe₃C/C — 109.4 ± 0.7 м²/г.

На рис. 3 приведены ИК-Фурье- и КРС-спектры композитов PANI/PB и PPy/PB. Интенсивные полосы при 2070 (ИК-Фурье) и 2150 см⁻¹ (КРС) соответствуют валентным колебаниям C≡N-связей. Полосы при 490 и 605 см⁻¹ в ИК-Фурье-спектрах относятся к валентным колебаниям Fe-C и деформационным колебаниям связей Fe-C≡N ферроцианидных фаз [23]. Остальные полосы в ИК-Фурье- и КРС-спектрах PANI/PB и PPy/PB связаны с колебаниями полимерных матриц. В КРС-спектрах образцов Fe₃N/C и Fe₃C/C полосы полимеров не наблюдаются из-за их полного разрушения при отжиге. Вместо этого наблюдаются две широкие полосы при ~1590 и ~1350 см⁻¹, характерные для sp²-углеродных материалов и соответствующие колебаниям углеродных матриц в композитах. Полоса рассеяния D (1350 см⁻¹) возникает из-за наличия дефектов в гексагональной структуре sp²-атомов, полоса G (1590 см⁻¹) связана с продольной модой колебаний атомов углерода [24]. Интенсивные D-полосы в спектрах свидетельствуют о значительном количестве дефектов в углеродных матрицах, что связано с их допированием атомами азота.

На рис. 4 приведены Cls, N1s и Fe2p РФЭ-спектры образцов PANI/PB, PPy/PB, Fe₃N/C и Fe₃C/C.

Данные по элементному составу поверхностных слоев приведены в таблице 1. Отнесение составляющих в спектрах проведено с использованием работ [25–29]. В спектрах PANI/PB и PPy/PB наблюдаются составляющие от полимерных матриц и осажженных ферроцианидных фаз. В Cls-спектрах наблюдаются интенсивные составляющие кислородсодержащих групп, что свидетельствует об окислении полимерных матриц после обработки в Fe^{III}[Fe^{III}(CN)₆]. Fe2p-спектры характеризуются относительно высоким вкладом от Fe(II) по сравнению с вкладом от Fe(III). Отношение площадей Fe(II)/Fe(III) составляет 2.3 к 1 (PANI/PB) и 2.8 к 1 (PPy/PB), что значительно отличается от общепринятой формулы берлинской лазури Fe^{III}₄[Fe^{II}(CN)₆]₃. Данный результат может свидетельствовать о формировании в нашем случае ферроцианидных фаз переменного состава со значительным преобладанием в структуре Fe(II). Наличие двух составляющих Fe(III) со значительной полушириной может быть связано с несколькими неэквивалентными электронными состояниями этих атомов в структуре формирующихся ферроцианидных фаз.

Для Fe₃N/C и Fe₃C/C характерно высокое содержание углерода по сравнению с исходными PANI/PB и PPy/PB, что связано с формированием углеродной матрицы при пиролизе. В случае Fe₃C/C содержание углерода выше, чем в случае Fe₃N/C, что может свидетельствовать о формировании более толстого углеродного слоя на поверхности частиц в этом случае. Углеродная матрица в обоих случаях существенно допирована азотом. Основные составляющие N1s-спектров относятся к различным положениям атомов азота в углеродной матрице: пиридинового, пиррольного

