



Теоретические основы химической технологии

Химия и технологии органических веществ

Химия и технологии лекарственных препаратов
и биологически активных соединений

Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе

Химия и технологии неорганических материалов

Математические методы и информационные технологии
в химии и химической технологии

3

2015

Том X

www.finechemtech.com



Главный редактор:

Проф. А.К. Фролкова

Заместитель главного редактора:

Проф. В.В. Фомичев

Редакционная коллегия:

Чл.-корр. НАН РК З.С. Абишева
(Казахстан)

Проф. С.П. Веревкин (Германия)

Проф. Д.В. Дробот (Россия)

Д.х.н. К.Ю. Жижин (Россия)

Проф. К.А. Кардона (Колумбия)

Чл.-корр. РАН О.И. Койфман (Россия)

Проф. В.Ф. Корнюшко (Россия)

Проф. Э.Т. Крутько (Беларусь)

Акад. РАН А.И. Мирошников (Россия)

Проф. Ю.П. Мирошников (Россия)

Акад. РАН А.М. Музафаров (Россия)

Акад. РАН И.А. Новаков (Россия)

Чл.-корр. РАН А.Н. Озерин (Россия)

Проф. Т. Пакканен (Финляндия)

Проф. А. Помбейро (Португалия)

Проф. Л.А. Серафимов (Россия)

Акад. РАН А.С. Сигов (Россия)

Проф. В.А. Тверской (Россия)

Проф. А.М. Тойкка (Россия)

Проф. А. Трохимчук (Польша)

Акад. РАН А.Ю. Цивадзе (Россия)

Акад. РАН В.И. Швеце (Россия)

Ответственный секретарь:

Доц. О.В. Есипова

Редакция:

Проф. И.М. Агаянц

Л.Г. Семерня

Г.Д. Середина

Адрес редакции:

119571, г. Москва,

пр. Вернадского, 86, оф. Л-119

тел.: +7(495) 246-05-55 (#2-88)

e-mail: vestnik@mitht.ru

Учредитель и издатель:

ФГБОУ ВПО «Московский государственный
университет тонких химических
технологий имени М.В. Ломоносова»
(МИТХТ)

Издается с февраля 2006 года
(прежнее название «Вестник МИТХТ»)
Выходит один раз в два месяца

Fine Chemical Technologies

Том 10, Номер 3

Май - Июнь 2015

Editor-in-Chief:

Prof. A.K. Frolkova

Deputy Editor-in-Chief:

Prof. V.V. Fomichev

Editorial Board:

Corr. Member of NAS RK Z.S. Abisheva
(Kazakhstan)

Prof. S.P. Verevkin (Germany)

Prof. D.V. Drobot (Russia)

Dr. K.Yu. Zhizhin (Russia)

Prof. C.A. Cardona (Columbia)

Corr. Member of RAS O.I. Koifman (Russia)

Prof. V.F. Korniyushko (Russia)

Prof. E.T. Krut'ko (Belarus)

Acad. of RAS A.I. Miroshnikov (Russia)

Prof. Yu.P. Miroshnikov (Russia)

Acad. of RAS A.M. Muzafarov (Russia)

Acad. of RAS I.A. Novakov (Russia)

Corr. Member of RAS A.N. Ozerin (Russia)

Prof. T. Pakkanen (Finland)

Prof. A. Pombeiro (Portugal)

Prof. L.A. Serafimov (Russia)

Acad. of RAS A.S. Sigov (Russia)

Prof. V.A. Tverskoy (Russia)

Prof. A.M. Toikka (Russia)

Prof. A. Trochimczuk (Poland)

Acad. of RAS A.Yu. Tsivadze (Russia)

Acad. of RAS V.I. Shvets (Russia)

Executive Editor:

O.V. Esipova

Editorial:

Prof. I.M. Agayants

L.G. Semernya

G.D. Seredina

Address:

Vernadskogo pr., 86,

Moscow, 119571 Russia

phone: +7(495) 246-05-55 (#2-88)

e-mail: vestnik@mitht.ru

Founder and Publisher:

M.V. Lomonosov Moscow State University
of Fine Chemical Technologies
(MITHT)

Published from February 2006
(former name is «Vestnik MITHT»)
six times per year

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Научно-технический журнал

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

Теоретические основы химической технологии

Theoretical Bases of Chemical Technology

Ломовской В.А.
Релаксационные явления
в полиметилметакрилате 5

Lomovskoy V.A.
Relaxation phenomena
in poly(methyl methacrylate) 5

Лазуткина Ю.С., Клейменова М.Н.,
Комарова Л.Ф. 50
Термодинамико-топологический
анализ бутанольно-толуольной смеси

Lazutkina Yu.S., Kleymenova M.N.,
Komarova L.F. 50
Thermodynamic-topological analysis
of butanol-toluene mixture

Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений

Chemistry and Technology of Medicinal Compounds and Biologically Active Substances

Носикова Л.А., Кочетов А.Н.
Анализ гелеобразных дезинфицирующих
композиций, содержащих триклозан
и тинозан 56

Nosikova L.A., Kochetov A.N.
Analytical determination of triclosan
and tinosan in disinfectant gels 56

Чабан Н.Г., Рапопорт Л.М., Цариченко А.А.,
Буслаева Т.М. 62
Фитопрепараты для лечения и профилактики
фосфатного нефролитиаза

Chaban N.G., Rapoport L.M., Tsarichenko A.A.,
Buslaeva T.M. 62
Herbal preparations for cure and preventive
care of phosphate nephrolithiasis

Химия и технология неорганических материалов

Chemistry and Technology of Inorganic Materials

Арбенина В.В., Акчурин Р.Х., Берлинер Л.Б.
Компьютерное моделирование процессов
полупроводниковой технологии с помощью
информационно-расчетной системы 70

Arbenina V.V., Akchurin R.Kh., Berliner L.B.
Computer modeling of semiconductor
technology processes through information-
calculating system 70

Захарова Д.С., Семеняко А.Н.,
Черткова О.А., Фролкова А.В., Кацман Е.А.,
Брук Л.Г., Темкин О.Н. 77
Влияние состава бинарного растворителя
CH₃CN–H₂O на кинетику окисления
циклогексена *p*-бензохиноном в растворах
катионных комплексов палладия(II)

Zakharova D.S., Semenyako A.N.,
Chertkova O.A., Frolova A.V., Katsman E.A.,
Bruck L.G., Temkin O.N. 77
The influence of composition of binary solvent
CH₃CN–H₂O on the kinetics of oxidation
of cyclohexene by *p*-benzoquinone in solutions
of cationic palladium(II) complexes

Урецкая О.В., Дробышевская Н.Е.,
Подденежный Е.Н., Кравченко А.И.,
Савкова Т.Н.

Получение и свойства люминофорных
покрытий на основе наноструктурированного
иттрий-алюминиевого граната
и легкоплавкого стекла

Юбилей

Профессору Эдуарду Михайловичу
Карташову – 80 лет

Профессору Юрию Валентиновичу
Левинскому – 80 лет

Профессору Олегу Наумовичу
Тёмкину – 80 лет

Информация

Молодежь в науке

Uretskaya O.V., Drobyshevskaya N.E.,
Poddenezhny E.N, Kravchenko A.I.,
Savkova T.N.

Preparation and properties of phosphor coatings
based on nanostructured yttrium-aluminum
garnet and low-melting glass

Anniversary

To the 80th Anniversary of E.M. Kartashov

To the 80th Anniversary of Yu. V. Levinskiy

To the 80th Anniversary of O.N. Temkin

Information

Young people in science

85

91

93

94

95

85

91

93

94

95

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

В.А. Ломовской[@], заведующий кафедрой

Кафедра прикладной механики и основ конструирования
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

[@] Автор для переписки, e-mail: lomovskoy@phychе.ac.ru

Динамическими методами внешнего деформирующего воздействия в диапазоне частот от 10^{-2} до 10^3 Гц и интервале температур от -50 до $+250^\circ\text{C}$ получены спектры внутреннего трения непластифицированного и пластифицированного полиметилметакрилата (ПММА). Выявлены области локальной неупругости и установлены механизмы диссипативных потерь, проявляемых в разных температурных областях спектра. Проведен расчет физико-химических характеристик для каждого из выявленных релаксационных процессов и установлена зависимость этих характеристик от молекулярной массы и от различных доз гамма и нейтронного облучения. Выявлены особые температурные точки в области структурного стеклования и рассмотрены возможные причины их образования с использованием модельных представлений флуктуационной теории плотности. Рассмотрены методы анализа и оценки степени микро неоднородности структуры ПММА с использованием в интегральном уравнении Больцмана-Вольтерра в качестве ядра релаксации дробно-экспоненциальной функции Кольрауша. Проведен теоретический анализ использования понятия «Числа Деборы» при описании процессов неупругости релаксационной природы с использованием феноменологической обобщенной модели Максвелла.

Ключевые слова: полиметилметакрилат, релаксационные процессы, физико-химические характеристики.

RELAXATION PHENOMENA IN POLY(METHYL METHACRYLATE)

V.A. Lomovskoy[@]

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies,
Moscow, 119571 Russia

[@] Corresponding author e-mail: lomovskoy@phychе.ac.ru

Spectra of internal friction for plasticized and non-plasticized poly(methyl methacrylate) (PMMA) are obtained by dynamic methods of external distortion effect within a frequencies range from 10^{-2} to 10^3 Hz and within a temperature range from -50 up to $+250^\circ\text{C}$. Areas of local non-elasticity are revealed, and mechanisms of dissipative losses occurring in various temperature areas of the spectra are determined. Calculation of physico-chemical characteristics is made for each of the revealed relaxation processes, and the dependence of these characteristics on molecular mass and various doses of gamma and neutron irradiation is determined. Special temperature points are revealed in the area of structural vitrification, and possible causes of their emergence are discussed considering model representations of the fluctuation theory of density. Methods of analysis and assessment of the microinhomogeneity degree of PMMA structure are considered using the fractional-exponential Kohlrausch function in the Boltzmann-Volterra integral equation as relaxation memory function. Theoretical analysis of "Deborah number" concept application for the description of inelasticity processes of relaxation origin is made using the phenomenological generalized Maxwell model.

Keywords: poly(methyl methacrylate), relaxation processes, physico-chemical characteristics.

I. Введение

Одним из основных теоретических вопросов синтеза новых материалов с заданными свойствами является вопрос о взаимосвязях физико-химических характеристик исследуемых систем с их физико-механическими характеристиками. Это изучение основано на анализе различных характеристик переходных процессов от одного равновесного (или неравновесного) состояния к другому. Характеристики, в свою очередь, оцениваются по коэффициентам (или по изменению этих коэффициентов) переходных функций, описывающих реакцию системы как на определенные изменения внутри системы, так и на изменение внешних воздействий на эту систему. Наличие переходных процессов от неравновесного к равновесному состоянию неконсервативной системы приводит к термодинамической необратимости данного процесса. Переходные процессы в этом случае представляются как процессы установления термодинамического, а, следовательно, и статистического равновесия в рассматриваемой системе. Следствием этого является диссипация в исследуемой системе части энергии внешнего силового воздействия. Степень диссипации зависит не только от вида воздействия, температуры системы и частоты внешнего воздействия, но и от химического строения и структуры, а, следовательно, физико-химических характеристик данной системы. По интенсивности изменения коэффициентов переходных функций может быть получена определенная информация о структуре исследуемых систем и установлена основная связь физико-химической механики: «химическое строение системы – реакция этой системы на внешние механические воздействия при различных температурах и частотах». Диссипация части энергии внешнего механического воздействия связана с превращением механической формы энергии в тепловую форму, которая необратимо рассеивается в объеме исследуемой системы. Этот процесс необратимого рассеяния части механической энергии внешнего механического воздействия и получил название внутреннее трение.

С позиций теории внутреннего трения, исследуемая система представляется как система с распределенными параметрами, или распределенная система, которая в целом состоит из совокупности определенного числа сосредоточенных атомно-молекулярных подсистем. Эти сосредоточенные подсистемы имеют свои резонансные частоты и свои локальные диссипативные и упругие характеристики [1–3]. В этом случае, для каждой сосредоточенной подсистемы распределенной системы может быть применен аппарат интегрального и дифференциального исчисления.

Пространственные масштабы смещения или движения структурных элементов сосредоточенных подсистем распределенной системы соизмеримы с пространственными масштабами, необходимыми для фиксации изменения характеристик этих подсистем.

Следует отметить, что понятие «распределенная система» не является абсолютным. Реакция одних и тех же исследуемых систем по отношению к разным частотам внешнего механического деформирующего воздействия может быть как реакция системы с сосредоточенными параметрами, так и с распределенными параметрами. Именно это положение ранее не учитывалось при анализе одного из фундаментальных положений теории вязкоупругости – построении непрерывных и дискретных спектров времен релаксации [4–11].

Внутреннее трение может быть обусловлено различными механизмами диссипации (релаксационным, гистерезисным, резонансным) части энергии внешнего механического воздействия при реакциях определенных структурно-кинетических подсистем на это воздействие, выводящее все эти подсистемы из состояния механического и термодинамического равновесия. Совокупность реакций на внешнее воздействие всех структурно-кинетических подсистем в целом образует реакцию на это воздействие исследуемой системы. Эта реакция и проявляется в виде набора пиков диссипативных потерь на спектре внутреннего трения и температурно-частотных областей локальной неупругости [12, 13]. Каждый пик потерь характеризует локальную диссипативную подвижность структурных элементов определенной подсистемы. При этом следует отметить, что механизм диссипации при реакции одной и той же структурной подсистемы на внешнее воздействие может изменяться в зависимости от температуры и частоты внешнего воздействия, что раньше практически не исследовалось. Это проявляется в анализе реакции структурной подсистемы, вызывающей появление фона диссипативных потерь на спектре внутреннего трения, когда механизм диссипации может изменяться от гистерезисного (при низких температурах) к релаксационному (при температурах стеклования или кристаллизации) [14].

Практически не изученными остаются вопросы влияния малых доз различного вида облучений на механизмы диссипативных процессов, их интенсивность, энергию активации, структурные изменения в подсистемах и т.п. Ранее было установлено, что в процессе облучения твердых тел ультраслабым потоком термализованных нейтронов с интенсивностью $I_n \leq 10^2 \text{ Н} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ наблюдается аномальное увеличение захвата нейтронного потока, сопровождающееся измеримой генерацией дефектов в облучаемых кристаллах [15–17]. Регистрируемые под действием

ультраслабого потока термализованных нейтронов эффекты нетривиальны, поскольку с энергетической точки зрения их образование, на первый взгляд, неадекватно нейтронному флюенсу, взаимодействующему с образцом. В связи с этим образование дефектов в кристаллах под действием ультраслабого потока термализованных нейтронов можно отнести к проявлению синергетического в своей основе разрушающего энергетический барьер эффекта «сверхмалых доз» [18]. Природа изменения физико-химических свойств твердых тел при действии ультраслабого потока термализованных нейтронов заключается в эффективной конверсии энергии составного ядра (образованного при захвате теплового нейтрона) в энергию кристаллической решетки, окружающей данное ядро, в виде фононов [17]. В этой связи, велика вероятность того, что при взаимодействии ультраслабого потока термализованных нейтронов с твердыми телами (включая полимеры) будут происходить структурные превращения при разрыве химических связей и образовании активных радикалов. Наиболее интересно и непредсказуемо действие ультраслабого потока термализованных нейтронов на полимерные структуры, где можно ожидать значительных конформационных превращений. Это должно привести к определенным изменениям релаксационных процессов в указанных структурах.

Исследования релаксационных явлений в полиметилметакрилате (ПММА) различной молекулярной массы (ММ) по спектрам внутреннего $\lg \delta = f(T, K)$ трения или $\lambda = f(T, K)$ ^[1] выявляет несколько локальных диссипативных максимумов потерь части энергии внешнего деформирующего воздействия [19, 20]. Наиболее интенсивным из всех обнаруженных на этих спектрах релаксационных переходов является α -переход, представляющий собой отклик сегментальной структурной подсистемы ПММА на внешнее силовое периодическое воздействие. Наряду с α -максимумом на спектре $\lambda = f(T, K)$ (при постоянной частоте деформирования, т.е. $\nu = \text{const}$) для ПММА наблюдается еще один хорошо выраженный максимум механических потерь [20]. Этот максимум связывается с вращением эфирной группы COOCH_3 относительно оси, нормальной к оси главной валентности полимерной цепи, и обозначается как γ_3 -процесс. Спектры $\lambda = f(T, K)$ показывают, что γ_3 -пик локальных диссипативных потерь расположен в области стеклообразного состояния ПММА, т.е. $T_{\gamma_3 \text{ max}} < T_{\alpha \text{ max}}$ (где $T_{i \text{ max}}$ – температура соответствующего максимума потерь $\lambda_{i \text{ max}}$ на спектре). Кроме того, наблюдается еще ряд пиков потерь в области хрупкого стеклообразного состояния ПММА ($T_{xp} = 244 \text{ K}$) [20] и в области высокоэластического состояния при

температурах $T > T_c$ (где T_c – температура структурного стеклования). Эти процессы при исследованиях механической релаксации имеют малую интенсивность $\lambda_{i \text{ max}}$ относительно α - и γ_3 -релаксации и недостаточно изучены. Следует отметить, что исследования процессов структурной подвижности элементов, ответственных за проявление пиков потерь на спектрах внутреннего трения, другими методами, например, методами диэлектрической релаксации, может изменить соотношение интенсивностей потерь энергии внешнего воздействия для этих процессов [21]. Однако следует отметить, что динамический метод внутреннего трения, или метод релаксационной спектроскопии, является универсальным, так как механическое воздействие на исследуемую систему выводит все структурные подсистемы из положения механического и термодинамического равновесия, в то время как другие методы, например, метод диэлектрической релаксации – только те подсистемы, которые обладают дипольным моментом [7]. К разряду мало изученных процессов механической релаксации относятся процессы, связанные с локальным диполь-дипольным взаимодействием (π -процесс) и надсегментальным упорядочением молекулярных полимерных цепей (χ -процесс).

Изучение влияния различного типа излучений на физико-механические и физико-химические характеристики ПММА различной молекулярной массы показывает, что такие воздействия могут инициировать изменение интенсивностей различных пиков потерь на спектре $\lambda = f(T, K)$. Это вызывается качественными или количественными изменениями в соотношениях вклада структурных подсистем в общий процесс диссипации энергии внешнего воздействия на исследуемую систему. Такое инициирование релаксационных процессов позволяет не только закрыть дискуссионный вопрос о наличии или отсутствии тех или иных малоинтенсивных локальных диссипативных явлений, но и детально их исследовать методами механической релаксации.

В данном обзоре будут рассматриваться вопросы, связанные с теоретическим анализом основной связи между химическим строением и структурой ПММА и реакцией различных структурных элементов этой системы на внешние механические воздействия при различных температурах и частотах. Данный анализ проводится по спектрам внутреннего трения.

II. Спектры внутреннего трения. Методы исследования и образцы

Основной формой внешних полевых воздействий при определении внутреннего трения в ПММА

^[1] δ – угол сдвига фаз между механическим напряжением, возникающим в системе, и деформацией; λ – логарифмический декремент затухания колебательного процесса; T – температура.

является динамический метод. Однако следует отметить, что динамический и статический методы исследования связи между структурой системы и реакцией ее на внешние силовые полевые воздействия дополняют друг друга, хотя между ними имеется весьма существенное различие. Основным отличием является то, что при статических внешних воздействиях реакция исследуемой системы представляется как реакция сплошной однородной сосредоточенной системы (или несущей агрегатной структурной подсистемы [1–3]), независимо от того, исследуется релаксация или ретардация. Данный метод является практически нечувствительным для выявления и, тем более, исследования всех релаксационных процессов, кроме стеклования. Динамический режим внешнего силового воздействия на исследуемую систему в режиме нерезонансных вынужденных изгибных колебаний осуществляется по соотношению вида:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin \omega t, \quad (1)$$

где ε_0 и $\varepsilon(t)$ – соответственно амплитудное и текущее значение деформационного прогиба исследуемого образца в точке приложения внешней деформирующей силы; ω – частота внешнего деформирующего воздействия ($\omega = 2\pi\nu$), c^{-1} ; ν – гармоническая частота, Гц;

в режиме свободных затухающих крутильных колебаний – по соотношению:

$$\varphi(t) = \varphi_0 \exp^{-\beta t} = \varphi_0 \exp\left[-\left(\frac{\lambda}{\pi}\right)t\right] \quad (2)$$

где φ_0 и $\varphi(t)$ – соответственно амплитудное и текущее значение угла закручивания незакрепленного конца исследуемого образца; λ – логарифмический декремент процесса; β – коэффициент затухания; T – период колебательного процесса; t – время.

В этом случае реакция системы может быть представлена в виде дифференцированной реакции совокупности структурных подсистем (распределенной системы), образующих данную систему. Каждая структурная подсистема, входящая в образование исследуемой системы, имеет определенную, регистрируемую экспериментально, квазинезависимость своей реакции на внешнее полевое воздействие. Динамические методы позволяют получать спектры потерь, или спектры внутреннего трения в широком температурно-частотном интервале. Это, в свою очередь, позволяет экспериментально наблюдать реакцию каждой структурной подсистемы при определенных температурах и частотах внешнего воздействия, определять энергетические характеристики

диссипативных процессов при подвижности различных структурных подсистем, изменения физико-механических и физико-химических характеристик при изменениях условий внешних воздействий, отождествить каждую подсистему с определенной структурно-кинетической единицей, подвижность которой обуславливает диссипацию энергии в локальном объеме, что и проявляется в виде пика потерь на спектре внутреннего трения [22].

В данном обзоре приводятся спектры внутреннего трения, полученные в режиме нерезонансных изгибных вынужденных колебаний (диапазон частот от 10^{-2} до 10^2 Гц) и свободно затухающих крутильных колебаний (частота $\nu \approx 1$ Гц) [23] для образцов прямоугольного поперечного сечения. В режиме свободно затухающих крутильных колебаний (рис. 1) напряжения по поперечному сечению исследуемого образца распределены следующим образом: на широкой грани $\sigma_{xy_{\max}} \approx 0.9 H \cdot \text{мм}^{-2}$, на узкой – $\sigma_{xy_{\max}} \approx 0.75 H \cdot \text{мм}^{-2}$. Таким образом, при кручении прямоугольного образца имеет место не только неравномерное распределение напряжения по сечению, но и различные величины напряжений на гранях. Наибольшее напряжение будет на поверхности той грани, которая ближе к оси бруса. Максимальное значение напряжения на диагонали по величине меньше, чем напряжения по граням образца.

Для нерезонансных вынужденных изгибных колебаний использовался режим отнулевого колебательного процесса, реализуемый на стандартной установке динамического механического анализа (ДМА) при трехточечном изгибе (рис. 2). В этом случае реализуется внешнее воздействие $F(t) = F_0 \sin(\omega t \cdot 2^{-1})$, а параметры деформации прямого поперечного изгиба исследуемого образца определяются для максимального значения внешней силы F_0 . При выбранном значении силы $F_0 = 1 \cdot 10^{-2} H = \text{const}$, максимальный изгибающий момент в образце возникает в поперечном сечении, проходящем через точку приложения внешней силы $F(t)$. Значение этого момента равно $M_{x_{\max}} = 1.1 \cdot 10^{-1} H \cdot \text{мм}$. Максимальный прогиб образца в данном сечении определяется из дифференциального уравнения упругой линии образца и равен $y_{\max} \approx 4 \text{ мм}$. Максимальное значение нормальных напряжений, возникающих в данном сечении, равно $\sigma_{\max} = 4.4 \cdot 10^{-1} H \cdot \text{мм}^{-2}$. При этом верхние волокна образца, расположенные выше нейтральной линии $n-n$, находятся в режиме сжатия от 0 до $-\sigma_{c_{\max}} = -4.4 \cdot 10^{-1} H \cdot \text{мм}^{-2}$, а нижние – в режиме растяжения от 0 до $+\sigma_{p_{\max}} = 4.4 \cdot 10^{-1} H \cdot \text{мм}^{-2}$. Данный диапазон изменения напряжений находится в интервале, который существенно ниже, чем предел пропорциональности ПММА [19] $\sigma_{np} = 5 H \cdot \text{мм}^{-2}$. Полученные значения максимальных напряжений значительно ниже, чем пределы пропорциональности

σ_{np} и пределы упругости $\sigma_{упр}$, т.е. удовлетворяются соотношения $\sigma_{ij} < \sigma_{np}$ и $\varepsilon_{ij} < \varepsilon_{np}$, или для касатель-

ных напряжений $\sigma_{ij} < \sigma_{np}$ и $\varepsilon_{ij} < \varepsilon_{np}$, и имеет место амплитудно-независимое внутреннее трение [24].

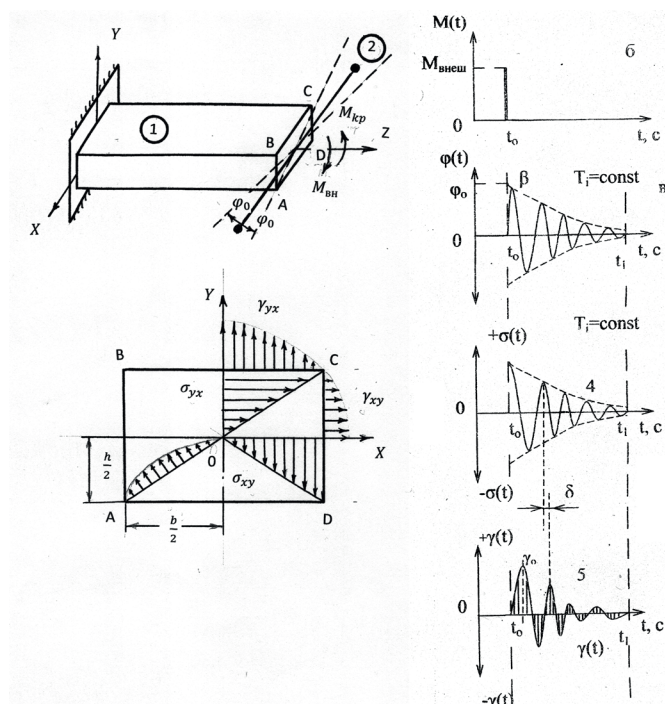


Рис. 1. Возбуждение в образце прямоугольного поперечного сечения ПММА свободных затухающих крутильных колебаний и эпюры распределения напряжений σ_{ij} и деформаций γ_{ij} по сечению.

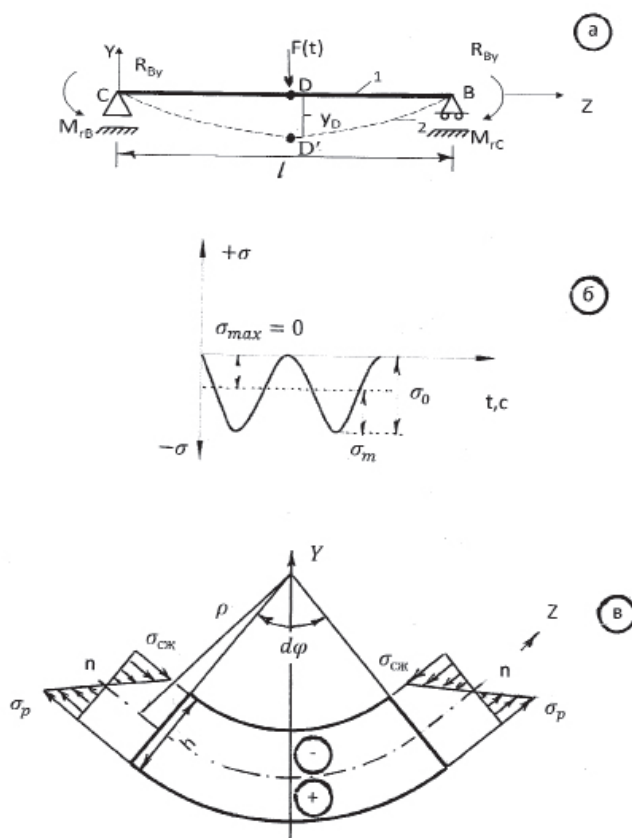


Рис. 2. Возбуждение вынужденных нерезонансных изгибных колебаний в отнулевом режиме и эпюры распределения напряжений в плоскостях образца выше и ниже нейтральной линии $n - n$.

Изменение температуры исследования ПММА в этом режиме практически до температуры стеклования не влияет на выполнение соотношения $\sigma_{ii} < \sigma_{np}$, т.е. система реагирует на внешнее воздействие упруго. При этом следует отметить, что повышение температуры исследуемых систем ведет к понижению значений σ_{np} и σ_{ynp} , т.е. $\sigma_{np} = f(T, K)$ и $\sigma_{ynp} = f(T, K)$. Это приводит к изменению угла наклона линейного участка на диаграмме $\sigma = f(\varepsilon)$ и соответственно уменьшению модуля упругости системы (рис. 3). Однако, если амплитудное значение ε_0 внешнего деформирующего воздействия $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t \cdot 2^{-1})$ меньше, чем предельное значение деформации пропорциональности, т.е.:

$$\varepsilon_0 \leq \varepsilon_{np} \Rightarrow \begin{cases} \sigma_{ii} \leq \sigma_{np} \\ \sigma_{ij} \leq \sigma_{np} \end{cases} \quad (3)$$

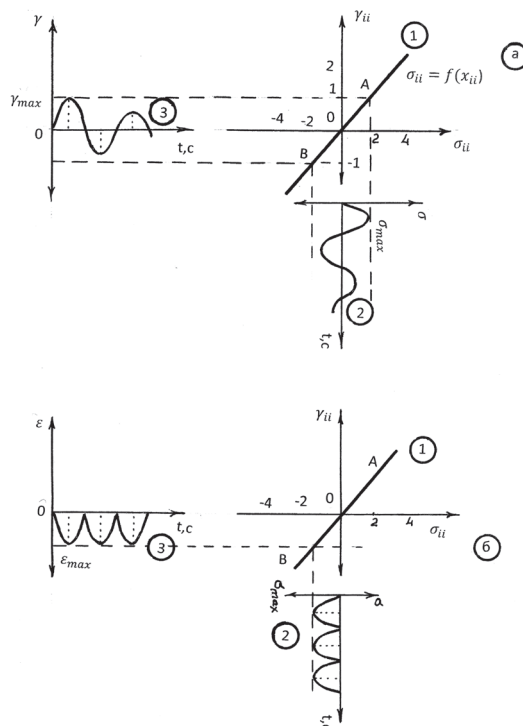


Рис. 3. Режимы определения амплитудно независимого внутреннего трения по сопоставлению зависимости $\sigma_{ii} = f(\gamma_{ii})$ «напряжение – деформация» (прямая 1), полученной в статическом режиме, с максимальными значениями напряжения $\sigma = f(t, c)$ (кривые 2) и деформации $\gamma = f(t, c)$ (кривые 3) по сечению образца в режиме свободных колебаний (а) и вынужденных изгибных колебаний (б). γ и ε – деформация сдвига и растяжения–сжатия соответственно.

Исходя из химической структуры полимерной цепи ПММА (рис. 4) следует ожидать существования ряда мелкомасштабных диссипативных процессов, связанных с внутримолекулярными формами движений атомных групп относительно различных осей, не совпадающих с осью главной цепи. По классификации диссипативных процессов [5] все вращательные движения (степени свободы) атомных групп относительно оси полимерной цепи обозначаются

то система продолжает упруго реагировать на это воздействие. Следует отметить, что соотношение (3) удовлетворяется и для динамического режима исследования выбранных систем, если частоты внешнего воздействия находится в интервале от 10^{-2} до 10^2 Гц.

Исследуемые образцы ПММА различной молекулярной массы синтезированы в НИИ химии и технологии полимеров им. В.А. Каргина.

На спектрах внутреннего трения для пластифицированного и непластифицированного ПММА ($M_w = 5 \cdot 10^6$) (рис. 4) наблюдается ряд пиков диссипативных потерь, расположенных при разных температурах [20]. Конкретные температуры $T_{i_{max}}$ проявления наблюдаемых диссипативных процессов определены по максимумам в пиках потерь $\lambda_{i_{max}}$ на спектрах $\lambda = f(T)$.

как β -процессы. В цепи ПММА (рис. 4а) имеется две такие группы: $-CH_2$ (β_{CH_2} -процесс) и $C(CH_3)COOCH_3$ (β -процесс). Все вращательные степени свободы относительно осей, перпендикулярных оси полимерной цепи, относящиеся к боковым группам, обозначаются как γ -процессы релаксации. К ним относится вращение метильной группы $-CH_3$ (γ_1 -релаксация) в эфирной группе $COOCH_3$, и α -метильной группы, связанной непосредственно с полимерной цепью (γ_2 -ре-

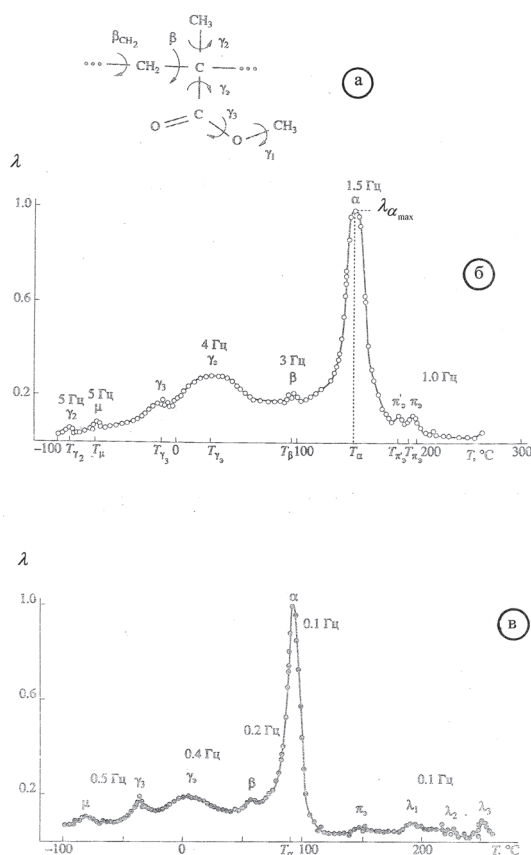


Рис. 4. Структура повторяющегося звена в полимерной цепи ПММА (а); спектр внутреннего трения, полученный методом свободных крутильных колебаний при частоте $\nu = 1.5$ Гц (б) и $\nu = 0.1$ Гц (в). Все обозначения даны по тексту.

лаксация). Более сложные крутильные движения осуществляются полярной группой $-OCH_3$ (γ_3 -релаксация) и всей эфирной группой $COOCH_3$ около поперечной оси цепи (γ_3 -релаксация).

Кроме того, мелкомасштабные процессы релаксации могут наблюдаться вследствие распада локальных физических узлов между полярными эфирными $COOCH_3$ -группами с дипольным моментом 1.9 Д (π_3 -релаксация), а локальные взаимодействия между эфирной и α -метильной группой CH_3 могут приводить к π'_3 -релаксации, близкой к π_3 -релаксации. Из-за случайного характера образования локальных физических узлов только часть боковых групп образует между собой диполь-дипольные связи, распад которых происходит при температурах π_3 - и π'_3 -переходов. Другая часть находится в свободном состоянии и способна совершать различные вращательные движения типа γ_1 -, γ_2 -, γ_3 - и γ_3 -процессов релаксации. Физико-химические характеристики этих мелкомасштабных процессов представлены в табл. 1. В полимерных системах в присутствии растворенной воды возможен еще один мелкомасштабный релаксационный процесс μ_H , возникающий вследствие распада физических узлов – слабых водородных связей между эфирными группами соседних цепей. По данным работ [21, 25, 26], в ПММА этот переход

связан с присутствием растворенной воды. В сухом образце данный переход не наблюдался. При частоте внешнего деформирующего воздействия $\nu = 0.98$ Гц и 50%-ной влажности температура данного релаксационного перехода в атактическом ПММА равна $T_{\mu_H} = -82^\circ C$, а в изотактическом ПММА при примерно той же частоте ($\nu = 1.14$ Гц) $T_{\mu_H} = -95^\circ C$. При частотах внешнего деформирующего воздействия $\nu = 3.5 \cdot 10^{-2}$ Гц; 5 Гц и $5 \cdot 10^2$ Гц пик потерь, соответствующий μ_H -процессу релаксации, наблюдается соответственно при температурах $-100^\circ C$; $-68^\circ C$ и $-29^\circ C$. Исследуемый ПММА с $M_w = 5 \cdot 10^6$ при частоте свободных затухающих колебаний $\nu \approx 1$ Гц обнаруживает данный релаксационный процесс при температуре $T_{\mu_H} = -80^\circ C$, что совпадает с данными работ [27–29]. Появление μ_H -перехода характерно для многих гидрофильных полимеров.

Как следует из полученных спектров внутреннего трения, самые интенсивные диссипативные процессы относятся к α - и γ_3 -переходам. Все другие диссипативные процессы имеют относительно слабую интенсивность и требуют для обнаружения на спектрах и своего детального описания дополнительных исследований спектров внутреннего трения в широком температурно-частотном диапазоне.

Таблица 1. Характеристики релаксационных процессов в ПММА

Релаксационный переход	Температура в максимуме потерь $T_{i\max}, ^\circ\text{C}$ $\nu = 1\text{Гц}$	Энергия активации $U_i, \text{кДж/мол}$	Коэффициент $B_i(\pm 20\%), c$	Кинетическая единица, ответственная за процесс
α	140	92	$5 \cdot 10^{-12}$	сегмент
γ_1	-188	7.1	$5.7 \cdot 10^{-6}$	Метильная группа CH_3 в эфирной боковой группе
γ_2	-109	22	$1.3 \cdot 10^{-8}$	Метильная боковая группа CH_3 в главной цепи
γ_3	-17	57	$3.2 \cdot 10^{-13}$	Группа OCH_3
γ_4	20	50	$2.5 \cdot 10^{-10}$	Эфирная группа COOCH_3
β	115	69	$8 \cdot 10^{-11}$	Звено полимерной цепи $\text{CH}_3\text{--C--COOCH}_3$
β_{CH_2}	-142	30	$1.6 \cdot 10^{-13}$	Метиленовая группа CH_2 в главной цепи
μ_H	-80	48	$1.8 \cdot 10^{-14}$	Водородная связь (адсорбированная вода)
π	~190	~110	$5 \cdot 10^{-14}$	Диполь-дипольный физический узел молекулярной сетки
λ_1	250	80	$1.6 \cdot 10^{-8}$	Микрообъемные физические узлы молекулярной сетки
λ_2	250	80	$6.1 \cdot 10^{-8}$	Микрообъемные физические узлы молекулярной сетки
λ_3	335	80	$2 \cdot 10^{-7}$	Микрообъемные физические узлы молекулярной сетки

III. Процессы α - и γ -релаксации

Температурно-частотные зависимости в координатах $\lg \nu = f\left(\frac{1}{T, K}\right)$ (рис. 5) для α - и γ -диссипативных релаксационных процессов являются криволинейными, что указывает на зависимость энергии активации этих процессов от температуры. Исходя из уравнения Больцмана-Аррениуса для описания температурной зависимости времени релаксации:

$$\tau_i = \tau_{0i} \exp\left(\frac{U_i}{kT}\right) \quad (4)$$

определяется связь между температурой процесса релаксации T_i и частотой внешнего деформирующего воздействия ν_i в виде [5]:

$$\frac{1}{T_i} = \frac{2.3k}{U_i} \lg \frac{c}{2\pi\tau_{0i}} - \frac{2.3k}{U_i} \lg \nu_i \quad (5)$$

или в виде:

$$\lg \nu_i = \lg \nu_{0i} - \frac{U_i}{2.3kT_i}, \quad (6)$$

где T_i – температура (например, $T_{\max}$), U_i – энергия активации i -го процесса релаксации, k – постоянная

Большмана, τ_{0i} – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса (в дальнейшем этот множитель будет представляться в виде, например, для α -процесса релаксации $\tau_{0i} \equiv B_\alpha$), c – безразмерный коэффициент. Предельная частота активации процесса определяется из соотношения:

$$\nu_{0i} = \frac{c}{2\pi\tau_{0i}}. \quad (7)$$

Температура процесса соответствует температуре максимального значения в пике диссипативных потерь на спектре внутреннего трения для соответствующего процесса релаксации. Из соотношения (7) следует одно из основных уравнений релаксационной спектроскопии, описывающее температурно-частотную взаимосвязь реакции структурно-кинетических элементов процесса на внешнее воздействие:

$$2\pi\nu_{0i}\tau_{0i} = c$$

$$\text{или в общем виде } 2\pi\nu_i\tau_i = c \rightarrow \omega_i\tau_i = c. \quad (8)$$

Данное соотношение в дальнейшем будет называться температурно-частотным соотношением Деборы [30]. Относительно величины безразмерного коэффициента c , в приведенных выше соот-

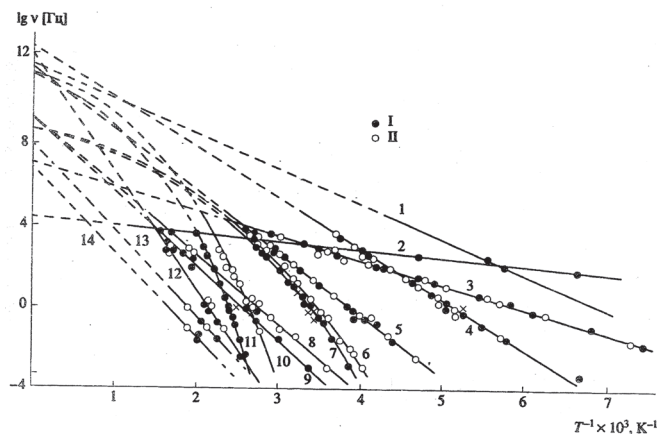


Рис. 5. Температурно-частотные зависимости для непластифицированного (I) и пластифицированного (II) ПММА [20, 21, 26, 27]. Релаксационные процессы: 1 – β_{CH_2} ; 2 – γ_1 ; 3 – γ_2 ; 4 – μ ; 5 – γ_3 ; 6 – γ_3 (пласт.); 7 – γ_3 (непласт.); 8 – β (пласт.); 9 – β (непласт.); 10 – α (пласт.); 11 – α (непласт.); 12 – π_3 и π'_3 ; 13 – χ_1 ; 14 – χ_3 .

ношениях, имеется определенная неоднозначность. В некоторых положениях теории релаксационной спектроскопии величина данного коэффициента связывается с масштабностью процесса релаксации: для крупномасштабных процессов этот коэффициент может принять значение, равное 10, а для мелкомасштабных – единице [5–7].