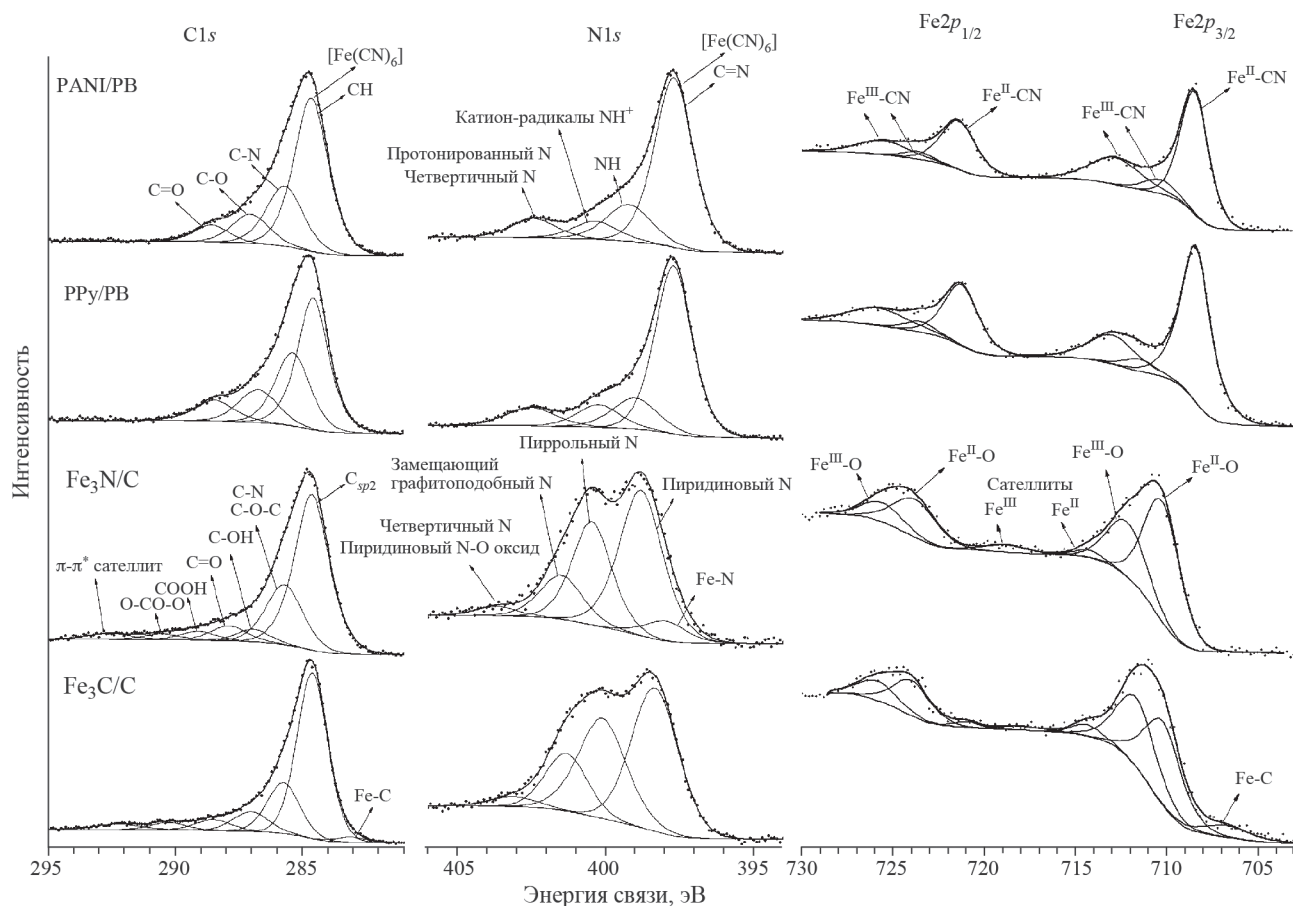


Рис. 4. $C1s$, $N1s$ и $Fe2p$ РФЭ-спектры образцов.

и графитоподобного типа [30]. Также наблюдается небольшая полоса, которую можно отнести к N-O оксиду или к четвертичному азоту. Допирование азотом углеродных матриц оказывает положительное влияние на электрокаталитические свойства композитов [30, 31]. Для $C1s$ -спектров характерна выраженная высокоэнергетическая часть от различных функциональных кислород- и азотсодержащих групп. Пик при 292.0 эВ является $\pi \rightarrow \pi^*$ -сателлитом, характерным для sp^2 -углеродных материалов.

В $Fe2p$ -спектрах присутствуют пики оксидов железа [27], связанные с окислением поверхности карбидных и нитридных частиц. В случае Fe_3C/C в спектре присутствует небольшая составляющая, которую можно отнести к Fe-C [31, 32]. В случае Fe_3N/C частицы оксидная пленка толще, поскольку в этом случае нет составляющей от нитридов железа при ~ 707.0 эВ [33]. В $N1s$ -спектре наблюдается составляющая при 397.5 эВ, которую можно отнести к Fe-N связям. Такой результат можно объяснить формированием оксинитридного слоя на поверхности Fe_3N -частиц [33]. Также возможно,

Таблица 1. Элементный состав образцов по данным РФЭС (ат. %)

Образец	C	N	O	Fe
PANI/PB	59.8	25.3	10.4	4.5
PPy/PB	55.0	30.0	9.8	5.2
Fe_3N/C	74.2	9.1	14.7	2.0
Fe_3C/C	87.7	5.5	6.0	0.8

что в композитах присутствуют наночастицы аморфных оксидов железа, но в небольшом количестве, поскольку в противном случае на дифрактограммах наблюдался бы размытый пик в области рефлексов оксидов железа, а в спектрах комбинационного рассеяния света появились бы заметные полосы, характерные для оксидов (~ 400 cm^{-1} и в области 600–700 cm^{-1}).