Данный подход является, в определенной степени, субъективным. Как показывают последние экспериментальные исследования по релаксационным процессам в облученном ПММА, определенный крупномасштабный диссипативный процесс в зависимости от дозы облучения может резко снизить свою интенсивность и стать мелкомасштабным или даже полностью выродиться. С позиций феноменологической теории неупругости, любой упруговязкий процесс, проявляемый на спектре внутреннего трения в виде пика диссипативных потерь, может быть описан уравнением стандартного линейного тела [24]:

$$\lambda_i = 2\lambda_{i_{\max}} \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (9)$$

Из данного соотношения следует, что изменяющаяся по температуре (вследствие температурного изменения τ) величина диссипации λ_i достигает своего максимального значения $\lambda_{i_{\max}}$ при выполнении условия $\omega\tau = 1$. Соотношение (9) не зависит от того, какой интенсивности диссипативный процесс, поэтому и коэффициент не должен зависеть от интенсивности. Таким образом, на основании соотношений (8) и (9) следует в дальнейшем принимать значение коэффициента $c = 1$. Следует отметить, что это справедливо для диссипативных процессов, имеющих релаксационную природу. Относительно процессов диссипации, имеющих другую природу, требуется

дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования.

Стандартная температура стеклования (α -процесс релаксации), определяемая методами релаксационной спектроскопии, при значении времени релаксации процесса $\tau_i = 3 \cdot 10^2$ с или частоте внешнего деформирующего воздействия $\nu = 5.3 \cdot 10^{-3}$ Гц в соответствии с температурно-частотными зависимостями (рис. 5) принимает следующие значения: $T_c = 109^\circ\text{C}$ и $T_c = 75^\circ\text{C}$ для непластифицированного и пластифицированного дибутилфталатом ПММА. Экстраполяция температурно-частотных кривых 10 и 11 (рис. 5) на ось ординат (ось $\lg \nu$) позволяет найти для α -релаксации в соответствии с уравнением (6) при значении $\frac{1}{T_i} = 0$ логарифм предельной частоты колебания релаксирующего элемента на дне потенциальной ямы, т.е. значение $\lg \nu_0$. Экстраполяция экспериментальных зависимостей $\lg \nu_i = f\left(\frac{1}{T, K}\right)$ может быть произведена различными способами (например, по методу Лагранжа [31]), однако следует отметить то, что в данной операции экстраполяция производится на бесконечные температуры ($T \rightarrow \infty$), что является физически бессмысленным, но математически вполне приемлемым. Учитывая, что предельная частота ν_0 и время релаксации τ_0 связаны соотношением (8), определяется предэкспоненциальный коэффициент τ_0 в уравнении Аррениуса для описания температурной зависимости времени релаксации. Как для непластифицированного, так и для пластифицированного ПММА значение $\nu_{0_\alpha} = 3.16 \cdot 10^{11}$ Гц и, следовательно, $\tau_{0_\alpha} = \tau_{0_\alpha} = 5 \cdot 10^{-12} (\pm 20\%)$ с. Такое значение τ_{0_α} характерно для гибкоцепных полимеров [5] и относится к сегменту цепи, как структурно-кинетическому релаксирующему элементу. В данном случае введение пластификатора оказывает влияние только на снижение величины энергии активации U_α

и, следовательно, на снижение значения температуры $T_{\alpha_{\max}}$ диссипативного процесса в максимуме пика потерь $\lambda_{\alpha_{\max}}$ на спектре внутреннего трения.

Из соотношения (5) следует, что энергию активации диссипативного процесса α -процесса релаксации, т.е. $U_i \equiv U_\alpha$, можно рассчитать по величине температуры $T_{\alpha_{\max}}$ и частоте ν внешнего деформирующего воздействия на структурно-кинетический элемент исследуемой системы:

$$U_\alpha = 2.3kT_{\alpha_{\max}} \lg \frac{1}{2\pi\nu\tau_{0\alpha}}. \quad (10)$$

При стандартной температуре стеклования $T_a = T_c = 109^\circ\text{C}$, $U_a = 101 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и $T_c = 75^\circ\text{C}$, $U_c = 92 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ соответственно. Известное уравнение Фогеля-Фульчера-Таммана (ФФТ):

$$U_\alpha = \frac{U_\infty}{\left(1 - \frac{T_{0\alpha}}{T}\right)} \quad (11)$$

в координатах $\frac{1}{U_\alpha} = f(T, K^{-1})$ представляется в виде прямой линии, что позволяет определить по экспериментальным данным константы U_∞ и $T_{0\alpha}$. Для α -релаксации в ПММА из данного определения следует, что: $U_\infty = 37.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $T_0 = 250\text{K}$ (непластифицированный) и $U_\infty = 45.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $T_0 = 168\text{K}$ (пластифицированный).

Экстраполяция зависимостей 6 и 7 температурно-частотной диаграммы (рис. 5) для γ -диссипативного процесса дает для непластифицированного и пластифицированного ПММА значение предельной частоты $\nu_0 = 6.3 \cdot 10^8 \text{ Гц}$, чему соответствует значение $\tau_{0\gamma} = 2.5 \cdot 10^{-10} \text{ с}$. Для γ -релаксации значение стандартной частоты равно $\nu = 5.3 \cdot 10^{-4} \text{ Гц}$, при которой стандартная температура максимума диссипативных потерь на спектре соответственно равна -19°C и -28°C . Значения величины энергии активации γ -релаксации, рассчитанные по уравнению, аналогичному соотношению (10), имеет значение для констант уравнения ФФТ значения $U_\infty = 43.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $T_0 = 113\text{K}$ и $U_\infty = 48.1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $T_0 = 92\text{K}$ для непластифицированного и пластифицированного ПММА.

Из экспериментальных спектров внутреннего трения в рассмотренном диапазоне частот внешнего деформирующего воздействия (рис. 4) и температурно-частотных диаграмм (рис. 5) следует, что при частотах ниже 10^4 Гц γ -максимум диссипативных потерь $\lambda_{\gamma_{\max}}$ всегда находится ниже по температурной шкале, чем α -максимум диссипативных потерь $\lambda_{\alpha_{\max}}$ на спектре. Но при высоких частотах ($\nu > 10^6 \text{ Гц}$) максимумы α - и γ -диссипативных потерь на спектре внутреннего трения, смещаясь в область высоких

температур, теоретически (в соответствии с температурно-частотными диаграммами) могут поменяться своими местами. Сначала на спектре внутреннего трения будет наблюдаться α -процесс релаксации, соответствующей изменению реакции ПММА с упругой (соответствующей стеклообразному состоянию) на неупругую (соответствующую высокоэластическому состоянию). Природа γ -процесса релаксации связывается с вращением эфирной группы вокруг собственной оси, а не вокруг оси цепи вместе с боковой группой CH_3 , что характерно для β -процесса релаксации. Известно, что при замене группы CH_3 на атом водорода ПММА переходит в полиметилакрилат с температурой стеклования $T_c = 8^\circ\text{C}$. Таким образом, роль боковой группы CH_3 в релаксационных свойствах полимера является очень существенной, так как замена атома водорода H на группу CH_3 приводит к повышению температуры T_c максимума диссипативных потерь на спектре внутреннего трения примерно на 100 градусов. Если затем группу CH_3 заменить на полярный атом хлора, имеющий такой же объем, что и группа CH_3 , то на спектре наблюдается дальнейшее повышение температуры T_c на 30 градусов. Роль полярного атома хлора видна из сравнения ПП ($T_c = -80^\circ\text{C}$) и ПВХ ($T_c = +80^\circ\text{C}$). Исследование α - и γ -диссипативных потерь в ПММА по спектрам внутреннего трения [27], а также полиэтилметакрилата, поли-н-пропилметакрилата и поли-н-бутилметакрилата, в которых вместо CH_3 -боковой группы соответственно присутствуют группы $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_3$ и $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_3$, показало, что если у ПММА при частоте $\nu = 1 \text{ Гц}$ температуры максимумов диссипативных потерь для α - и γ -процессов релаксации были соответственно равны $T_\alpha = 131^\circ\text{C}$ и $T_\gamma = 25^\circ\text{C}$, что согласуется с данными, полученными в настоящей работе (табл. 1), то при увеличении числа групп CH_2 в боковом радикале температура $T_{\alpha_{\max}}$ α -процесса релаксации снижается и достигает 50°C для поли-н-бутилметакрилата. При этом смещение температурного положения α -процесса релаксации к более низким температурам приводит к частичному перекрытию на спектре внутреннего трения диссипативного γ -процесса релаксации. При этом с увеличением числа групп CH_2 в боковом радикале температурное положение диссипативного γ -процесса релаксации остается без изменения. Эти результаты являются убедительным доказательством правильности предположения, что природа γ -процесса релаксации связана с вращением эфирной группы вокруг собственной оси.

Исследование γ -процесса релаксации в атактическом и синдиотактическом ПММА [21, 25, 26] показало, что в изотактическом ПММА, у которого температура стеклования равна $T_a \approx 40^\circ\text{C}$, γ -процесс не наблюдается. Это вызвано тем, что α - и γ -макси-

мумы диссипативных потерь на спектре внутреннего трения накладываются и перекрывают друг друга, и на спектре имеет место один размытый максимум потерь. Исследование γ_3 -процесса релаксации [28] согласуются с данными, полученными позднее [20], если учесть зависимость температурного положения максимума T_{γ_3} диссипативных потерь этого процесса на спектре внутреннего трения от частоты ν внешнего деформирующего воздействия.

Следует отметить, что результаты, получаемые методами механической и диэлектрической релаксации, могут различаться вследствие полярности боковой эфирной группы. Температурно-частотные зависимости (рис. 5) прогнозируют, что в области больших частот ν температуры T_{γ_3} и T_{γ_2} для γ_3 - и γ_2 -диссипативных процессов сближаются, и оба перехода на спектре будут представлены одним максимумом потерь. Это наиболее часто наблюдается для диэлектрической релаксации. Другой особенностью является тот экспериментально наблюдаемый факт, что на спектре диэлектрических потерь γ_3 -максимум является самым интенсивным, в то время как на спектре внутреннего трения наиболее интенсивным является α -максимум потерь. Это связано с тем, что дипольный момент эфирной группы весьма значителен, и диэлектрические потери в области максимума пропорциональны не только количеству диполей, участвующих в процессе реакции на внешнее электрическое воздействие, но и квадрату дипольного момента. Анализ данных работ по диэлектрической релаксации [32, 33] показал, что два максимума потерь, наибольший из которых наблюдается при температуре 35°C ($\nu = 20$ Гц) или при 50°C ($\nu = 80$ Гц) и наименьший при 113°C ($\nu = 20$ Гц) или 120°C ($\nu = 80$ Гц), соответствуют γ_3 - и γ_2 -диссипативным процессам, так как температуры T_{α} и T_{β} значительно выше ($\approx 170 \div 180^\circ\text{C}$ при $\nu = 20$ Гц). Из этого следует, что группа ОНЗ является диэлектрически более активной, чем эфирная группа COOCH_3 , что и подтверждается данными по ДЛП [34]. Энергия активации γ_3 -диссипативного процесса равна 49.5 кДж·моль⁻¹ ($T_{\gamma_3} = 20^\circ\text{C}$) при частоте $\nu = 1$ Гц (табл. 1), а при стандартной частоте $\nu = 5.3 \times 10^{-4}$ Гц и температуре $T_{\gamma_3} = -19^\circ\text{C}$ (в соответствии с температурно-частотной диаграммой (рис. 5) расчет по уравнению (10) дает значение энергии активации 58.5 кДж·моль⁻¹. В работе [35] определены потенциальные барьеры релаксационной подвижности эфирной группы для различных микроструктур полимерных цепей. Во всех случаях энергия активации имеет значение 70–95 кДж·моль⁻¹, что выше, чем полученное значение по данным исследований [20, 28]. Данное значение ближе к значению энергии активации для β -процесса релаксации (69 кДж·моль⁻¹). В работе [36] методами механической релаксации ниже температуры стеклования было выявлено два

релаксационных процесса с энергиями активации 15.5 и 71 кДж·моль⁻¹. Данные процессы согласуются с результатами исследований по внутреннему трению и соответствуют γ_2 и β -процессам диссипации.

Особые температурные точки в области стеклования. Детальное исследование спектров внутреннего трения и температурно-частотной зависимости для α -процесса релаксации в непластифицированном ПММА [37] $M_w = 5 \cdot 10^6$ показывает, что в области перехода системы из жидкого в стеклообразное состояние выше температуры стеклования T_g наблюдаются особые температурные точки T_F и T_K . Эксперименты по рассеянию нейтронов [38–42] показали, что в области стеклования линейных полимеров наблюдаются особые температурные точки при переходе из жидкого в стеклообразное состояние.

Характерной особенностью температурно-частотной зависимости для α -процесса релаксации является ее нелинейность, что отличает ее от линейных зависимостей для β - и β_{CH_2} -процессов (рис. 5). Так как значение предэкспоненциального коэффициента $\tau_a \equiv B_a$ (соотношение 4) не зависит от температуры, то нелинейность температурно-частотной зависимости связана с тем, что энергия активации U_a процесса α -релаксации зависит от температуры. Поэтому при различных температурах $T_{a_{\max}}$ (зависящих от частоты ν внешнего деформирующего воздействия) проявления максимального значения пика диссипативных потерь на спектре внутреннего трения величина U_a будет иметь различные значения. Так как температура $T_{a_{\max}}$ зависит от частоты ν , при сравнении релаксационных параметров различных диссипативных процессов как в одной, так и в различных исследуемых системах принимаются определенные стандартные условия. Так и температура $T_{a_{\max}}$ при стандартных условиях, обозначаемая как T_c , определяется термодинамическими методами структурной релаксации при скорости нагревания исследуемой системы, равной 2 градуса в минуту [5, 43].

Тщательный анализ температурно-частотной зависимости для α -процесса релаксации (рис. 5) позволяет предположить, что в ПММА, в области температур перехода из жидкого в стеклообразное состояние, имеются определенные структурные и релаксационные особенности. Из данной температурно-частотной зависимости следует, что при низких частотах внешнего деформирующего воздействия (низкие температуры $T_{a_{\max}}$) на этой зависимости наблюдаются изломы. Более детальная картина проявления этого наблюдается при анализе температурной зависимости энергии активации α -процесса релаксации в координатах $10^2 \cdot U_a^{-1} = f(10^3 \cdot T, K^{-1})$ (участок FKG , рис. 6). Прямая линия на участке LF соответствует расчету температурной зависимости энергии

α -процесса релаксации по уравнению Фогеля-Фулчера-Таммана с коэффициентами $U_{\infty} = 38 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $T_0 = 250 \text{ К}$. Точка F начала отклонения от линейной зависимости соответствует температуре $T_F = 147^\circ \text{С}$. Аномальная область оканчивается точкой K , что соответствует температуре $T_K = 122^\circ \text{С}$, что выше стандартной температуры стеклования на 13 градусов.

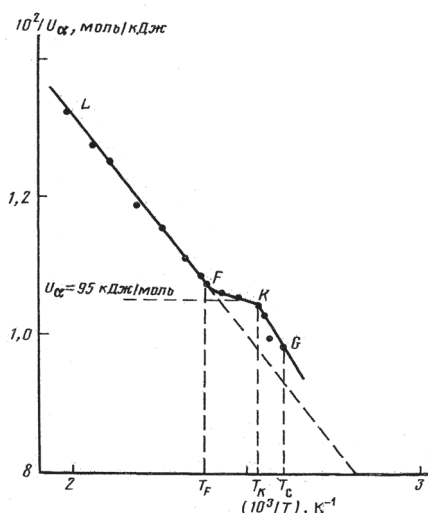


Рис. 6. Температурная зависимость энергии активации α -процесса релаксации в непластифицированном ПММА.

Согласно выводам авторов работ [44–46] по рентгеноструктурному анализу полимерных неорганических стеклообразных систем (на примере стеклообразного B_2O_3), при переходе данных систем из жидкого структурного состояния в стеклообразное может наблюдаться несколько особых температурных точек. Эти точки относятся к структурным изменениям, поэтому положение температурных точек T_F и T_K не зависит от частоты внешних деформирующих воздействий. Считается, что при температуре T_F замораживаются длинноволновые (большие) флуктуации плотности исследуемой системы. Во флуктуационной теории стеклования аморфных систем [47] считается, что при температуре стеклования замораживается подвижность больших флуктуаций плотности. При значительных скоростях охлаждения исследуемых систем замораживание подвижности больших флуктуаций плотности происходит при температуре выше, чем температура T_F . При малых скоростях охлаждения замораживание подвижности больших флуктуаций плотности происходит при температуре T_F , а стеклование происходит при температуре $T_C < T_F$. В теории стеклования [47] большие флуктуации связываются с процессами образования дырок в жидкостях, поэтому для температуры T_F можно принять интерпретацию, что при данной температуре происходит начало замораживания процесса дыркообразования, который заканчивается при

температуре T_K . Таким образом, температура T_K означает окончание процесса дыркообразования и начало перехода системы в неэргодическое состояние. При медленном понижении температуры температура T_C имеет меньшее значение, чем температура T_K и происходит структурный переход исследуемой системы из эргодического в неэргодическое состояние. Таким образом, только при температурах выше температуры T_K равновесная структура жидкости изменяется при изменении температуры.

В соответствии с данными рентгенографических исследований [44–46], равновесная структура исследуемой системы принимает при температуре T_K заверченный характер, и при дальнейшем понижении температуры структура не изменяется, хотя молекулярная подвижность элементов структуры (сегментальная подвижность) сохраняется вплоть до температуры стеклования T_C , при достижении которой замораживается и данный вид структурно-кинетической подвижности. С позиций флуктуационной теории можно считать, что ниже температуры T_K происходит торможение подвижности малых флуктуаций плотности, которые связываются с изменением ближнего межмолекулярного порядка. Вырождение данного типа структурно-кинетической подвижности происходит при достижении температуры стеклования T_C . Однако следует отметить, что и при температурах ниже T_C не все степени структурно-кинетической подвижности полностью вырождены. При температурах $T < T_C$ имеет место изменение ближнего внутримолекулярного порядка, или степени структурно-кинетической внутримолекулярной подвижности. Это может быть отнесено к вращательным и колебательным степеням свободы элементов определенных структурно-кинетических подсистем, образующих исследуемую систему (β - и γ -процессы).

IV. Релаксационные процессы β -группы

К этим процессам относятся β_{CH_2} - и β -процессы. Диссипативный процесс, связанный с локальной подвижностью групп CH_2 , определен как β_{CH_2} -процесс релаксации. Установлено, что в полимерах, у которых в главных цепях имеются CH_2 -группы, при низких температурах (от -120 до -140°С) наблюдается диссипативный процесс, характеризуемый предэкспоненциальным коэффициентом $\tau_0 = 1.6 \cdot 10^{-13} \text{ с}$. Энергия активации данного процесса равна $U_i = 30 \pm 2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Этим параметрам соответствует β_{CH_2} -процесс релаксации (табл. 1). Локальная подвижность CH_2 -групп наблюдается у поли-*n*-пропилметакрилата и поли-*n*-бутилметакрилата в боковых цепях $\text{CH}_2 \dots \text{CH}_3$ в виде диссипативного β'_{CH_2} -процесса при температуре $T = -180^\circ \text{С}$ [27]. Данный процесс наблюдается при более низких температурах вследствие того, что конец боковой це-

почки свободен, и это облегчает вращение CH_2 -групп по сравнению с полиэтиленом (ПЭ) и другими полимерами, в которых группы CH_2 в полимерных цепях не имеют свободных концов. По данным длинно-волновых ИК-спектров [48], в ПММА наблюдаются полосы поглощения при 95 и 225 $см^{-1}$, что соответствует периодам колебаний кинетических единиц $\Theta_i = 3.5 \cdot 10^{-13}$ с и $\Theta_i = 1.5 \cdot 10^{-13}$ с. Если учесть одно из основных положений релаксационной спектроскопии, что $\Theta_i \equiv \tau_{0_i}$, то эти переходы примерно соответствуют значениям $\tau_0 = 3.2 \cdot 10^{-13}$ с для γ_3 -процесса и $\tau_0 = 1.6 \cdot 10^{-13}$ с для β_{CH_2} -процесса (табл. 1). Следует также отметить, что данные колебательной спектроскопии [49, 50] для водородной связи $O-H...O$ определяют период колебаний $\Theta_i = (1.1 \div 1.4) \cdot 10^{-14}$ с, что согласуется с данными, полученными методами внутреннего трения для μ_H -релаксации ($\tau_0 = 1.8 \cdot 10^{-14}$ с).

Релаксационный β -процесс представляет собой более сложное явление, так как кинетическая единица вращения вокруг оси цепи представляет собой более сложную конструкцию, состоящую из двух боковых радикалов – эфирной группы и метильной группы. Данный тип локальной подвижности структурно-кинетической единицы в ПММА представляет собой единый тип движения, включающий в себя поворотно-изомерные крутильные движения скелета цепи с внутренним вращением в боковых группах [51].

По теоретической оценке энергия активации составляет 71–84 кДж·моль⁻¹, что согласуется с данными по внутреннему трению (69 кДж·моль⁻¹ для β -релаксации).

На температурно-частотных диаграммах (рис. 5) прямые 8 и 9 относятся к β -процессу релаксации соответственно в пластифицированном и непластифицированном ПММА. Экстраполяция этих прямых на ось ординат приводит к одному и тому же значению $\lg \nu_0 = 9.3$ или $\nu_{0\beta} = 2.0 \cdot 10^9$ Гц, что приводит к величине предэкспоненциального коэффициента $\tau_\beta = 8.0 \cdot 10^{-11}$ с. Энергия активации этого процесса равна 69 кДж·моль⁻¹ для непластифицированного и 64 кДж·моль⁻¹ для пластифицированного ПММА. Таким образом, пластификатор влияет на процесс β -релаксации, смещая температуру максимума диссипативных потерь на спектре внутреннего трения на 28 градусов (табл. 1). Так как энергия активации β -процесса релаксации не зависит от температуры, то этот процесс может быть отнесен к некооперативному процессу, в отличие от α - и γ_3 -релаксационных процессов. Однако необычной особенностью β -процесса релаксации является его независимость от α -процесса релаксации. При низких частотах максимум диссипативных потерь β -процесса находится в области более низких температур, чем максимум потерь для α -процесса, а при высоких частотах – при более высоких температурах, чем максимум потерь

для α -процесса. Соответственно этому на температурно-частотных диаграммах (рис. 5) прямые 8 и 9 пересекают кривые линии 10 и 11, относящиеся к α -процессу релаксации. Для непластифицированного ПММА точка пересечения соответствует частоте $\nu = 10$ Гц (162°C). При этой частоте β -максимум потерь совпадает с α -максимумом потерь. Эта особенность выделяет ПММА среди других линейных полимеров без объемных боковых групп (ПЭ, ПА-6 и т.д. [52]). Для цепей, содержащих группы CH_2 , при значении частоты $\nu_0 = 1 \cdot 10^{12}$ Гц предэкспоненциальный коэффициент равен $\tau_0 = 1.6 \cdot 10^{-13}$ с. Для ПММА этот процесс соответствует β_{CH_2} -релаксации, который представлен на температурно-частотной диаграмме (рис. 5) прямой линией 1.

Из полученных экспериментальных результатов по внутреннему трению следует вывод, что при низких частотах ($\nu < 10$ Гц) α -процессу релаксации предшествует размораживание подвижности групп CH_2 и $(CH_3)C(COOCH_3)$, а при больших частотах – только групп CH_2 . Следовательно, при высоких частотах внешнего деформирующего воздействия процесс перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое состояние обеспечивается гибкостью цепей вследствие вращения только групп CH_2 . Сравнение предэкспоненциальных коэффициентов τ_0 для β_{CH_2} - и β -процесса релаксации, представляющих по физическому смыслу период вращательных колебаний кинетических единиц около положения равновесия, показывает, что период колебаний метилэфирной группы вокруг оси цепи в 500 раз больше, чем период колебаний группы CH_2 . Относительно медленные движения метилэфирной группы связаны, прежде всего, с ее громоздкостью.

V. Процессы γ -релаксации ниже температуры стеклования

К ним относятся γ_1 , γ_2 и γ_3 -диссипативные процессы. Самой подвижной в эфирной группе является метильная группа CH_3 , поэтому γ_1 -процесс среди них является самым низкотемпературным. На спектрах внутреннего трения (рис. 4) ниже температуры T_α могут проявиться все локальные диссипативные процессы, относящиеся к γ -процессам релаксации, а также процессы β_{CH_2} и μ_H -переходы. В интервале температур между $T_{\beta_{CH_2}}$ и T_{μ_H} проявляется самый низкотемпературный из γ -процессов релаксации, а именно γ_1 -локальный диссипативный процесс. Менее подвижна группа CH_3 , присоединенная к скелету полимерной цепи, поэтому температура γ_2 -диссипативного процесса проявляется при несколько более высоких температурах (при постоянстве частоты внешнего деформирующего воздействия). Как следует из анализа температурно-частотных диаграмм (рис. 5), γ_1 -процесс релаксации характеризуется по-

логой прямой с большим предэкспоненциальным коэффициентом $\tau_0 = 5.7 \cdot 10^{-6}$ с и малым значением энергии активации, а γ_2 -релаксация – более крутой прямой с меньшим предэкспоненциальным коэффициентом $\tau_0 = 1.26 \cdot 10^{-8}$ с и в три раза большей энергией активации. Отношение предэкспоненциальных коэффициентов τ_0 или периодов колебаний Θ_i CH_3 -групп в γ_1 - и γ_2 -релаксациях составляет 450. Так как по своей массе группы CH_3 не различаются, то различие в периодах колебаний $\Theta_i = 2\pi\sqrt{m/k_i}$ происходит из-за разницы в значениях силовых коэффициентов k_i в $2 \cdot 10^5$ раз. Это значит, что γ_2 -релаксации соответствуют высота потенциального барьера и крутизна значительно большие, чем для γ_1 -релаксации.

Вращательные колебания групп OCH_3 (γ_3 -релаксация) характеризуются меньшим значением величины предэкспоненциального коэффициента τ_0 и периодом колебаний Θ_i и значительно большим значением энергии активации U_p , чем для γ_2 - и γ_3 -релаксации. Вероятно, это связано с тем, что данная группа полярна и при ее вращении вокруг валентного угла необходимо преодолевать сильные взаимодействия с другими группами OCH_3 .

VI. Релаксационные процессы выше температуры стеклования

На спектрах внутреннего трения в области температур, больших, чем температура диссипативного процесса для α -процесса релаксации, наблюдается еще несколько локальных, разнесенных по температуре, диссипативных процессов. На температурно-частотных зависимостях (рис. 5) одна группа экспериментальных точек удовлетворительно укладывается на прямую линию 12. Эта прямая характеризует температурно-частотное положение максимумов диссипативных потерь на спектре внутреннего трения, обозначенных как π_3 - и π'_3 -переходы. Данные процессы относятся к распаду диполь-дипольных узлов. Так как температуры этих переходов различаются незначительно, в пределах разброса данных их невозможно разделить. Поэтому оба процесса определяются единой прямой с усредненными константами $\tau_i = 5 \cdot 10^{-14}$ с и $U_i = 110$ кДж·моль⁻¹. Аналогичный переход наблюдался в других полимерных системах с полярными боковыми группами. Например, в полиакрилонитриле (ПАН) и бутил-акрилонитрильных сополимерах диполь-дипольные узлы, образованные полярными боковыми группами CN , являются причиной появления π_N -диссипативного процесса [6, 53]. Энергия активации этого процесса релаксации, связанного с распадом локальных связей $CN...CN$, не зависит от числа нитрильных групп в сополимере ($U_{\pi_N} = 90$ кДж·моль⁻¹). Стандартная температура данного процесса, проявляемого на спектре внутреннего трения в виде пика диссипативных потерь, равна

$T_{\pi_N} = 90 \pm 5^\circ C$ и также не зависит от числа нитрильных групп в сополимере и имеет такое же значение, как для ПАН с максимальным числом групп CN . Однако увеличение числа групп CN в сополимерах существенно влияет на температуру стеклования. Но даже при максимальном содержании групп в ПАН, температура стеклования $T_c = 72^\circ C$ и остается ниже T_{π_N} . Аналогичное явление наблюдается и для ПММА, что следует из рассмотрения температурно-частотных диаграмм (рис. 5). Прямая линия 12 (π_3 -переходы) при всех значениях частот внешнего деформирующего воздействия находится в области более высоких температур, чем кривая линия 11 (α -процесс релаксации). Стандартная температура π_3 -перехода равна $\approx 95^\circ C$, что очень близко к температуре π_N -перехода. Несомненно, что наличие диполь-дипольных узлов в ПММА существенно влияет на температуру стеклования T_g и энергию активации α -процесса релаксации в ПММА. Одной из причин снижения температуры T_g в пластифицированном ПММА может быть уменьшение диполь-дипольных узлов физической сетки под действием молекул пластификатора, разрывающего эти узлы.

При низких частотах π_3 - и α -пики диссипативных потерь на спектре внутреннего трения сближаются, что следует из анализа поведения температурно-частотных зависимостей для этих релаксационных процессов (линии 11 и 12 на рис. 5). При достаточно низких частотах внешнего деформирующего воздействия π_3 - и π'_3 -максимумы диссипативных потерь на спектре внутреннего трения поглощаются значительно большим по интенсивности α -диссипативным процессом релаксации, как это происходит при частоте $\nu = 3.5 \cdot 10^{-2}$ Гц.

При низких частотах на спектрах внутреннего трения в области высоких температур наблюдается еще три максимума λ_1 , λ_2 и λ_3 . Эти обозначения даны по аналогии с эластомерными системами, у которых в высокоэластическом состоянии наблюдается ряд локальных диссипативных процессов релаксационной природы с аномально большими значениями предэкспоненциального коэффициента τ_0 и с величиной энергии активации примерно той же величины, что и для α -диссипативного процесса. При этом величина энергии активации имеет одинаковое значение для всех процессов λ -релаксации, но, в отличие от α -процесса, величина U_λ не зависит от температуры. На рис. 5 приведены прямые 13 и 14 для λ_1 - и λ_3 -релаксационных процессов, из которых следует, что энергия активации, равная 80 кДж·моль⁻¹, действительно близка к энергии активации α -процесса (82–92 кДж·моль⁻¹), а коэффициенты $\tau_0 = 10^{-7} \div 10^{-8}$ с значительно больше по величине, чем $\tau_{0_\alpha} = 5 \cdot 10^{-12}$ с для α -процесса релаксации. Согласно работам [5, 6], по аналогии с эластомерами, можно считать, что λ -про-

цессы релаксации в ПММА имеют ту же природу и обусловлены распадом микрообъемных физических узлов (ассоциатов) молекулярной сетки, представляющих собой упорядоченные микрообласти, состоящие из связанных сегментов. Эти узлы имеют флуктуационную природу и характеризуются достаточно большими временами релаксации. Считается, что в аморфных полимерах [54] сосуществуют три взаимопроницающие молекулярные сетки и соответственно физические узлы трех видов с большими временами релаксации. В деформированном методом термостимулированной усадки [55] ПММА при высоких температурах выше α -пика диссипативных потерь ($T_\alpha = 107^\circ\text{C}$) было обнаружено два диссипативных процесса. Методом бриллюэновской спектроскопии [56] было проведено исследование поведения акустических фононов в ПММА ($T_\alpha = 105^\circ\text{C}$). Выше T_α был обнаружен медленный процесс релаксации, время релаксации которого при температуре 123°C равно $2.2 \cdot 10^4$ с, что характерно для времен релаксации λ -процессов. При 123°C для ПММА $\lambda_1, \dots, \lambda_3$ -процессы характеризуются временами релаксации от $5 \cdot 10^3$ до $5 \cdot 10^4$ с. Сравнивая результаты для ПММА [28] с относительно низкой молекулярной массой $M_w > 10^6$ с данными [20], полученными для λ , можно сделать вывод, что температуры всех диссипативных λ -процессов практически не зависят от молекулярной массы при значении $M_w > 10^5$. Однако низкомолекулярный ПММА дает расщепление β - и α -пиков диссипативных процессов на спектрах внутреннего трения на два близких по температуре процесса: β и β_1 , α и α_1 . Это согласуется с тем фактом, что по данным пиролиза у ПММА с $M_w = 1.5 \cdot 10^5$, кроме сильных, имеются слабые связи C–C. Это может приводить к структурной неоднородности, характерной для многих аморфных линейных полимеров, состоящих из двух структурных составляющих. Расщепление β - и α -пиков потерь на спектрах внутреннего трения наблюдается для многих полимеров [57, 58].

Анализ полученных результатов из спектров внутреннего трения показывает, что молекулы пластификатора практически не оказывают влияния на большинство релаксационных диссипативных процессов (см. рис. 5). Кроме α -, β - и γ -процессов релаксации, все другие процессы для непластифицированного и пластифицированного ПММА описываются едиными прямыми. Эти процессы (за исключением λ -процессов) относятся к мелкомасштабным с кинетическими единицами, намного меньшими, чем размеры молекул пластификатора. Что же касается α -, β - и γ -процессов релаксации, то их кинетические единицы громоздки и сравнимы по размерам с молекулами пластификатора. Характерно, что пластификатор влияет на энергию активации этих переходов, но не на величину коэффициентов τ_0 . Три λ -пика

диссипативных потерь не смещаются под действием пластификатора. Это можно объяснить тем, что громоздкие молекулы дибутилфталата не проникают в микрообъемные физические узлы и тем самым не изменяют времена релаксации λ -процессов и их температуры проявления на спектрах внутреннего трения.

VII. Влияние структурных факторов и различных видов облучения на релаксационные процессы

Влияние β -процессов релаксации на α -релаксацию и стеклование. В линейных полимерах сегментальная подвижность и соответственно процесс α -релаксации связаны с вращательным движением связей C–C и других простых связей в главных полимерных цепях вместе с фрагментами цепи, например, группой CH_2 . В ПММА имеется две формы такой подвижности. Это соответствует двум фрагментам в звене полимера: группе CH_2 и группе $\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$. Как более подвижная группа CH_2 , так и более громоздкая $\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ -группа способны к вращению вокруг оси цепи с преодолением потенциальных барьеров. В сегментальном движении в принципе участвуют обе формы вращательного движения в виде кооперативного движения большого числа таких групп, входящих в сегмент. При наиболее низкой температуре (ниже температуры T_C) должна наблюдаться некооперативная подвижность отдельных групп CH_2 , и эта форма движения соответствует мелкомасштабному β_{CH_2} -процессу релаксации [20]. При более высокой температуре следует ожидать более медленного β -процесса релаксации. Таким образом, в ПММА должно наблюдаться два типа β -релаксации, что и подтверждается экспериментально [20]. Представляет интерес выявление роли, которую играет каждый из этих процессов релаксации в стекловании полимера. Рассмотрим температурно-частотные зависимости α -процесса релаксации, а также β - и β_{CH_2} -процессы для ПММА с $M_w = 5 \cdot 10^6$ и $T_C = 109^\circ\text{C}$, полученные по экспериментальным спектрам внутреннего трения [20]. Другие температурно-частотные диаграммы остальных локальных диссипативных процессов, выявленных в ПММА, рассматриваться не будут. Как следует из температурно-частотной диаграммы для α -процесса релаксации (рис. 7 а, кривые 1 и 2), эта зависимость оказывается нелинейной, а температурно-частотная диаграмма для β_{CH_2} -процесса релаксации, связанного с подвижностью группы CH_2 в цепи, оказывается линейной (прямая 4).

Релаксационный процесс β_{CH_2} наблюдается у всех линейных полимеров, содержащих в цепях группу CH_2 . Этот процесс является универсальным в том смысле, что характеризуется одной и той же величиной энергии активации $U_\beta = 30 - 32$ кДж·моль⁻¹, что совпадает и с величиной энергии активации этого

релаксационного процесса в ПММА. В отличие от некоторых других полимеров (полибутадиен [59], полистирол [60], полипропиленоксид [61] и др.), прямая β_{CH_2} -релаксации в ПММА не пересекает кривую температурно-частотной зависимости для α -релаксации вплоть до предельной частоты $\nu_0 = 1.0 \cdot 10^{12}$ Гц (β_{CH_2} -релаксация) и $\nu_0 = 3.2 \cdot 10^{11}$ Гц (α -релаксация).

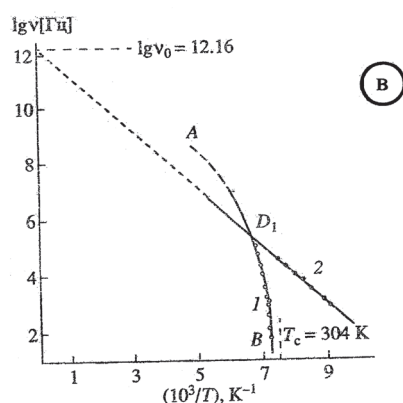
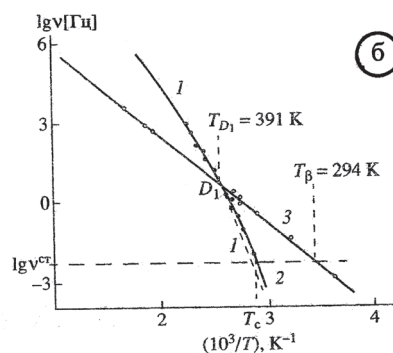
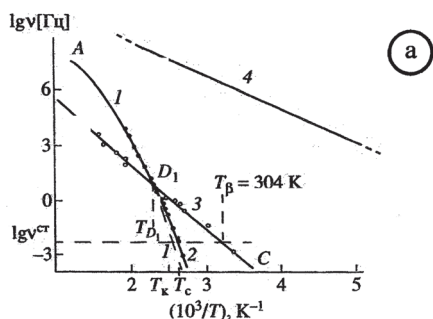


Рис. 7. Температурно-частотные зависимости α -, β - и β_{CH_2} -процессов в ПММА:

а – непластифицированный; б – пластифицированный; в – низкомолекулярное стекло.

Все обозначения даны по тексту.

Поэтому во всей высокочастотной области внешнего деформирующего воздействия процессу

α -релаксации предшествует β_{CH_2} -релаксация. В тех же случаях, когда имеется точка пересечения (точка D) температурно-частотных диаграмм этих процессов, то экстраполяция температурно-частотной диаграммы для β_{CH_2} -процесса на ось частот внешнего деформирующего воздействия (ось ординат) дает значение предельной частоты ν_0 , меньшее по значению, чем значение ν_0 для α -релаксации. В этом случае в некотором диапазоне частот внешнего деформирующего воздействия разделения локальных пиков диссипативных потерь на спектрах внутреннего трения может не наблюдаться. В этом случае на спектре внутреннего трения будет иметь место один относительно широкий пик потерь, включающий в себя одновременное проявление двух релаксационных процессов α и β_{CH_2} . Полученные данные для ПММА свидетельствуют о том, что такое слияние двух диссипативных процессов для этого полимера не наблюдается во всем температурно-частотном интервале исследования областей локальной неупругости.

Для β -процесса релаксации в ПММА, проявление которого обусловлено вращательной подвижностью группы $C(CH_3)COOCH_3$ вокруг оси цепи, так же, как и для β_{CH_2} -процесса характерна линейная температурно-частотная зависимость (рис. 7 а, прямая 3). Энергия активации данного процесса, определенная в соответствии с ходом температурно-частотной зависимости и соотношением (10) имеет значение $U_\beta = 69$ кДж·моль⁻¹, а величина предельной частоты $\nu_0 = 2 \cdot 10^9$ Гц. Сопоставление температурно-частотных зависимостей для β - и β_{CH_2} -процессов релаксации показывает, что смещение по температуре максимума диссипативных потерь в виде пика внутреннего трения на спектре для β_{CH_2} -процесса будет происходить на значительно больший интервал, чем пика для β -процесса релаксации при одинаковом сдвиге частот. Для β -процесса это смещение сопоставимо со смещением для α -процесса. Точка пересечения температурно-частотных диаграмм для β - и α -процессов при частоте $\nu \approx 10$ Гц (точка D₁, рис. 7 а) позволяет сделать вывод, что пик диссипативных потерь $tg \delta_{\beta_{max}}$ на спектре внутреннего трения может проявляться (в зависимости от частоты внешнего деформирующего воздействия ν) как при больших температурах, так и при меньших температурах, чем пик потерь $tg \delta_{\alpha_{max}}$ для α -процесса. Из этого следует, что α - и β -процессы релаксации относительно слабо влияют друг на друга.

В области частот $\nu > \nu_{D_1}$ процессу α -релаксации предшествует только один β_{CH_2} -процесс релаксации, и он предопределяет сегментальную подвижность на участке AD₁ (кривая 1 для α -процесса). В области частот $\nu > \nu_{D_1}$ α -процессу предшествуют оба диссипативных процесса, т.е. β - и β_{CH_2} . В точке D₁ температурно-частотная диаграмма для α -релаксации имеет незначительный излом, после которого ниже

значения частоты ν_{D_1} ход этой диаграммы несколько иной (рис. 7 а). Особенно отчетливо это проявляется на температурной зависимости энергии активации α -релаксации, построенной в координатах $10^2 \cdot U_\alpha^{-1} = f(10^3 \cdot T, K^{-1})$ (рис. 8). На графике температурной зависимости энергии активации (рис. 8) линейные участки 1 и 2 могут быть описаны известным уравнением Фогеля-Фульчера-Таммана (соотношение 11). Для линейного участка 1 при экстраполяции на ось ординат при математической операции $T \rightarrow \infty$ величина $U_\infty = 38 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $T_0 = 250 \text{ K}$. Для участка 2 $U_\infty = 33 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $T_0 = 250 \text{ K}$. Частотно-температурная зависимость α -процесса релаксации может быть описана соотношением (6), где предельное значение частоты $\nu_0 = 3.2 \cdot 10^{11} \text{ Гц}$. Из соотношений (6) и (11) следует:

$$\lg \nu = \lg \nu_0 - \frac{U_\infty / 2.3k}{T - T_0} \quad (12)$$

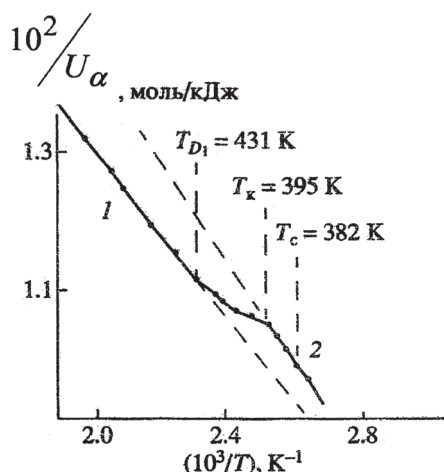


Рис. 8. Температурная зависимость U_α для непластифицированного ПММА в высокочастотной области (1) и низкочастотной области (2).

На рис. 8 участок кривой 1, представленный штриховой линией и представляющий собой продолжение кривой 1, рассчитан по соотношению (12) при значениях $U_\infty = 38 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $T_0 = 250 \text{ K}$. Таким образом, влияние β -процесса релаксации на α -процесс релаксации проявляется и обнаруживается по некоторому отклонению температурной зависимости энергии активации в области частот, ниже частоты для точки D_1 . Следовательно, температурная зависимость энергии активации для α -процесса релаксации состоит из двух участков: участка 1 и участка 2, где каждый из участков характеризуется своими значениями констант U_∞ и T_0 и своими зависимостями энергии активации $U_\alpha(T)$. Структурная интерпретация такого поведения температурной зависимости энергии активации может быть описана как процесс

включения механизма вращения громоздкого фрагмента $C(CH_3)COOCH_3$ в низкочастотной области внешнего воздействия. Этот процесс и может внести определенный вклад в сегментальную подвижность макромолекулы ПММА. В результате этого температура T_α смещается в сторону более низких значений.