На рис. 5а приведены стабилизированные вольт-амперные кривые образцов. Хорошо видно, что наиболее высокой активностью

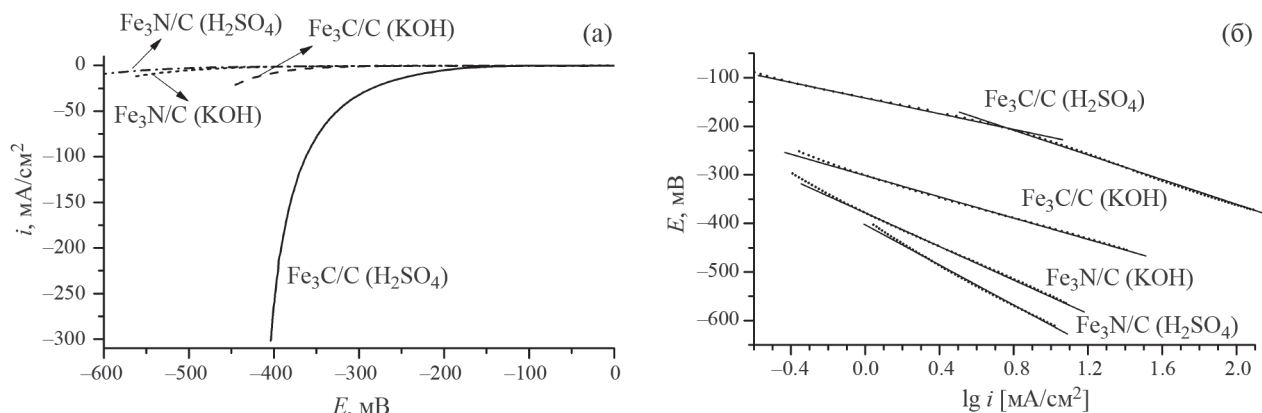


Рис. 5. Стабилизированные вольт-амперные кривые образцов $\text{Fe}_3\text{N}/\text{C}$ и $\text{Fe}_3\text{C}/\text{C}$ в 1 М H_2SO_4 и 1 М KOH в $i(E)$ - и $E(\lg i)$ -координатах.

в РВВ характеризуется образец $\text{Fe}_3\text{C}/\text{C}$ в кислых средах, перенапряжение РВВ в этом случае $\eta(10 \text{ mA}/\text{cm}^2) = -230 \text{ mV}$. В щелочной среде активность этого образца заметно ниже, $\eta(10 \text{ mA}/\text{cm}^2)$ составляет 410 мВ. Таким образом, наблюдается чувствительность электрокатализатора к природе разряжающихся частиц. Восстановление H_3O^+ ионов в случае кислых сред идет легче, чем молекул H_2O в случае щелочных сред. Похожий результат мы наблюдали ранее при исследовании РВВ на объемных образцах цементита, полученных механосплавлением с последующим компактированием [34].

Похожие результаты по электрокаталитической активности были получены ранее для других цементит-содержащих электрокатализаторов. Например, в работе [20] для $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}@\text{N}-\text{C}$ наблюдалось $\eta(10 \text{ mA}/\text{cm}^2) = -236 \text{ mV}$ в сернокислом электролите. В работе [7] для $\text{Fe}_3\text{C}-\text{Co}@\text{N}-\text{C}$ было получено $\eta(10 \text{ mA}/\text{cm}^2) = -238 \text{ mV}$ в сернокислом электролите; $\eta(10 \text{ mA}/\text{cm}^2) = -298 \text{ mV}$ в 1 М KOH .