Стандартная температура стеклования для данного ПММА равна $T_g = 382 \text{ K}$, что соответствует стандартной частоте внешнего воздействия $\nu_c = 5.3 \cdot 10^{-3} \text{ Гц}$. Если определить стандартную температуру стеклования при экстраполяции участка 1, то $T_g = 392 \text{ K}$. Таким образом, под влиянием β -процесса релаксации температура стеклования снижается на 10 градусов. Энергия активации процесса механического стеклования соответственно снижается от значения, равного $103 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, до $100.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Из этих экспериментальных данных можно сделать определенные выводы относительно структурных механизмов, вызывающих эти явления. Процесс механического стеклования происходит в два этапа [7, 62, 63], и соответственно энергия активации данного процесса состоит из двух составляющих:

$$U_\alpha = U_1 + U_2(T) \quad (13)$$

где U_1 и $U_2(T)$ – энергия активации первого и второго этапов процесса, соответственно.

На первом этапе необходим переход сегмента в активированное состояние в самой полимерной цепи, что может быть связано с кооперативной конформационной подвижностью последовательности фрагментов цепи и с соответствующей составляющей энергии активации U_1 [64]. Элементарным актом в сегментальной внутрицепной подвижности является тот же акт, который характерен в ПММА для процессов β_{CH_2} -релаксации. Отличие заключается лишь в том, что процесс β_{CH_2} -релаксации является некооперативным внутрицепным процессом, связанным с вращательной подвижностью связей $C-C$, а α -процесс релаксации является кооперативным внутрицепным процессом, связанным с корреляционной вращательной подвижностью последовательности из n -го числа связей $C-C$, входящих в сегмент. Так как конфигурация цепи в данном интервале температур практически не изменяется, поэтому и составляющая энергии активации U_1 практически не зависит от температуры. Это аналогично тому, что энергия активации β_{CH_2} -процесса релаксации U_β не зависит от температуры. Кроме того, для перехода системы из стеклообразного в высокоэластическое состояние необходимо, чтобы сегмент в активированном состоянии переместился в новое положение, преодолев сопротивление окружающих структурных элементов. Такая возможность появляется, если в активационном объеме, окружающем сегмент,

возникают флуктуации плотности, приводящие к конфигурационным изменениям структуры с образованием свободного объема, в который может переместиться сегмент и занять новое положение. Энергия активации U_2 , необходимая для этого, является второй составляющей энергии активации, зависящей от температуры – $U_2(T)$.

Следовательно, можно предположить, что β_{CH_2} -релаксация и соответствующая ей форма внутрицепной молекулярной подвижности обеспечивают первый этап, а флуктуации плотности и образование свободного объема (дырок) обеспечивают второй этап процесса α -релаксации.

Вторая составляющая энергии активации $U_2(T)$ может быть различной для разных полимерных систем при практически одинаковом значении энергии активации U_1 первой составляющей. Например, полимеры, содержащие в цепях группу CH_2 , характеризуются β_{CH_2} -релаксацией практически при одном и том же значении величины энергии активации и температуре максимума потерь на спектрах внутреннего трения, хотя и температуры стеклования могут при этом различаться в несколько раз. При этом температура T_c для неполярных полимеров минимальна (166 К для СКД), а полярных – максимальна (382 К для ПММА). Соответственно U_a при T_c для неполярных полимеров минимальна (44 кДж·моль⁻¹ для СКД), а для полярных – максимальна (100.5 кДж·моль⁻¹ для ПММА). Поэтому считается, что это является результатом различия в межмолекулярных взаимодействиях. ПММА имеет полярные боковые эфирные группы $COOCH_3$ с величиной дипольного момента 1.9 D и характеризуется сильными межмолекулярными взаимодействиями, требующими для реализации флуктуаций плотности больших величин составляющей энергии активации $U_2(T)$.

Для пластифицированного дибутилфталатом (15% мас.) ПММА (рис. 7 б) установлено, что на β_{CH_2} -релаксацию пластификатор не влияет. Температура стеклования пластифицированного ПММА ($T_c = 348$ К) и энергия активации $U_a(T_c) = 92$ кДж·моль⁻¹ указывают на то, что величины T_a и U_a значительно уменьшаются по сравнению с этими характеристиками релаксационного процесса в непластифицированном ПММА. Между тем, пластификатор влияет на β -релаксацию, снижая температуру максимума диссипативных потерь на спектре внутреннего трения $\lambda_{\beta_{max}}$ при стандартной частоте внешнего воздействия с 304 К до 292 К, т.е. на двенадцать градусов, а энергию активации – с 69 до 64 кДж·моль⁻¹. Этот эффект возникает вследствие того, что размеры фрагмента $C(CH_3)COOCH_3$ сравнимы с размерами молекул пластификатора. Для пластифицированного ПММА точка D_1 (рис. 7 б) также разделяет частотно-температурную зависимость α -процесса релаксации

на две ветви. Смысл особой температурной точки T_k был рассмотрен выше и соответствует переходу полимера при понижении температуры из эргодического состояния в неэргодическое. Температуры T_k и T_D являются особыми температурными точками, и их значение не зависит от частоты, но зависит от структуры полимера. В отличие от этого температура механического стеклования T_a зависит от частоты внешнего воздействия. Существование β -процессов релаксации как внутрицепных процессов характерно только для полимеров. В других стеклообразных системах, например, в атомных (металлических) и низкомолекулярных органических, где отсутствуют полимерные цепи, β -процессы не наблюдаются. Кроме того, в этих стеклах механизм процесса стеклования, как процесса перехода из стеклообразного в вязкотекучее состояние, отличается от механизма процесса стеклования в полимерах. В низкомолекулярных органических стеклах с жесткими молекулами переход из стеклообразного в вязкое состояние происходит при температуре T_a вследствие подвижности самих молекул, как целой структурной единицы при отсутствии сегментальной подвижности. Двойственный механизм стеклования отсутствует, так как отсутствует внутрицепной механизм молекулярной подвижности. Поэтому для энергии активации $U_a = U_1 + U_2$ первая составляющая $U_1 = 0$, а вторая составляющая $U_2 = f(T)$ имеет прежний физический смысл и связана с флуктуациями плотности [47]. Поэтому для аморфных веществ необязательно, чтобы α -релаксации предшествовала β -релаксация [64]. В работах [65–67] считается, что для всех аморфных веществ является универсальным явление существования вторичной релаксации общей природы, предшествующей α -релаксации. Это сводится к тому, что в стеклообразной системе имеется набор статистически распределенных локальных областей неплотной упаковки, в которых молекулы могут находиться в неэквивалентных ориентационных положениях. На основе кластерной модели структуры аморфных веществ считается, что вторичная релаксация связана с молекулярной подвижностью в кластерах с рыхло упакованной структурой, которая должна наблюдаться ниже температуры стеклования.

Влияние термодеструкции на стеклование ПММА. Известно, что ПММА при температурах выше, чем температура стеклования $T > T_c$, при термообработке подвергается деполимеризации. Причем его MM постепенно снижается, достигая в пределе значения MM мономера [68]. Так как температура стеклования линейного полимера T_c имеет большее значение, чем температура для ПММА с $MM \approx 10^4$, и практически не зависит от MM [69, 70], то можно было бы ожидать, что для ПММА с $MM = 10^5 - 10^7$

температура T_c не должна зависеть от MM . Если в процессе наблюдаемой деструкции не достигается критическая MM , то и процесс деструкции не должен сказаться на температуре T_c . Исследованные образцы ПММА с $M_w = 5 \cdot 10^6$; $5.4 \cdot 10^5$; $3 \cdot 10^5$, у которых значения MM намного выше M_{kp} , находятся в той области, где T_c не должна зависеть от MM линейного полимера. Однако экспериментальные данные показали, что температура T_c для них имеет различные значения [71]. Стандартные температуры стеклования, полученные при скорости нагревания $q = 2$ град мин⁻¹ или при эквивалентной частоте $\nu = 5.3 \cdot 10^{-3}$ Гц, заметно различаются, а именно, T_c соответственно равны 109, 122, 78°C.

В зависимости от условий полимеризации ПММА могут иметь разную микроструктуру макромолекул – изотактическую, синдиотактическую и атактическую. Для промышленных образцов ПММА наиболее характерным значением температуры является $T_c = 105^\circ\text{C} (\pm 2^\circ\text{C})$ [72], что соответствует ~80% мономерных звеньев, входящих в синдиотактические последовательности [68]. Обобщенные результаты [72] позволяют сделать вывод, что температура стеклования *изо*-ПММА равна $44^\circ\text{C} (\pm 2)$. Для температуры стеклования *синдио*-ПММА данные противоречивы и $115 < T_c < 160^\circ\text{C}$. Если принять значение $T_c = 130^\circ\text{C}$ [73, 74], то по правилу аддитивности на 1% содержания синдиотактических звеньев приходится повышение температуры стеклования на 0.86 градуса. Следовательно, температуре $T_c = 105^\circ\text{C} (\pm 2)$ соответствует 71% синдиотактичности. Для трех образцов ПММА $M_w = 5 \cdot 10^6$; $5.4 \cdot 10^5$; $3 \cdot 10^5$ соответственно $T_c = 122$, 109, 78°C и 91, 75, 40% синдиотактичности. Исследование влияния термообработки на релаксационные явления производилось для ПММА с $M_w = 3 \cdot 10^5$. Время термообработки составляло до 12 ч при температурах $T_* = 20$, 120, 150°C . Зависимость температуры α -релаксации $T_{\alpha_{\max}}$ от времени термообработки t_* при частоте внешнего деформирующего воздействия $\nu = 1.5$ Гц (рис. 9) показывает, что при $T_* = 20^\circ\text{C}$ снижения температуры $T_{\alpha_{\max}}$ не происходит. При $T_* = 120^\circ\text{C}$ наблюдается слабое, а при $T_* = 150^\circ\text{C}$ сильное снижение $T_{\alpha_{\max}}$. Аналогичные результаты получены и для других частот. При $T_* = 150^\circ\text{C}$ наиболее резкое снижение температуры происходит в течение первых 4 ч термообработки. Следовательно, деполимеризация ПММА, приводящая к уменьшению MM полимера, начинает заметно протекать выше температур 140–150°C.

Одновременно со снижением температуры $T_{\alpha_{\max}}$ происходит изменение интенсивности диссипации процесса α -релаксации (рис. 10). При $T_* = 20^\circ\text{C}$ (рис. 10 а, кривая 1) спектр процесса совпадает со спектром исходного ПММА, так как при этой температуре термодеструкция практически не происходит и $T_{\alpha_{\max}} = 103^\circ\text{C}$. При $T_* = 120^\circ\text{C}$ спектр незначительно

смещается в область низких температур $T_{\alpha_{\max}} = 101^\circ\text{C}$ (рис. 10 а, кривая 2). При $T_* = 150^\circ\text{C}$ спектр смещается $T_{\alpha_{\max}} = 82^\circ\text{C}$ и значительно расширяется в температурном интервале. Аналогичная картина наблюдается с увеличением времени изотермической обработки при $T_* = 150^\circ\text{C}$ (рис. 11).

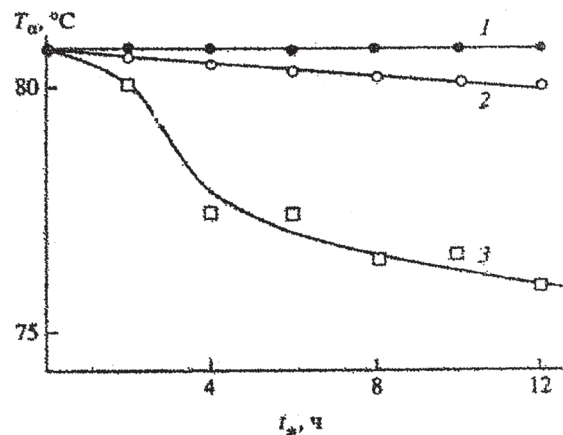


Рис. 9. Температура стеклования в зависимости от времени изотермической обработки ПММА ($M_w = 3 \cdot 10^5$) при $T_* = 20^\circ\text{C}$ (1); 120°C (2); 150°C (3).

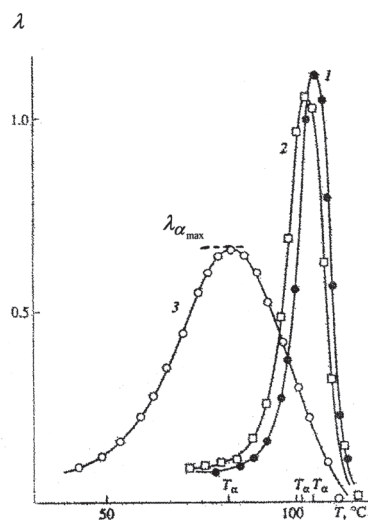


Рис. 10. Спектры внутреннего трения в области α -релаксации ПММА при $\nu \approx 1.5$ Гц после изотермической термообработки в течение 10 ч при $T_* = 20^\circ\text{C}$ ($T_{\alpha} = 103^\circ\text{C}$) (1); $T_* = 120^\circ\text{C}$ ($T_{\alpha} = 101^\circ\text{C}$) (2); $T_* = 150^\circ\text{C}$ ($T_{\alpha} = 82^\circ\text{C}$) (3).

Энергия активации, рассчитывается по соотношению (10), в котором величина $\tau_0 \equiv B_{\alpha} = 5 \cdot 10^{-12} \text{ c} = \text{const}$ при всех значениях $MM > 10^3$ (т.е. олигомеров). Это обусловлено тем, что константа B_{α} связана с подвижностью сегмента, а MM сегмента примерно равна $MM_s = (5 - 6) \cdot 10^2$. Поэтому снижение температуры $T_{\alpha_{\max}}$ (рис. 9) происходит за счет энергии активации U_{α} (рис. 12). Изменение энергии U_{α} может быть связано с процессом изменения стереорегулярности цепей

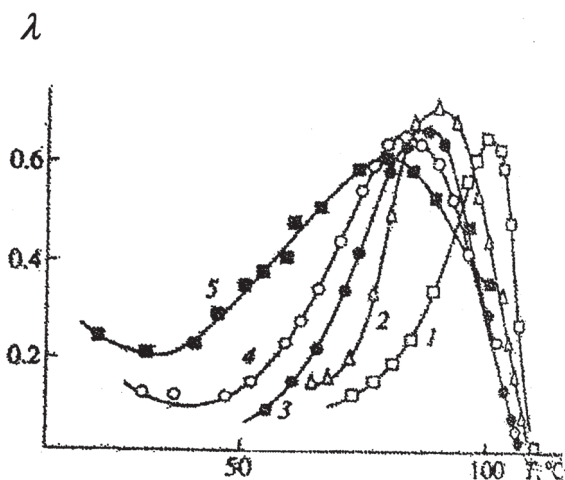


Рис. 11. Спектры внутреннего трения в области α -релаксации ПММА при $\nu \approx 1.5$ Гц после изотермической термообработки при $T^* = 150^\circ\text{C}$ в течение 2 ч (1); 4 ч (2); 10 ч (3) и 12 ч (4).

полимера при деполимеризации. При этом частичный переход из синдиотактического в более устойчивое изотактическое (или атактическое) состояние [68] может объяснить снижение $T_{\alpha\text{max}}$. Образование при деструкции новых концов макромолекул может привести к такому переходу вследствие того, что концы являются свободными и подвижными, и нет препятствий для перехода отрезков цепи, прилегающих к концам, от синдио- к атактической микроструктуре.

Влияние молекулярной массы и стереорегулярности структуры на α -релаксацию. Для определения влияния молекулярной массы на вязкоупругие характеристики использовались образцы с молекулярной массой от $9 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^6$, синтезированные методом радикальной полимеризации.

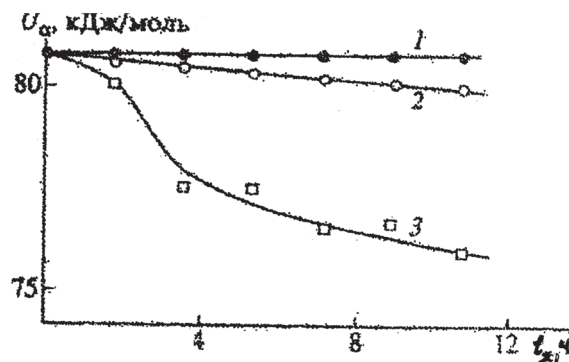


Рис. 12. Зависимость энергии активации α -процесса релаксации при $\nu = 1.5$ Гц от времени термообработки при температурах термообработки 20°C (1); 120°C (2); 150°C (3).

Оценка молекулярной массы вискозиметрическим методом и методом гель-проникающей хроматографии позволила определить молекулярно-массовое распределение исследуемых образцов ПММА [75]

(табл. 2). Отношение $\rho_d = \frac{M_w}{M_n}$ является мерой по

лидисперсности ПММА, и значение $\rho_d > 1.5$ соответствует широкому молекулярно-массовому распределению. При этом следует отметить, что величина M_w является характеристикой присутствия в структуре ПММА макромолекул с более высокой молекулярной массой, а M_n – с более низкой. Данные образцы имеют молекулярную массу большую, чем молекулярная масса сегмента, и большую, чем масса начала организации флуктуационной сетки структуры $M_{fc} = 3.75 \cdot 10^4$.

Таблица 2. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение ПММА (по данным вискозиметрии M_η и гель-проникающей хроматографии M_n ; M_w)

№	M_η	M_n	M_w	M_w/M_n
1	90 990	63 000	101 000	1.603
2	183 500	115 000	198 000	1.722
3	625 200	418 000	640 000	1.531
4	971 800	641 000	980 000	1.529

Спектры внутреннего трения для данных образцов ПММА показывают, что при величине $M_w > 10^4$ температурное положение максимумов диссипативных потерь T_α и T_{γ_2} практически не изменяется. При $M_w < 10^4$ температура T_α уменьшается с понижением величины молекулярной массы. Термомеханические

исследования зависимости обратимой деформации от времени, т.е. $\varepsilon_{обр} = f(T, K)$ (рис. 13), показывают, что при величине деформации образца в пределах (0.3 – 0.4%) и температуре меньшей, чем температура стеклования ($T < T_g$), обратимая деформация имеет очень маленькую величину, и ПММА реагирует на

внешнее воздействие как упругая сплошная система. При температуре $T \approx T_c$ энергия тепловой подвижности сегментов оказывается достаточной для преодоления сил межмолекулярного взаимодействия. При этом температура T_c исследуемых образцов ПММА зависит от молекулярной массы (табл. 3), и для одних образцов резкое увеличение деформируемости происходит при одних температурах, а для других – при других.

Таблица 3. Температура стеклования для ПММА различной молекулярной массы

№	M_w	T_c
1	$9.9 \cdot 10^4$	102°C
2	$1.835 \cdot 10^5$	106°C
3	$6.252 \cdot 10^5$	109°C
4	$9.718 \cdot 10^5$	109°C

Если предположить, что температура стеклования T_c определяется только подвижностью сегмента, то для исследованных образцов ПММА она не должна зависеть от молекулярной массы вследствие того, что исследуемые образцы имели молекулярную массу, значительно большую, чем молекулярная масса сегмента. Повышение температуры стеклования T_c от 102 до 109°C с увеличением MM связывается как с подвижностью сегмента, так и с изменением соотношения тактичности в структурных составляющих, а также и с изменением параметров формирующейся флуктуационной сетки. При $MM = 3.75 \cdot 10^4$ начинается процесс организации флуктуационной сетки, параметры которой изменяются с увеличением молекулярной массы до определенного ее значения, равного для ПММА $M_{kr} \approx 3 \cdot 10^5 - 4 \cdot 10^5$. При $MM > 4 \cdot 10^5$ предполагается, что флуктуационная сетка полностью сформировалась и далее температура T_c с увеличением MM практически не изменяется ($T_c = 109^\circ\text{C}$). При температурах выше, чем, структурная подвижность проявляется во взаимных перемещениях сегментов макромолекул. В ПММА макромолекулы находятся в форме статистического клубка. Под действием приложенной внешней силы происходит смещение сегментов и деформация всего клубка в целом. Это приводит к возникновению внутренних напряжений, противодействующих внешней силе. Деформация прекращается, когда эти силы уравниваются. На зависимости $\varepsilon_{обр} = f(T, K)$ в этом случае появляется плато, которое характеризуется предельной для данного напряжения величиной деформации макромолекулярных клубков – плато высокоэластической деформации. Протяженность этого плато изменяется с ростом MM (рис. 13), что связывается с деформацией статистических клубков и флуктуационной сетки ПММА. Плато высокоэластичности для ПММА практически отсутствует при $MM = 9.09 \cdot 10^4$ и появ-

ляется только при $MM = 1.835 \cdot 10^5$ и затем увеличивается с ростом MM .

На рис. 14 приведены все имеющиеся на сегодняшний день данные о зависимости температуры структурного стеклования T_c , следовательно, и температуры механической релаксации T_a от величины молекулярной массы M_w для ПММА. Из графической зависимости $T_c = f(M_w)$ [81] следует, что изменение молекулярной массы исследуемых образцов с $M_w > 10^4$ не должно заметно отразиться на температуре T_g , а следовательно, и на температуре T_a на спектре внутреннего трения (при одинаковой частоте внешнего деформирующего воздействия).

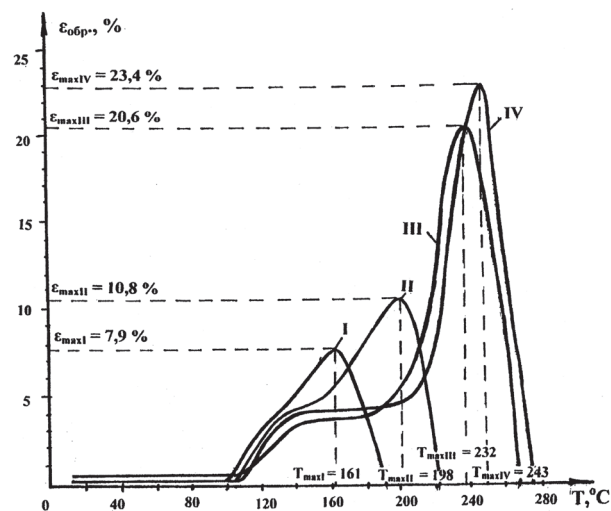


Рис. 13. Зависимость обратимой деформации от температуры $\varepsilon_{обр} = f(T, K)$ для ПММА различной M_w .

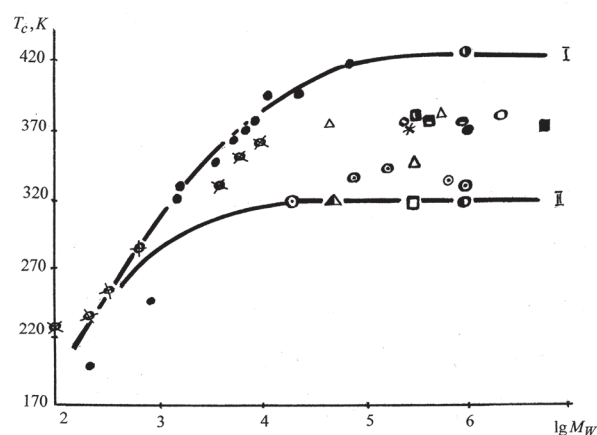


Рис. 14. Зависимость температуры структурного стеклования T_c и механической релаксации T_a от степени тактичности структуры ПММА и M_w . I – синдио-; II – изо-тактическая структура.

Экспериментальные точки – по данным работ [19–21, 25–28, 69, 70, 76–86].

Влияние малых доз гамма-облучения на релаксационные процессы. Исследования влияния гамма-облучения на физико-химические характеристики ПММА проводились в основном при больших дозах [82, 83] $D > 5 \text{ кГр}$. При дозах облучения $D > 100 \text{ кГр}$ в ПММА наблюдаются интенсивные структурные перестройки, приводящие к снижению упругих характеристик [82]. Исследование кинетики ползучести и деформации при сжатии ПММА, облученного дозой $D > 100 \text{ кГр}$, показало, что значение предельной деформации, которой соответствует разрушение исходной системы межмолекулярных взаимодействий, уменьшается, т.е. в облученном материале раньше начинается необратимое разрушение исходной структуры [83, 84]. Исследование влияния гамма-облучения дозой $D > 500 \text{ кГр}$ на релаксационные свойства ПММА показало, что число максимумов на спектрах скоростей малых неупругих деформаций одинаково для облученного и необлученного образцов [85, 86]. При этом у облученного образца температура α -процесса релаксации снижается от 110 до 90°C. Температурное положение мелкомасштабных процессов релаксации, обнаруживаемых ниже на температурной оси, изменяется в сторону больших значений при облучении образца ПММА. К сожалению, данных о величине молекулярных масс и молекулярно-массовом распределении исследованных образцов ПММА в данных работах не приводится. О стереорегулярности образцов приходится судить по способу получения ПММА. Проведенные исследования локальных диссипативных потерь в ПММА различной молекулярной массы показывает, что на спектрах внутреннего трения у всех образцов обнаруживается присутствие крупномасштабного α -процесса релаксации. Кроме этого процесса на спектрах имеется еще несколько пиков диссипативных потерь в области низких температур. Следует отметить, что структурное происхождение, природа, да и само существование этих локальных диссипативных процессов остается дискуссионным вопросом и требует дальнейших тщательных исследований реакции системы ПММА на внешнее деформирующее воздействие, проводимое в широком температурно-частотном интервале. Вследствие этого основное внимание до настоящего времени уделялось влиянию различных доз гамма-облучения только на α -релаксацию в ПММА различной молекулярной массы [87].

При воздействии на ПММА любой молекулярной массы дозами гамма-облучения в интервале $10 < D < 10^4 \text{ Гр}$ обнаруживается новое для этой полимерной системы явление, заключающееся в расщеплении на спектре внутреннего трения пика диссипативных потерь для α -процесса релаксации. Расщепление происходит на три составляющих пика различной интенсивности (рис. 15). Это, собственно, основной

α -пик диссипативных потерь; α'' -пик, проявляющийся на низкотемпературной ветви основного пика α -процесса релаксации, и α' -пик, проявляющийся на высокотемпературной ветви основного пика α -процесса релаксации. Полученное расщепление свидетельствует о наличии в структуре цепи макромолекулы трех квазинеzáвисимых релаксирующих подсистем [1–3].

Следует отметить, что одинаковые дозы гамма-облучения по-разному влияют на поведение трех составляющих диссипативных пиков потерь α -процесса релаксации в разных по молекулярной массе образцах ПММА. Общим, однако, является то, что интенсивность основного α -процесса релаксации убывает как для ПММА с $M_w = 9.099 \cdot 10^4$ (рис. 16 а, кривая 1), так и для ПММА с $M_w = 6.252 \cdot 10^5$ (рис. 16 б, кривая 1). При этом характер и степень снижения интенсивности диссипативных потерь α -процесса релаксации для них различны. Различно в этих образцах и перераспределение интенсивностей α , α' , α'' -процессов, проявляемых на спектрах внутреннего трения.

В исходном ПММА с $M_w = 9.099 \cdot 10^4$ на спектре внутреннего трения наблюдается неявное присутствие α' -процесса и полное отсутствие диссипативных потерь α'' -релаксационного процесса (рис. 16 а). Повышение дозы гамма-облучения до величины $\approx 10^2 \text{ рад}$ приводит к возникновению и увеличению интенсивности α'' -пика потерь на низкотемпературной ветви основного α -пика потерь на спектре. При этом наблюдается одновременное снижение интенсивностей как α -, так и α' -процессов (рис. 16 а). В интервале доз от 10^2 до 10^3 рад продолжается уменьшение интенсивности α -процесса, но интенсивность α' -процесса начинает возрастать, достигая экстремума при дозе 10^4 рад . Следует отметить, что и интенсивность α -процесса релаксации после дозы 10^3 рад начинает возрастать и также достигает экстремума при дозе 10^4 рад . Дальнейшее повышение дозы облучения до 10^6 рад ведет к снижению интенсивности диссипативных потерь всех составляющих α -процесса, проявляемых на спектре внутреннего трения. Совершенно иначе ведут себя составляющие α -процесса релаксации для ПММА с $M_w = 6.252 \cdot 10^5$. До дозы 10^2 рад наблюдается снижение интенсивности диссипативных потерь основного α - и сателлитного α' -процессов (рис. 16 б, кривые 1 и 2). При дозе $10^2 \dots 10^3 \text{ рад}$ наблюдается резкое падение интенсивности α - и α'' -пиков потерь с одновременным увеличением интенсивности потерь высокотемпературного сателлитного α' -процесса. Наблюдается перераспределение интенсивностей потерь всех составляющих с трансформацией по условной схеме $\alpha + \alpha'' \rightarrow \alpha'$, т.е. на спектре внутреннего трения при дозах более 10^6 рад наблюдается один диссипативный пик потерь α' -процесса. Интенсивность потерь этого

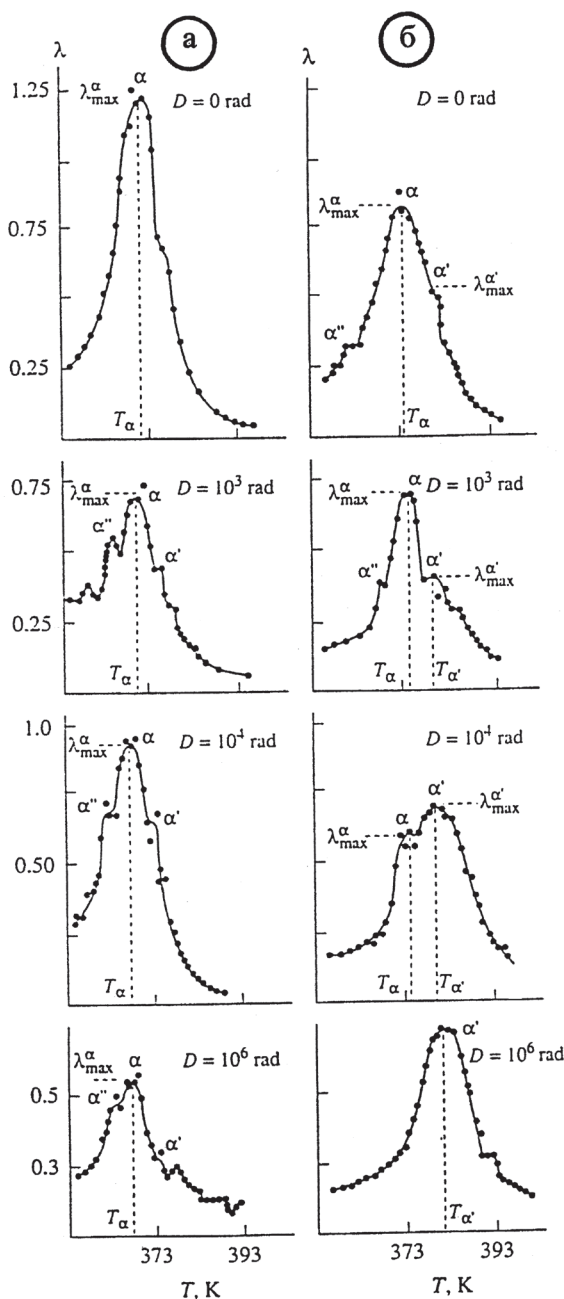


Рис. 15. Влияние дозы гамма-облучения на спектры внутреннего трения α -процесса релаксации в ПММА различной молекулярной массы: $9.099 \cdot 10^4$ (а); $6.252 \cdot 10^3$ (б).

процесса при этом стала меньше, чем интенсивность исходного основного α -процесса (рис. 16 б).

Из полученных экспериментальных данных следует, что при перераспределении интенсивностей диссипативных потерь и трансформации пиков на спектрах внутреннего трения температура наиболее интенсивного пика на спектре изменяется незначительно. Приведенная зависимость $T_g = f(M_w)$ (рис. 14) сохраняется и для ПММА с $M_w > 10^4$, подвергнутых гамма-облучению дозами до 10^4 Гр. Ранее было установлено [88], что температура структурного сте-

клования T_g , а соответственно и температура T_α на спектре внутреннего трения для α -процесса релаксации, пропорциональны модулю упругости (сдвига). Модуль упругости (сдвига) в данном интервале температур не должен значительно изменяться независимо от того, какая из структурных подсистем превалирует в диссипативных потерях α -процесса релаксации. Из феноменологических представлений теории вязкоупругости следует, что пик диссипативных потерь на спектре внутреннего трения может быть описан дифференциальным уравнением модели стандартного линейного тела [24] (соотношение 9).

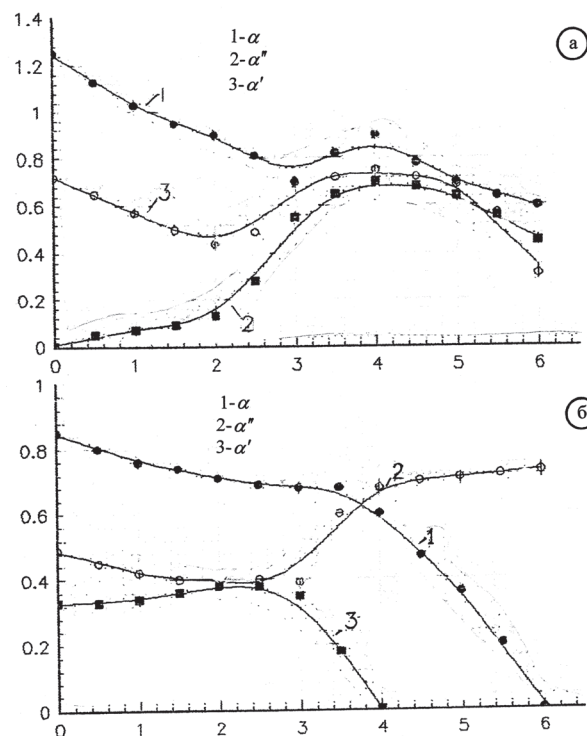


Рис. 16. Зависимость интенсивности пиков диссипативных потерь $\lambda_{\max}$ для основного α -и сателлитных α' - и α'' - процессов релаксации в зависимости от дозы гамма-облучения ПММА с $M_w: 9.099 \cdot 10^4$ (а); $6.252 \cdot 10^3$ (б).

В этом соотношении максимальная величина интенсивности диссипативных потерь связана с модулем упругости (сдвига) соотношением:

$$\lambda_{\max} = \frac{\pi}{2} \cdot \Delta G = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{G_H - G_P}{G_P}, \quad (14)$$

где $\Delta G = \frac{G_H - G_P}{G_P}$ – дефект модуля упругости (сдвига); G_H и G_P нерелаксированное и релаксированное значение модуля соответственно. Таким образом, уменьшение интенсивности потерь $\lambda_{\max}$ на спектре внутреннего трения вызывается уменьшением значения дефекта модуля ΔG . Уменьшение ΔG может быть

вызвано двумя причинами: уменьшением значения нерелаксированного модуля G_H или увеличением значения релаксированного модуля G_p . Чем больше температура T_a , тем больше величина модуля G или, в данном случае, G_H . Для ПММА с $M_w = 9.099 \cdot 10^4$ температура основного процесса, т.е. α -релаксации, незначительно зависит от дозы гамма-облучения и уменьшается примерно на 6 градусов при увеличении дозы от 10 Гр до 10^4 Гр [89]. Из этого следует, что величина G_H для этого образца в данном диапазоне облучения уменьшается. Уменьшение величины дефекта модуля ΔG в данном случае происходит как за счет уменьшения нерелаксированного значения модуля G_H , так и за счет увеличения значения релаксированного модуля G_p . Таким образом, произошло уменьшение межцепных взаимодействий в ПММА за счет уменьшения G_H , а с другой стороны, одновременно с этим уменьшился дефект модуля ΔG (в основном, за счет увеличения значения G_p), что является характерным признаком уменьшения локальных диссипативных потерь, т.е. величины λ_{max} . Для ПММА с $M_w = 6.252 \cdot 10^5$ температура основного процесса α -релаксации (рис. 16 б) практически не зависит от величины дозы облучения в интервале 10 Гр до 10^4 Гр [52]. Из этого следует, что и величина $G_H = const$. Однако интенсивность λ_{max} для этой α -составляющей по мере увеличения дозы облучения снижается весьма значительно (рис. 16, кривая 1). Уменьшение значения дефекта модуля ΔG в данном случае происходит за счет увеличения значения G_p (соотношение 14). Уменьшение интенсивности процесса на спектре внутреннего трения (практически до нуля) с одновременным уменьшением дефекта модуля свидетельствует о вырождении или исчезновении данного механизма локальных диссипативных потерь, что и наблюдается на спектре (см. рис. 15 б).

Исследование структурных особенностей ПММА по анализу спектров внутреннего трения [81] показало, что в области температур проявления локальной сегментальной подвижности ПММА имеется три релаксирующие структурные подсистемы, которые в зависимости от дозы гамма-облучения изменяют свою интенсивность (рис. 16). Соответственно этому каждая из этих подсистем будет иметь свои значения дефекта модуля, зависящего от дозы облучения и линейно изменяющегося в зависимости от максимальной интенсивности потерь λ_{max} . Но взаимная трансформация пиков α -потерь в ПММА различной молекулярной массы оказывает малое влияние на конечную величину модуля G независимо от того, какая из составляющих α -релаксации является преобладающей.

Трансформация, или взаимное преобразование одного пика диссипативных потерь на спектре внутреннего трения в другой, родственный по происхо-

ждению, но отличающийся по физико-химическим характеристикам (интенсивность диссипативных потерь, энергия активации процесса, температурное положение и т.п.), возможна при явлениях разрыва и восстановления разорванной цепи макромолекулы в полимерах. Это наблюдается как в экспериментах на механическое разрушение ПММА, так и в экспериментах при гамма-облучении, когда происходит разрыв молекулярных цепей с образованием макро-радикалов, что подтверждается сравнением спектров ЭПР макро-радикалов, полученных механическими методами, и спектров макро-радикалов, возникающих в процессе полимеризации [90] или при гамма-облучении [91].

При разрушении цепи макромолекулы ПММА возможно образование трех типов радикалов [90]: 1 – радикал с активным центром на оборванной связи атома углерода в цепи; 2 – перекисный радикал, возникающий при окислении кислородом атмосферы активного радикала первого типа; 3 – радикал с активным центром на атоме углерода метиленовой группы. Радикалы третьего типа являются стабильными при температурах $T < 77 \text{ К}$ и при больших температурах являются настолько активными, что сразу же после возникновения реагируют с кислородом или следами метиметакрилата и превращаются в более стабильные радикалы первого или второго типа. При гамма-облучении характерным является образование перекисных радикалов [91], которые являются более долгоживущими по сравнению с радикалами первого типа, причем последние сами рекомбинируют с течением времени в перекисные радикалы. Однако следует отметить, что и перекисные радикалы с течением времени рекомбинируют в цепь макромолекулы. Скорость рекомбинации повышается с повышением температуры, и в области T_g они рекомбинируют в цепь практически мгновенно [90].

Теоретический анализ экспериментальных данных по спектрам внутреннего трения в ПММА позволяет дать возможное объяснение преобразования и трансформации составляющих пиков диссипативных потерь α -процесса релаксации. Это объяснение основано на возникновении в результате гамма-облучения радикалов с последующей их рекомбинацией в цепь макромолекулы. При этом молекулярная масса ПММА, в общем случае, может изменяться незначительно, так как происходит восстановление цепей макромолекул и температура перехода изменяется незначительно, что и наблюдается на спектрах внутреннего трения. Однако это восстановление может привести и, судя по приведенным экспериментальным данным по спектрам внутреннего трения, приводит к определенным изменениям конформаций в цепи макромолекулы. Аналогичные явления, связанные с конформационными изменениями в цепи

макромолекулы в результате гамма-облучения, выявлены на спектрах механической релаксации полиэтилена различной плотности [92], где эти изменения также связываются с химическими модификациями и морфологическими изменениями структуры цепи.

Как уже упоминалось выше, для ПММА известно, что в зависимости от условий полимеризации цепи макромолекул могут иметь различную микроструктуру: изотактическую, синдиотактическую и атактическую. Каждая из этих микроструктур в определенных количествах (пусть даже незначительных) содержится и в ПММА, полученном методом радикальной полимеризации, и каждая из этих микроструктур характеризуется своими физико-химическими характеристиками (температура стеклования, энергия активации, времена релаксации и т.п.). Таким образом, одной из возможных причин триплетного расщепления пика диссипативных потерь на спектрах внутреннего трения для α -процесса релаксации и трансформационного преобразования этих пиков в результате воздействия облучением могут являться структурные изменения, которые приводят к изменению соотношения конформационных структурных составляющих ПММА. Такие преобразования структуры или конформационные перестройки возможны на стадии возникновения и рекомбинации в цепь макромолекулы радикалов всех перечисленных выше типов. Причем эти конформационные преобразования идут не по всей цепи макромолекулы, а в местах обрыва цепи, возникновения и рекомбинации радикала. Эта гипотеза подтверждается данными по дипольно-радикальной поляризации [92], которые показывают, что дипольно-радикальные потери локализуются в объеме, охватывающем несколько мономерных единиц в цепи, а энергия активации конформационных перестроек равна 30...40 кДж·моль⁻¹. Механизмом дипольно-радикальных потерь является переход радикала из одного положения равновесия в другое с преодолением внутрицепного взаимодействия. В неразорванной под действием гамма-облучения цепи макромолекулы основной вклад в величину потенциального барьера при вращении бокового радикала вокруг оси, фиксированной относительно оси макромолекулы, дают стерические взаимодействия. При разрыве цепи макромолекулы под действием гамма-облучения и образовании радикалов с активными центрами стерические взаимодействия резко уменьшаются. При этом возможно влияние электростатического поляризационного взаимодействия между дипольными моментами, которое для синдио- и изотактических конформаций дает асимметричную потенциальную функцию [93] с наименьшей высотой барьера порядка 35 кДж·моль⁻¹. Однако, учитывая высокую реакционную способность образующихся в

результате гамма-облучения радикалов, потенциальные барьеры могут снизиться до величины порядка 10 кДж·моль⁻¹, что соответствует вращениям вокруг C–C-связей [94] и, возможно, приводит к незначительным конформационным изменениям в ПММА, что и отражается на спектрах внутреннего трения в области α -процесса релаксации.

Таким образом, температурное положение α -пика диссипативных потерь на спектре внутреннего трения является взаимосвязанным с конфигурационными особенностями цепи структуры ПММА. Из этих экспериментальных данных следует, что в результате гамма-облучения имеют место конформационные преобразования атактической и изотактической структурных составляющих цепи макромолекул ПММА и переход их в синдиотактическую конфигурацию за счет рекомбинации радикалов, возникающих при гамма облучении [95].