Для композита $\text{Fe}_3\text{N}/\text{C}$ наблюдаются очень низкие токи РВВ как в кислых, так и щелочных средах. Перенапряжение $\eta(10 \text{ mA}/\text{cm}^2)$ для $\text{Fe}_3\text{N}/\text{C}$ значительно и составляет 607 мВ в кислых и -594 мВ в щелочных растворах. Таким образом, синтезированные частицы $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ не демонстрируют электрокаталитической активности в РВВ, хотя в одной из последних работ была продемонстрирована электрокаталитическая активность в РВВ композитов на основе частиц $\text{Fe}_3\text{N}-\text{Co}_4\text{N}-\text{CoFe}$ в N-допированной углеродной матрице с $\eta(10 \text{ mA}/\text{cm}^2) = -185 \text{ mV}$ в 1 М KOH [35]. Низкую активность $\text{Fe}_3\text{N}/\text{C}$ композитов в нашем случае можно объяснить значительным окислением поверхности нитридных частиц по данным РФЭС, а также относительно небольшой удельной поверхностью композита по данным БЭТ. Возможно, использование полианилина другой морфологии

может обеспечить более качественную инкапсуляцию частиц в углеродной матрице, защитить их поверхность от окисления и увеличить электрокаталитическую активность композитов на основе нитрида железа.

На рис. 5б приведены катодные кривые в координатах $E(\lg i)$. Для $\text{Fe}_3\text{C}/\text{C}$ характерно два участка с разными тафелевскими наклонами: 82 мВ на декаду тока при $\lg i < 0.8$ и 133 мВ на декаду тока при $\lg i > 0.8$. В щелочных средах для $\text{Fe}_3\text{C}/\text{C}$ наблюдается единственный участок с тафелевским наклоном 116 мВ на декаду тока. Экстраполяция зависимостей к $\eta = 0$ позволяет определить токи (i_0) обмена водородной реакции. Он составляет 20.4 (первый участок) и 173.8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (второй участок) в кислом электролите, и 2.6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ — в щелочном электролите. Наиболее вероятным механизмом РВВ на $\text{Fe}_3\text{C}/\text{C}$ является механизм Фольмера—Гейровского [7, 36]. Зависимость $E-\lg i$ с двумя разными тафелевскими наклонами в случае $\text{Fe}_3\text{C}/\text{C}$ в кислых средах можно объяснить изменением степени заполнения поверхности адсорбированным водородом, что влияет на кинетику процесса. При низких плотностях тока, когда степень заполнения водородом относительно мала, значение тафелевского наклона 82 мВ на декаду тока находится посередине между 118 мВ, характерного для реакции Фольмера, и 40 мВ, характерного для реакции Гейровского. В этом случае можно предположить сравнимую скорость протекания обеих стадий. При повышении плотности тока и степени заполнения поверхности водородом лимитирующей становится реакция Фольмера, что приводит к возрастанию тафелевского наклона. Реакция Фольмера также является лимитирующей в щелочных растворах. Для композита $\text{Fe}_3\text{N}/\text{C}$ тафелевские наклоны имеют необычно высокие значения 184 и 220 мВ на декаду тока в щелочных и кислых средах, соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследована возможность использования композитов на основе проводящих полимеров с включениями ферроцианидных фаз для получения электрокатализаторов РВВ. Лучший результат был получен для композита ферроцианида железа с полипирролом, пиролиз которого приводит к формированию дисперсных частиц Fe_3C с повышенной активностью в РВВ в кислых электролитах. Имеются большие возможности для дальнейшего совершенствования этого способа получения электрокатализаторов для реакций окисления/восстановления водорода и кислорода, обусловленные (i) легкостью управления морфологией проводящих полимеров и формирующихся из них углеродных матриц; (ii) возможностью получения разнообразных каталитически активных фаз (карбидных, нитридных, оксидных, металлических) в зависимости от условий пиролиза исходного композита; (iii) возможностью осаждения аналогов берлинской лазури с атомами других переходных металлов для получения полиметаллических частиц и двойных-тройных фаз.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (государственный регистрационный номер 124021900079-9). Исследование выполнено с использованием оборудования центра коллективного пользования «Центра физических и физико-химических методов анализа и изучения свойств и поверхностных характеристик наноструктур, материалов и изделий» УдмФИЦ УрО РАН.