В отличие от α -процесса релаксации, из экспериментальных данных следует, что температурное положение γ_3 -процесса релаксации, обусловленного вращением эфирной группы вокруг оси, нормальной к оси полимерной цепи, практически не зависит от M_w и стереорегулярности цепи макромолекул. Однако воздействие гамма-облучения уже при незначительных дозах (10 Гр) приводит к изменению других релаксационных характеристик γ_3 -процесса в ПММА. Это следует из сравнения нормированных кривых спектра γ_3 -пиков диссипативных потерь для необлученного и облученного образцов ПММА одной и той же степени синдиотактичности [81]. Сравнение показывает, что происходит изменение спектра времен релаксации данного процесса с изменением энергии активации. Данный эффект к настоящему времени изучен недостаточно, однако в качестве одного из возможных объяснений этого может быть принято предположение о рекомбинации эфирных групп. Известно, что при столь незначительных дозах облучения в ПММА эффективно идет процесс отщепления боковых эфирных групп [96], в результате чего возникают радикалы $\sim\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)\sim$. Эти радикалы, в свою очередь, могут распадаться на $\sim\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)$ и $\sim\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$. Учитывая, что облучение проводилось на воздухе, а также, что при температурах проявления процесса γ_3 -релаксации, рекомбинация эфирных групп проходит весьма эффективно. По-видимому, наблюдаемые изменения обусловлены стерическими затруднениями, возникающими как вследствие присутствия кислорода в межцепном пространстве полимера, так и наличием продуктов взаимодействия кислорода с радикальными частицами. Таким образом, подвижность эфирных групп при проявлении на спектре внутреннего трения γ_3 -процесса оказывается связанной как с диполь-дипольным взаимодействием, так и с локальными структурными особенностями ПММА.

Влияние нейтронного облучения на релаксационные процессы. Сопоставление исходных спектров внутреннего трения для ПММА с различной M_w (рис. 17) со спектрами соответствующих облученных образцов (рис. 18) [97] показывает, что: интенсивность γ_β -процесса релаксации после n -облучения не изменилась для образцов всех M_w ; температура γ_β -перехода на спектре $\lambda = f(T, K)$ увеличилась для всех образцов ПММА, независимо от M_w ; температура α -процесса релаксации при данных дозах n -облучения для образцов ПММА с $10^4 < M_w < 10^6$ стремится

к $T_\alpha \approx 380$ K; интенсивность процесса α -релаксации после n -облучения уменьшается для всех образцов ПММА с различной M_w ; температура π -процесса релаксации для всех образцов ПММА уменьшилась, а интенсивность – резко возросла; интенсивность пика потерь $\lambda_{\pi_{\max}}$ для π -релаксации имеет экстремум в интервале $M_w \approx 2 \cdot 10^5 - 7 \cdot 10^5$ (рис. 19).

В табл. 4 приведены соответствующие результаты количественных изменений перечисленных выше параметров.

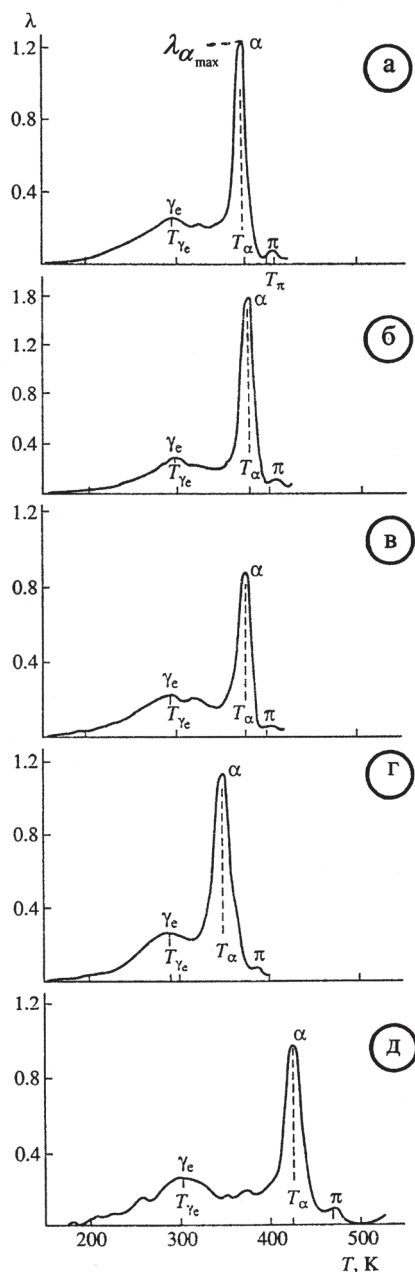


Рис. 17. Спектры внутреннего трения для необлученных образцов ПММА различной M_w : $9.099 \cdot 10^4$ (а); $1.85 \cdot 10^5$ (б); $6.252 \cdot 10^5$ (в); $9.81 \cdot 10^5$ (г); $5 \cdot 10^6$ (д). Частота $\nu \approx 1.5$ Гц. Свободные затухающие колебания.

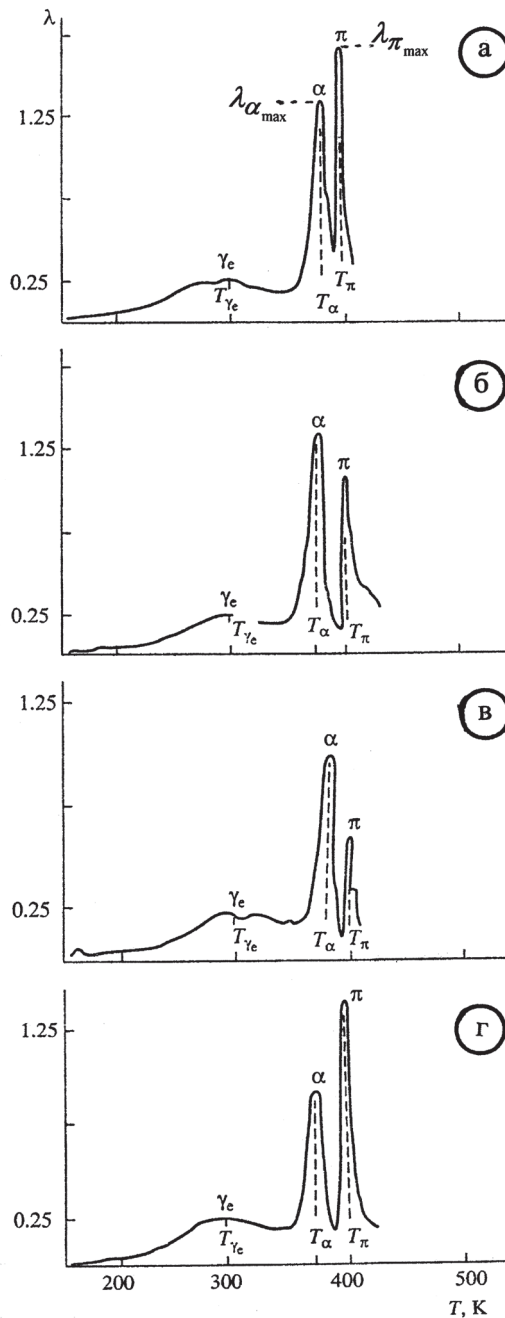
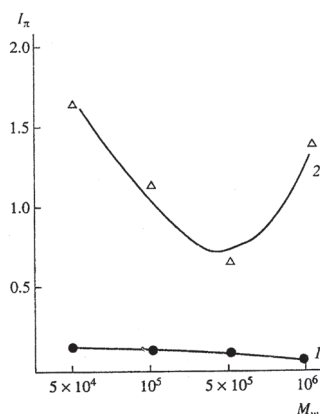


Рис. 18. Спектры внутреннего трения для облученных нейтронами образцов ПММА различной M_w : $9.099 \cdot 10^4$ (а); $1.85 \cdot 10^5$ (б); $6.252 \cdot 10^5$ (в); $9.81 \cdot 10^5$ (г).

Таблица 4. Значения температур и интенсивностей релаксационных переходов на спектрах $\lambda-f(T)$ для ПММА различных M_w до и после n -облучения*

M_w	$9.099 \cdot 10^4$	$1.85 \cdot 10^5$	$6.25 \cdot 10^5$	$9.81 \cdot 10^5$
T_{γ_3} (K)	293/300	293/300	293/300	293/300
I_{γ_3}	0.35/0.25	0.35/0.25	0.35/0.25	0.35/0.25
T_{α} (K)	375/380	375/375	375/380	345/365
I_{α}	1.3/1.3	1.6/1.35	0.9/0.9	1.15/0.9
T_{π} (K)	405/395	410/395	405/395	390/395
I_{π}	0.1/1.65	0.1/1.1	0.08/0.6	0.05/1.4

*Числитель – до облучения, знаменатель – после n -облучения.**Рис. 19.** Зависимость интенсивности $\lambda_{\pi_{\max}}$ локальных диссипативных потерь на спектре внутреннего трения для π -процесса релаксации от молекулярной массы необлученного (кривая 1) и облученного нейтронами (кривая 2) ПММА.

Данные по ИК-спектроскопии [98] исходных образцов с $M_w = 6.25 \cdot 10^5$ обнаруживают присутствие кристаллической фазы, о чем свидетельствует наличие дублета при частотах 1560; 1580 см^{-1} . Различия в ИК-спектрах исходного и облученного образцов касаются, в основном, областей спектра, где проявляются

колебания групп, чувствительных к конформационным преобразованиям структуры цепей макромолекул. Эти различия выражаются либо в незначительных изменениях частот, либо относительными изменениями интенсивности полос. Из данных по ИК-спектрам (рис. 20) необходимо отметить следующее: участки спектра в области частоты 1050 см^{-1} , ответственные за колебания углеродного скелета, различаются тем, что у облученного образца отсутствует расщепление пика поглощения; полоса в области 842 см^{-1} , где проявляется маятниковое колебание группы CH_2 , у облученного образца имеет пониженную интенсивность и меньшее значение частоты – 839 см^{-1} ; имеется различие в интенсивностях и значениях частот в области 1483 см^{-1} , где проявляются колебания $\alpha\text{-CH}_3$ -группы; наблюдается различие пика поглощения в области частоты 1730 см^{-1} , где в облученных образцах эта полоса, связанная с валентными колебаниями, проявляется при более высоких частотах; наблюдается изменение в поглощении в области 3000–3400 см^{-1} .

В табл. 5 приведены экспериментальные данные по ИК-спектрам для n -облученных и исходных образцов ПММА.

Таблица 5. Данные по ИК-исследованиям облученных и необлученных образцов ПММА с $M_w = 6.25 \cdot 10^5$ (частоты, см^{-1})

Необлученный образец	Облученный образец	Изотактический образец	Синдиотактический образец	Примечание (тип колебаний)
1474	1479	1483	1483	$\delta_a(\alpha\text{-CH}_3)$
1446	1451	1445	1452	δCH_2
1387	1387	1388	1388	$\delta_s(\alpha\text{-CH}_3)$
1356	1362	1370	1370	
1267	1264	1295	1270	$\nu_a(\text{C-C-O})$
		1260		
1241	1247	1252	1240	$\nu(\text{C-O})$
1076	1194	1190	1190	$\nu(\text{C-C})$
1170	1063		1063	
1160 1062	1158	1150	1150	
990	990	996	988	
		951	967	
		842	842	
		825	828	

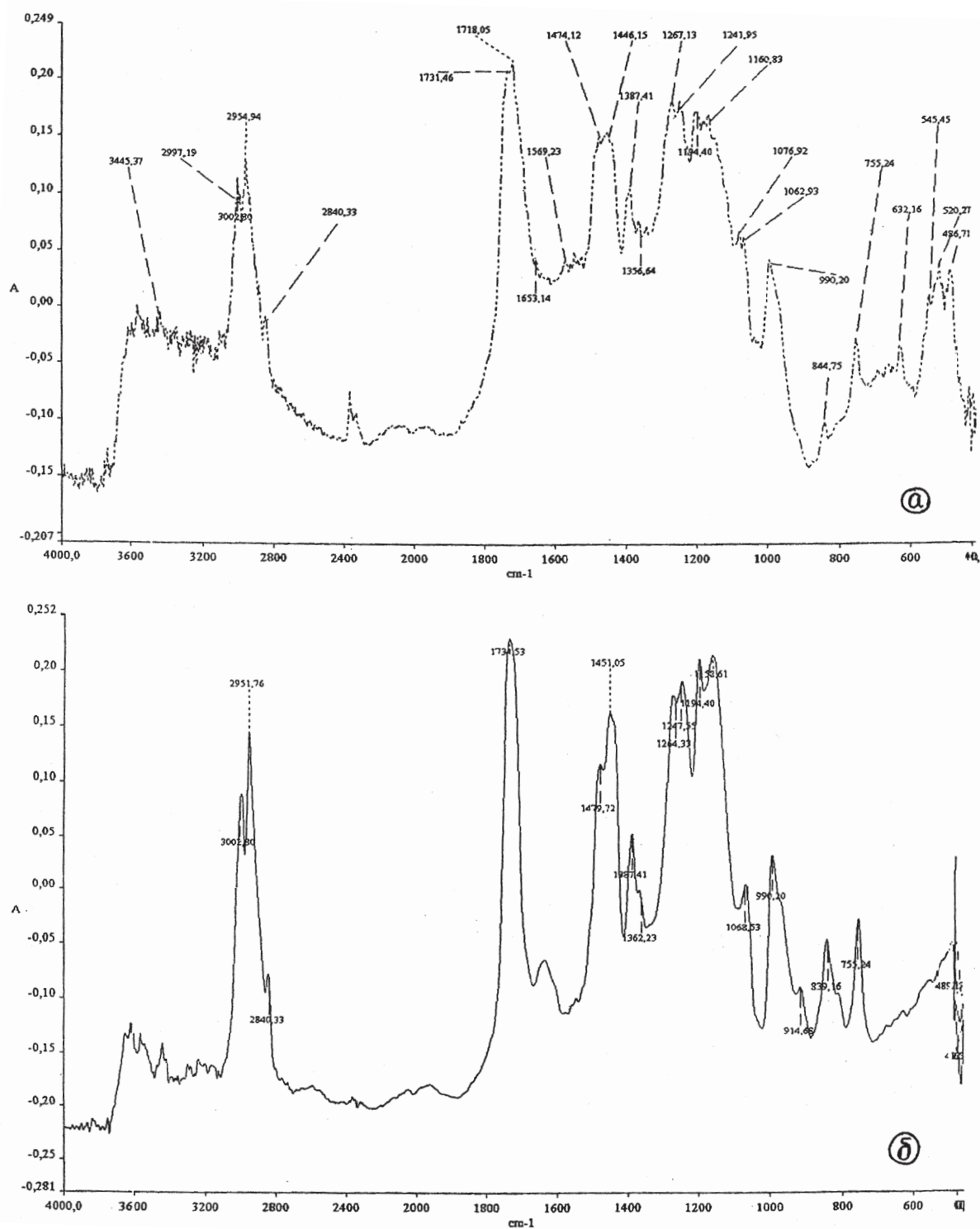


Рис. 20. ИК-спектры необлученного (а) и облученного нейтронами (б) ПММА.

Проведенные ранее исследования по влиянию гамма-облучения на ПММА [87, 95] показали, что воздействие гамма-облучения на ПММА различной M_w ($M_w > 10^4$) в интервале доз до 10^6 Rad приводит к отчетливому триплетному расщеплению пика потерь на спектре внутреннего трения в области температур проявления α -релаксации. В результате облучения изменяется и перераспределяется интенсивность

потерь всех трех наблюдаемых на спектре пиков. Максимально это выражено в диапазоне доз $10^3 - 10^5$ Rad. Одной из возможных причин триплетного расщепления пика потерь на спектре внутреннего трения для α -релаксации и преобразования этих пиков в результате воздействия облучения могут быть структурные изменения, приводящие к изменению соотношения конфигурационных структурных со-

ставляющих ПММА. Следует отметить, что в результате трансформации пиков температура наиболее интенсивного пика потерь на спектре внутреннего трения изменяется незначительно и, в общем случае, зависимость $T_a = f(M_w)$ сохраняется и для образцов ПММА с $M_w > 10^4$, подвергнутых гамма-облучению дозами до 10^6 Rad . Облучение этого типа практически не влияет на γ - и π -процессы релаксации.

Основное различие исходных и гамма-облученных от n -облученных образцов ПММА в использованном интервале доз нейтронного облучения состоит в новом для этого материала явлении, а именно, резком возрастании интенсивности процесса релаксации в области высокой эластичности. Это подтверждает наличие в спектрах механических потерь одного из двух, вызывающих дискуссию, релаксационных переходов: или так называемого π -процесса релаксации, или λ -процесса релаксации [20, 99].

Физическая сущность π -процесса релаксации состоит в распаде молекулярной сетки линейного полимера, образованной диполь-дипольными локальными связями между цепями макромолекул или физическими узлами между боковыми полярными группами [100–105]. Физической сущностью λ -процесса релаксации является термофлуктуационный процесс медленной физической релаксации, связанной с распадом и восстановлением надсегментальных локально упорядоченных образований [20]. В ПММА π -узлы могут образовываться в результате взаимодействия эфирных групп [20, 99] COOCH_3 . Полярная эфирная группа в ПММА ответственна за проявление на спектре $\lambda = f(T, K)$ двух релаксационных переходов: γ и π [20, 99]. Это вызвано тем, что в ПММА не все эфирные группы связаны диполь-дипольными взаимодействиями с образованием физических узлов между цепями. Согласно модельным представлениям [100–106] теории диэлектрических релаксационных процессов в аморфных полимерах^[2], устанавливающим корреляцию между ДРП и ДЭП, часть групп COOCH_3 может находиться в так называемом свободном, а другая часть – в связанном состоянии. Свободное состояние полярных групп дает на спектрах диэлектрических потерь пики ДРП ниже T_c , а ДЭП – выше T_c . На спектрах внутреннего трения γ -переход наблюдается в стеклообразном состоянии ПММА, а π -переход – в высокоэластическом. Механизм γ -потери связан с диссипацией энергии при вращении эфирной группы относительно оси, нормальной к оси полимерной цепи, а для π -потери характерной является не вращательная, а колебательная степень свободы [99].

Таким образом, имеются две структурные подсистемы, образованные одними и теми же структур-

ными единицами, но имеющими квазинезависимую реакцию на внешнее воздействие, вследствие нахождения их в различных локальных условиях взаимодействия с другими окружающими их структурными элементами системы [107].

Экспериментальные данные показывают, что при повышении температуры сначала происходит размораживание вращательной подвижности свободных, а затем в высокоэластическом состоянии – связанных полярных групп. Такая последовательность структурно кинетических явлений, связанных с подвижностью групп COOCH_3 , не зависит от дозы n -облучения и, как было показано ранее, не зависит от дозы гамма-облучения [87]. Распад физических узлов, образованных связанными группами COOCH_3 , соответствует переходу указанных групп в свободное состояние с изменением формы молекулярной подвижности эфирных групп, ранее входивших в физические узлы сетки, т.е. переходу от колебательной к вращательной структурно-кинетической подвижности. Это подтверждается результатами исследования ДРП диэлектрическими методами, при которых в ПММА дипольно-радикальные потери при высоких частотах внешнего воздействия наблюдали при $T_{\text{ДРП}} = 463 \text{ K}$ (190°C), т.е. в области высокоэластичности ($T_{\text{ДРП}} > T_c$). Процесс π -релаксации в ПММА при любых частотах внешнего воздействия наблюдается при температурах $T_\pi \geq T_a$. При этом процесс π -релаксации начинает наблюдаться на спектре $\lambda = f(T, K)$ в высокотемпературной области проявления α -потери (рис. 17).

Таким образом, подвижность связанных групп COOCH_3 и сегментальная подвижность макромолекул цепи ПММА реализуются в одном и том же диапазоне температур. В этом случае возможна аддитивность диссипации энергии внешнего воздействия для α - и π -процессов, так как высокотемпературная область проявления α -релаксации на спектре $\lambda = f(T, K)$ при частоте $\nu \approx 1 - 10 \text{ Гц}$ полностью перекрывает область проявления π -релаксации (рис. 17). Образование физических узлов между цепями макромолекул ПММА в результате диполь-дипольных взаимодействий между эфирными и α -метильными полярными группами приводит к некоторой локальной упорядоченности структуры, т.е. к образованию новой структурной подсистемы.

Диполь-дипольные локальные взаимодействия между боковыми эфирными группами ПММА могут служить дополнительным фактором, способствующим образованию надсегментальных структур, которые ответственны за реализацию λ -процесса механической релаксации. При этом часть сегментов цепей макромолекул является структурно-связан-

^[2] На спектрах внутреннего трения и спектрах диэлектрических потерь процесс механической γ -релаксации соответствует процессу дипольно-радикальных потерь (ДРП), а процесс π -механической релаксации – процессу дипольно-эластических потерь (ДЭП).

ной. Одновременно с распадом надсегментальных образований наблюдается переход связанных групп COOCH_3 в свободное состояние, т.е. реализация π -процесса релаксации. Поэтому процесс релаксации, интенсифицированный в результате n -облучения, по-видимому, оказывается сложным, состоящим из размораживания структурной подвижности связанных в упорядоченных узлах сегментов и распада диполь-дипольных межмолекулярных взаимодействий. Это $(\pi + \lambda)$ -процесс релаксации. Исходя из данных работы [108], связанный сегмент может включать в себя три-четыре метиленовые группы. В этом случае часть свободных сегментов цепи макромолекулы, которая ответственна за проявление на спектре $\lambda = f(T, K)$ α -релаксации, уменьшается, что должно приводить к понижению интенсивности потерь данного процесса на спектре. Как следует из экспериментальных данных (рис. 17, 18 и табл. 4), при n -облучении ПММА это имеет место независимо от $M_{\text{вр}}$.