Авторы выражают благодарность с.н.с. А. И. Чукавину (УдмФИЦ УрО РАН) за проведение исследований методом сканирующей электронной микроскопии, а также К. Г. Михееву (УдмФИЦ УрО РАН) за измерения спектров комбинационного рассеяния света.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stamenkovic V.R., Strmcnik D., Lopes P.P., Markovic N.M.* // *Nature Mater.* 2017. V.16. P. 57.
2. *Zou X., Zhang Y.* // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V.44. P. 5148.
3. *Shao M., Chang Q., Dodelet J.-P., Chenitz R.* // *Chemical Reviews.* 2016. V.116(6). P. 3594.
4. *Park S., Shao Y., Liu J., Wang Y.* // *Energy Environ. Sci.* 2012. V.5. P. 9331.
5. *Ge X., Sumboja A., Wu D., et al.* // *ACS Catalysis.* 2015. V.5(8). P. 4643.
6. *Zhang Y., Huang L.-B., Jiang W.-J., et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2016. V.4. P. 7781.
7. *Yang C.C., Zai S.F., Zhou Y.T., et al.* // *Adv. Funct. Mater.* 2019. V.29. P. 1901949.
8. *Kong D., Cha J.J., Wang H., et al.* // *Energy Environ. Sci.* 2013. V.6. P. 3553.
9. *Qianqian W., Dajun L., Xingquan H.* // *Acta Phys.-Chim. Sin.* 2019. V.35(7). P. 740.
10. *Chen J., Jia J., Wei Z., et al.* // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2018. V.43. P. 14301.
11. *Jiang J., Liu Q., Zeng C., Ai L.* // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V.5. P. 16929.
12. *Li Y., Zheng J.-L., Feng J., Jing X.-L.* // *Chemical Papers.* 2013. V.67(8). P. 876.
13. *Moroza A., Jégou P., Campidelli S., et al.* // *Chem. Commun.* 2012. V.48, P. 4627.
14. *Yang Y., Gu L., Guo S., et al.* // *Front. Chem.* 2019. V.7. A.761.
15. *Chen Y.-Y., Zhang Y., Jiang W.-J., et al.* // *ACS Nano.* 2016. V.10(9). P. 8851.
16. *Guo L., Ji L., Wang J., et al.* // *ACS Applied Materials & Interfaces.* 2018. V.10(43). P. 36824.
17. *Wang X.-L., Tang Y.-J., Huang W., et al.* // *ChemSusChem.* 2017. V.10. P. 2402.
18. *Shen L., Zhang Q., Luo J., et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V.551. 149360.
19. *Chen J., Wei L., Mahmood A., et al.* // *Energy Storage Mater.* 2020. V.25. P. 585.
20. *Song C., Wu S., Shen X., et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2018. V.524. P. 93.
21. *Cao Y., Andreatta A., Heeger A.J., Smith P.* // *Polymer.* 1989. V.30. P. 2305.
22. *Stanković R., Laninović V., Stanković S., et al.* // *Macromol. Chem. Phys.* 1995. V.196. P. 825.
23. *Socrates G.* *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd Edition, Wiley, Chichester, New York, Weinheim, Toronto, Brisbane, Singapore. 2004. 347 стр.
24. *Ferrari A.C.* // *Solid State Commun.* 2007. V.143. P. 47.
25. *Beamson G., Briggs D.* *High resolution XPS of organic polymers*, The Scienta ESCA300 Database, Wiley&Sons, Chichester. 1992.
26. *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*, Measurement Services Division of the National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg. 2012.
27. *Grosvenor A.P., Kobe B.A., Biesinger M.C., McIntyre N.S.* // *Surf. Interface Anal.* 2004. V.3–6. P. 1564.
28. *Syugaev A.V., Maratkanova A.N., Shakov A.A., et al.* // *J. Solid State Electrochem.* 2018. V.22. P. 3171.
29. *Atanasoska L., Naoi K., Smyrl W.H.* // *Chem. Mater.* 1992. V.4. P. 988.
30. *Inagaki M., Toyoda M., Soneda Y., Morishita T.* // *Carbon.* 2018. V.132. P. 104.
31. *Li Z., Gao Q., Liang X., et al.* // *Carbon.* 2019. V.150. P. 93.

32. *Eissa A.A., Peera S.G., Kim N.H., Lee J.H.* // J. Mater. Chem. A. 2019. V.7. P. 16920.
33. *Gajbhiye N.S., Bhattacharyya S., Shivaprasad S.M.* // Mater. Res. Bull. 2008. V.43. P. 272.
34. *Сюгаев А.В., Лялина Н.В., Ломаева С.Ф., Решетников С.М.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. С. 429. (*Syugaev A.V., Lyalina N.V., Lomaeva S.F., Reshetnikov S.M.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2012. V.48. P. 515. <https://doi.org/10.1134/S2070205112050127>)
35. *Cui Z., Liang X., Wang P., et al.* // Electrochim. Acta. 2021. V.395. P. 139218.
36. *Chen J., Jia J., Wei Z., et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2018. V.43. P. 14301.

Свидетельство о регистрации средства массовой информации
№ ПИ №ФС77-66703 от 28 июля 2016 г., выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Подписано к печати	г. Дата вых.в свет	г. Формат 60 × 88 ¹ / ₈	Усл. печ. л.	Уч.-изд. л.
	Тираж экз. Зак.	Цена свободная		

Учредители: Российская академия наук,
Отделение химии и наук о материалах РАН

Издатель: Российская академия наук, 119991 Москва, Ленинский просп., 14
Исполнитель по контракту № 4У-ЕП-039-24 ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1
Отпечатано в ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1

Журналы РАН, выходящие в свет на русском языке

Автоматика и телемеханика	Лёд и Снег
Агрохимия	Лесоведение
Азия и Африка сегодня	Литология и полезные ископаемые
Акустический журнал	Мембраны и мембранные технологии
Астрономический вестник. Исследования Солнечной системы	Металлы
Астрономический журнал	Микология и фитопатология
Биологические мембраны	Микробиология
Биология внутренних вод	Микроэлектроника
Биология моря	Молекулярная биология
Биоорганическая химия	Нейрохимия
Биофизика	Неорганические материалы
Биохимия	Нефтехимия
Ботанический журнал	Новая и новейшая история
Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук	Общественные науки и современность
Вестник древней истории	Общество и экономика
Вестник Российской академии наук	Океанология
Вестник российской сельскохозяйственной науки	Онтогенез
Водные ресурсы	Палеонтологический журнал
Вопросы истории естествознания и техники	Паразитология
Вопросы ихтиологии	Петрология
Вопросы языкознания	Письма в Астрономический журнал
Вулканология и сейсмология	Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики
Высокомолекулярные соединения. Серия А	Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования
Высокомолекулярные соединения. Серия Б	Почвоведение
Высокомолекулярные соединения. Серия С	Приборы и техника эксперимента
Генетика	Прикладная биохимия и микробиология
Геология рудных месторождений	Прикладная математика и механика
Геомагнетизм и аэронавигация	Проблемы Дальнего Востока
Геоморфология и палеогеография	Проблемы машиностроения и надежности машин
Геотектоника	Проблемы передачи информации
Геохимия	Программирование
Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология	Психологический журнал
Государство и право	Радиационная биология. Радиоэкология
Дефектоскопия	Радиотехника и электроника
Дифференциальные уравнения	Радиохимия
Доклады Российской академии наук. Математика, информатика, процессы управления	Расплавы
Доклады Российской академии наук. Науки о жизни	Растительные ресурсы
Доклады Российской академии наук. Науки о Земле	Российская археология
Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки	Российская история
Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах	Российская сельскохозяйственная наука
Журнал аналитической химии	Российский физиологический журнал им. И.М. Сеченова
Журнал высшей нервной деятельности им. И.П. Павлова	Русская литература
Журнал вычислительной математики и математической физики	Русская речь
Журнал неорганической химии	Сенсорные системы
Журнал общей биологии	Славяноведение
Журнал общей химии	Современная Европа
Журнал органической химии	Социологические исследования
Журнал прикладной химии	Стратиграфия. Геологическая корреляция
Журнал физической химии	США & Канада: экономика, политика, культура
Журнал эволюционной биохимии и физиологии	Теоретические основы химической технологии
Журнал экспериментальной и теоретической физики	Теплофизика высоких температур
Записки Российского минералогического общества	Успехи современной биологии
Зоологический журнал	Успехи физиологических наук
Известия Российской академии наук. Механика жидкости и газа	Физика Земли
Известия Российской академии наук. Механика твердого тела	Физика и химия стекла
Известия Российской академии наук. Серия биологическая	Физика металлов и металловедение
Известия Российской академии наук. Серия географическая	Физика плазмы
Известия Российской академии наук. Серия литературы и языка	Физикохимия поверхности и защита материалов
Известия Российской академии наук. Серия физическая	Физиология растений
Известия Российской академии наук. Теория и системы управления	Физиология человека
Известия Российской академии наук. Физика атмосферы и океана	Химическая физика
Известия Российской академии наук. Энергетика	Химия высоких энергий
Известия Русского географического общества	Химия твердого топлива
Исследование Земли из Космоса	Цитология
Кинетика и катализ	Человек
Коллоидный журнал	Экология
Координационная химия	Экономика и математические методы
Космические исследования	Электрохимия
Кристаллография	Энтомологическое обозрение
Латинская Америка	Этнографическое обозрение
	Ядерная физика