VIII. Спектры времен релаксации и микро-неоднородность

Числа Деборы и релаксационные процессы [30]. Изучение процессов молекулярной релаксации в полимерах диэлектрическими [92, 106, 109, 110] и механическими [13, 22] методами показало, что на температурных зависимостях $\text{tg} \delta = f(T, K)$ [3] в изочастотном режиме исследований ($\nu = \text{const}$) наблюдается несколько локальных пиков потерь энергии внешнего воздействия. Феноменологический механизм диссипации части энергии внешнего воздействия (внутреннее трение) этих пиков потерь имеет релаксационную природу. Микроскопический (структурный) механизм этих процессов обусловлен различными типами подвижности структурно-кинетических единиц, участвующих в тепловом движении как квазинезависимые подсистемы, совокупность которых образует исследуемую систему. Релаксационные процессы, обнаруживаемые методами диэлектрических потерь и поляризации, могут быть разделены на два основных типа [111]: релаксация полярных радикалов и релаксация этих же полярных радикалов в составе сегментов. При этом предполагается, что релаксационные процессы, связанные с подвижностью боковых полярных радикалов, могут наблюдаться в стеклообразном состоянии полимера (при $T < T_g$), а процессы, связанные с подвижностью радикалов в составе сегментов – в высокоэластическом состоянии (при $T > T_g$). Как упоминалось выше, согласно модельным представлениям теории диэлектрических релаксационных процессов [112] в аморфных полимерах, устанавливающим корреляцию между ДРП и ДЭП, часть групп COOCH_3

может находиться в «свободном», а другая часть – в «связанном» состоянии. При этом на спектрах диэлектрических потерь пики ДРП расположены при температурах ниже T_g , а ДЭП – выше T_g . Относительная независимость этих релаксационных процессов на внешнее воздействие подтверждается тем, что релаксацию полярных радикалов в ПММА удалось обнаружить в области температур порядка 190°C при повышении частоты внешнего электромагнитного воздействия до значения $\nu = 5 \cdot 10^6$ Гц. Учитывая то, что для ПММА $T_g = 105^\circ\text{C}$, следует вывод – процесс релаксации, связанный с подвижностью «свободных» полярных радикалов, может наблюдаться при определенных условиях не только в области стеклообразного состояния ПММА, но и в высокоэластической области, т.е. при температурах $T > T_g$. Все исследования в той или иной степени подтверждают то, что часть диссипативных процессов (или пиков потерь на спектрах внутреннего трения) обнаруживается ниже температуры структурного стеклования, а другая часть – выше (см. рис. 4).

Следует отметить, что одной из основных физико-химических характеристик высокомолекулярных соединений является температура структурного стеклования $T_c \equiv T_g$ как параметр, отделяющий высокоэластическое состояние от стеклообразного. Числа Деборы D_N также были введены в теорию стеклования как параметр, по которому можно было бы в первом приближении определить состояние высокомолекулярной системы [10, 113, 114]. При этом предполагалось, что если величина этого параметра больше единицы, т.е. $D_N > 1$, то система находится в стеклообразном, т.е. в твердом агрегатном состоянии, а если $D_N < 1$ – то в метастабильном жидком или вязкоупругом состоянии. Число Деборы D_N определялось в виде отношения времени релаксации структуры к времени наблюдения за процессом структурной релаксации t , т.е.:

$$D_N = \frac{\tau}{t}. \quad (15)$$

Величина числа D_N изменяется (в соответствии с соотношениями 4 и 15) по экспоненциальному закону и может принимать значения от $D_N = 10^{-10}$ при малых временах релаксации, что характерно для расплавов, до значения $D_N = 10^{10}$, что соответствует значениям вязкости системы $\eta \approx 10^{17}$ Пз [114]. В этом контексте числа Деборы D_N предполагалось применять для характеристики процесса структурной релаксации, причем при температуре структурного стеклования T_g значение $D_N = 1$. Таким образом, определив значение числа Деборы, можно было бы в первом прибли-

[3] $\text{tg} \delta$ – тангенс угла потерь, где угол потерь δ характеризует сдвиг по фазе между напряжением, возникающим в образце, и деформацией ϵ этого образца.

жении определить агрегатное состояние системы. Однако такое чисто технологическое определение не нашло широкого применения. Это вызвано тем, что значение числа $D_N = 1$ соответствует определенным условиям проведения процесса структурного стеклования [114] (скорость охлаждения системы, химическая структура системы и т.п.). При нарушении этих условий число Деборы могло принять другое значение, сильно отличающееся от 1.

Из изложенного выше следует, что число Деборы D_N в той или иной мере применимо к процессу структурной релаксации. Однако в исследуемых стеклообразующих системах наблюдается не только явление структурной релаксации, но и как следует из спектров внутреннего трения $\lambda = f(T, K)$ для систем различного химического состава и строения характерно присутствие нескольких процессов механической релаксации. Естественно возникает вопрос, в какой мере к процессам механической релаксации является приемлемым такой параметр, как «числа Деборы D_N ». Кроме того, из сказанного выше следует, что каждый максимум потерь на спектре $\lambda = f(T, K)$ характеризуется своими наивероятнейшими временами релаксации, поэтому небезынтересно также определить эти времена τ_i для каждого из наблюдаемых максимумов λ_{max} при $v = const$. Для определения дискретного времени релаксации τ_i для каждой из набора релаксирующих структурно-кинетических подсистем, образующих исследуемую систему, необходимо задать граничные условия внешнего деформирующего воздействия. Это необходимо для того, чтобы режим исследований определялся рамками амплитудно-независимого внутреннего трения [14] и возможностью корректного использования феноменологических соотношений теории линейной вязкоупругости. Данный режим (в соответствии с соотношениями 1 и 2) определяется величиной амплитудной деформации ε_0 или φ_0 . При амплитуде $\varphi_0 = 7.5 \cdot 10^{-4}$ и $\varphi_0 = 1.5 \cdot 10^{-3}$ максимальное значение касательных напряжений в точках главной плоскости на расстоянии $b/2$ (где b – ширина образца ПММА) составило соответственно $\sigma_{max} = 7.5 \cdot 10^5$ Па и $\sigma_{max} = 1.5 \cdot 10^6$ Па [30]. Частота переходного колебательного процесса равна $\nu \approx 1 - 5$ Гц. Изменение амплитуды относительной деформации φ_0 и соответственно возникающих максимальных касательных напряжений σ_{max} обусловлено необходимостью проверки зоны амплитудно-независимого внутреннего трения. При этом следует отметить, что проверка амплитудно-независимого внутреннего трения проводилась по отношению к наиболее интенсивному пику потерь на зависимости $\lambda = f(T, K)$ (рис. 4), т.е. к процессу α -релаксации. Эти границы амплитудной независимости от величины внешнего деформирующего воздействия для α -релаксирующей подсистемы могут

совершенно не соответствовать для других подсистем этой же системы ПММА (например, для γ - или β -процессов). Данный вопрос к настоящему времени еще не рассматривался не только для органических систем, но и для других систем (неорганических, металллических или биологических полимерных).

Наиболее простым способом определения амплитудной независимости внутреннего трения α -релаксации является методика статических исследований:

$$\varphi(t) = \varphi_0 \cdot h(t) = \begin{cases} 0 & (t \leq t_0) \\ \varphi_0 = const & (t \geq t_0) \end{cases} \quad (16)$$

где $h(t)$ – единичная ступенчатая функция.

Для ПММА с $M_w = 5 \cdot 10^6$ данное исследование проведено в изотермическом режиме при температуре $T = 420$ К ($T_c = 413$ К). На рис. 21 представлены соответствующие экспериментальные зависимости релаксации напряжения $\sigma_{yx} = f(t, c)$ при двух различных значениях относительной деформации $\varphi_0 = 7.5 \cdot 10^{-4}$ (кривая 1) и $\varphi_0 = 1.5 \cdot 10^{-3}$ (кривая 2). Построение кривой функции релаксации $\psi(t) = \frac{\sigma_{yx}(t)}{\sigma_0}$ для этих значений φ_0 показывает, что расчетные данные для $\varphi_0 = 7.5 \cdot 10^{-4}$ (темные точки на рис. 21 б) и для $\varphi_0 = 1.5 \cdot 10^{-3}$ (светлые точки на рис. 21 б) удовлетворительно укладываются на одну кривую. Это является прямым доказательством того, что при данных значениях относительной деформации ε_0 (при статических исследованиях) или данных значениях амплитуды φ_0 (при динамических деформациях) для α -процесса релаксации исследуется амплитудно-независимое внутреннее трение.

В области амплитудно-независимого внутреннего трения, т.е. в области линейной вязкоупругости функция $\psi(t)$, полученная нами в статическом режиме для α -процесса релаксации, может быть аналитически представлена в виде функции Кольрауша:

$$\psi(t) = \frac{\sigma_{yx}(t)}{\sigma_0} = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^b \right], \quad (17)$$

где время релаксации τ определяется как время релаксации напряжения в феноменологической модели Максвелла, т.е.:

$$\tau = \frac{\eta}{G} = \frac{\sigma/\varepsilon'}{\sigma'/\varepsilon} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon'}, \quad (18)$$

где η и G – соответственно вязкость системы и ее упругость; σ и ε – напряжение и деформация; ε' –

скорость изменения деформации; b – коэффициент, характеризующий ширину непрерывного спектра времен релаксации ($0 \leq b \leq 1$).

Релаксация напряжения в ПММА при этой температуре происходит полностью, т.е. $\sigma(\infty) = 0$.

Функция релаксации является безразмерной величиной, значение которой в момент времени $t = t_0$ равно $\psi(t) = 1$. Из соотношения (17) определяется связь функции $\psi(t)$ и времени релаксации τ . Действительно, если в момент времени t_0 функция $\psi(t) = \exp\left[-\left(\frac{t_0}{\tau}\right)^b\right] = 1$,

тогда в момент времени $t = (t_0 + \tau)$, значение

$$\psi(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^b\right] = \exp\left[-\left(\frac{t_0 + \tau}{\tau}\right)^b\right] = \exp\left[-\left(\frac{t_0}{\tau}\right)^b\right] \cdot \exp[-(1)^b] = 1/e^b$$

с учетом того, что $\exp\left[-\left(\frac{t_0}{\tau}\right)^b\right] = 1$.

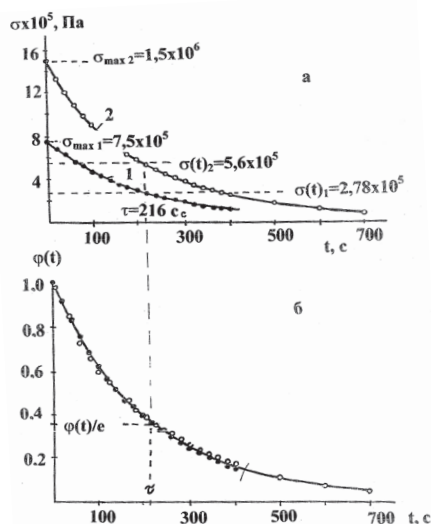


Рис. 21. а – кривые релаксации напряжения $\sigma = f(t, c)$ для ПММА ($M_w = 5 \cdot 10^6$) при $T = 420$ K и $\phi_0 = 7.5 \cdot 10^{-4}$ (кривая 1), $\phi_0 = 1.5 \cdot 10^{-3}$ (кривая 2); б – функция релаксации $\psi(t) = \sigma(t)/\sigma_0$, построенная по кривым 1 и 2 релаксации при $T = 420$ K.

Временные зависимости $\sigma(t)$ и $\psi(t)$ (рис. 21), обосновывающие амплитудную независимость внутреннего трения α -релаксации в ПММА, получены в изотермическом режиме. Для этого же процесса релаксации в ПММА, исследуемого в динамическом режиме на зависимости $\lambda = f(T, K)$, наблюдается пик потерь, расположенный не при какой-то определенной температуре, а в некоторой области температур (рис. 4). Из этого следует, что хотя значения деформации $\phi_0 \equiv \epsilon_0$ при воздействии на образец ПММА по зависимостям (1) и (16) одинаковы, но из этого непосредственно нельзя сделать вывод о том, что в динамическом режиме в интервале температур проявления на спектре $\lambda = f(T, K)$ пика α -потерь имеет место амплитудно-не-

зависимое внутреннее трение, или область линейной вязкоупругости. Для этого необходимо установить степень эквивалентности непрерывного спектра времен релаксации $H(\tau)$ для α -процесса в ПММА, полученного в статическом и динамическом режимах.

Спектры $H(\tau)$ для α -релаксации в ПММА удовлетворительно описываются функцией Кольрауша (соотношение 17) [115]. В этом случае степень эквивалентности спектров $H(\tau)$ определяется разбросом параметра распределения b дробно-экспоненциальной функции.

Для определения параметра b из данных статических исследований уравнение (17) представляется в виде $\ln[-\ln\psi(t)] = b \ln t + b \ln \tau + \ln(lhe)$, что графически изобразится в виде прямой линии, угол наклона которой дает величину параметра b . Полученное значение $b \approx 0.85$ для α -релаксации в ПММА для режима по соотношению (16) удовлетворительно согласуется с значением $b \approx 0.8$, полученным по соотношению (1) [115].

Таким образом, при деформировании образца ПММА на величину $\phi_0 \leq 1.5 \cdot 10^{-3}$ при любом режиме изменения внешнего механического воздействия имеет место амплитудно-независимое внутреннее трение, или область линейной вязкоупругости для α -релаксации.

Время релаксации, определенное по расчетной зависимости $\psi(t)$ для α -релаксации в ПММА при $T = 420$ K, равно $\tau = 216$ с (рис. 21 б), что совпадает со значением времени релаксации, определенным из экспериментальных кривых $\sigma = f(t, c)$ (рис. 21 а). Таким образом, время релаксации τ в данном случае не зависит от величины ϕ_0 , а, следовательно, и от величины $\sigma_0 \equiv \sigma_{max}$, что характерно только для амплитудно-независимого внутреннего трения, или области линейной вязкоупругости.

Полученный спектр внутреннего трения $\lambda = f(T, K)$ при частоте $\nu = const$ для ПММА с $M_w = 5 \cdot 10^6$ (рис. 4) показывает, что пики потерь располагаются в областях различных температур: области твердого упруго-хрупкого состояния данной системы ($T_{xp} = 244$ K); области вынужденно-эластического состояния при температурах $T_{kcp} \leq T \leq T_c$ ($T_{kcp} = 325$ K)^[4]; области высокоэластического состояния при $T > T_c$. Наиболее интенсивным процессом является α -процесс механической релаксации, который условно разделяет все наблюдаемые на спектре $\lambda = f(T, K)$ процессы на низкотемпературные и высокотемпературные. Относительно этого деления следует, что низкотемпературные релаксационные процессы расположены в области твердого упругого состояния системы, а высокотемпературные – в области высокой эластичности и вязкотекучести. С позиций теории линейной вязкоупругости твердое стеклообразное упругое состо-

^[4] Значения температур T_{xp} и T_{kcp} для ПММА определены в работе [19], где, к сожалению, не приведено значение M_w .

ание системы характеризуется соотношением вида:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \psi(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{\sigma(t)}{\sigma_0} \right] = A = \text{const} \neq 0, \quad (19)$$

а для высокоэластического и вязкотекучего состояния системы:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \psi(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{\sigma(t)}{\sigma_0} \right] = 0, \quad (20)$$

где константа A определяется из соотношения:

$$A = \begin{cases} 1 & \text{для упругих систем} \\ 0 \leq A \leq 1 & \text{для упруговязких систем} \\ 0 & \text{для вязкоупругих и вязких систем} \end{cases} \quad (21)$$

То есть, напряжения σ , возникающие в стеклообразном состоянии системы, или не релаксируют совсем, или релаксируют до определенного, отличного от нуля, значения A , а напряжения, возникающие в вязкоупругой жидкости или высокоэластическом состоянии, релаксируют до нуля. Соотношение (19) имеет место в том случае, когда исследуемая система состоит, как минимум, из двух структурных подсистем, отличающихся физико-химическими характеристиками, и структурно-кинетическая подвижность которых проявляется при различных температурах. Если система состоит из одной структурно-кинетической подсистемы (агрегатная или несущая подсистема [1–3, 12, 107, 116], то в области температур $T \ll T_c$ подсистема (и система в целом как сплошная) не релаксирует. Ее реакция на внешнее деформирующее воздействие остается упругой, т.е. $A = 1$. Если исследуемая система состоит из двух структурно-кинетических подсистем, и одна из которых реагирует на внешнее деформирующее воздействие упруго (несущая подсистема), а вторая – неупруго, то в этом случае феноменологическое поведение данной системы описывается дифференциальным уравнением стандартного линейного тела:

$$\dot{\sigma} + \sigma \tau^{-1} = (G_1 + G_y) \dot{\varepsilon} + G_y \varepsilon \tau^{-1} \quad (22)$$

где $\dot{\sigma}$ и σ – соответственно скорость изменения напряжения и напряжение, $\dot{\varepsilon}$ и ε – соответственно скорость деформации и деформация системы, G_1 и G_y – соответственно модули упругости неупругой и упругой подсистем в системе, η – вязкость неупругой подсистемы, τ – время релаксации, определяемое по

соотношению (18).

Систему по уравнению (22) можно представить как совокупность двух подсистем, одна из которых описывается соотношением (20), а для второй подсистемы функция $\psi(t)$ описывается соотношением (19). Вязкость η и модули G_1 и G_y являются функциями температуры, т.е. $\eta = f(T, K)$, $G_1 = f(T, K)$ и $G_y = f(T, K)$, поэтому в зависимости от температуры T общее напряжение системы σ будет определяться преобладающей ролью той или другой подсистемы. Получить релаксационную кривую, удовлетворяющую соотношению (20) для процессов, расположенных ниже T_c , практически невозможно вследствие того, что α -релаксация (или релаксация несущей подсистемы) является доминирующим процессом, нивелирующим диссипативные мелкомасштабные^[5] релаксационные процессы модифицирующих подсистем. Таким образом, если рассматривать только α - и γ_s -переходы (рис. 4), то невозможно получить кривую функции релаксации $\psi(t)$ для механической релаксации элементов, ответственных за проявление γ_s -процесса. Температуры «замораживания» структурно-кинетической подвижности подсистем определяются соотношением $T_{\gamma_s} < T_{\alpha}$ ^[6], и в этом случае подсистема α представляется в виде упругой матрицы, в которой распределены элементы подсистемы γ_s , которые находятся в состоянии локальной вязкоупругости. При температурах $T < T_{\gamma_s}$ реакция структурной подсистемы γ_s также переходит в упругое состояние.

В общем случае, функция релаксации всей системы должна определяться соотношением

$$\psi(t) = \psi(t)_{\gamma_s} + \psi(t)_{\alpha}, \quad (23)$$

где индекс указывает соответствующую подсистему.

Но при всех температурах определяется только $\psi(t)_{\alpha}$ (рис. 21), т.к. преобладающей является релаксация несущей матричной структурообразующей подсистемы элементов главной валентности, т.е. α -релаксация. Подсистема, ответственная за реакцию на внешнее воздействие и сегментальную подвижность структурных элементов макромолекул, т.е. α -подсистема, является основной для системы ПММА. Переход стеклообразующей системы из жидкого вязкоупругого или высокоэластического состояния в твердое стеклообразное состояние при понижении температуры приводит к замораживанию диффузии и различных флуктуаций до такой степени, что течение вязкой фазы (наблюдаемое в реальном масштабе времени) уже происходить не может. Это обусловлено тем, что $\eta \rightarrow \infty$, скорость деформации $\dot{\varepsilon} \rightarrow \infty$ и

^[5] Деление процессов на мелкомасштабные и крупномасштабные основано на классификации, предложенной Г.М. Бартеневым.

^[6] Для релаксационных процессов это обусловлено еще и зависимостью от частоты внешних полевых воздействий на всю систему в целом.

напряжение (в соответствии с уравнением 22) $\eta \rightarrow \infty$. В этом случае значительные деформации ε системы (независимо от продолжительности их воздействия) приводят к значительным нерелаксирующим в системе (α -подсистеме) напряжениям и, как следствие этого, к ее хрупкому разрушению. Это и не позволяет использовать метод исследования низкотемпературных или локальных явлений механической релаксации.

Однако следует отметить, что хотя и не удастся статическими методами (соотношение 16) определить $\psi(t)_{\gamma_s}$, но в γ_s -подсистеме, подвижность структурных элементов которой проявляется при температурах $T < T_{\alpha}$, локальная релаксация напряжения имеет место, что и проявляется в наличии пиков потерь на спектре внутреннего трения $\lambda = f(T, K)$ (рис. 4), полученных методами динамической механической релаксации.

Решение уравнения (22) относительно диссипативных потерь представляется в виде соотношения (9), из которого следует, что максимальное значение потерь $\lambda_{i_{\max}}$ на спектре $\lambda = f(T, K)$ наблюдается при выполнении условия $\omega\tau_i = 1$ (где i – индекс любого релаксационного процесса). Это условие представляет собой частотно-временное соотношение Деборы:

$$D_i = \omega\tau_i = 2\pi\nu\tau_i = 1. \quad (24)$$

На основании соотношения (24) можно записать:

$$D_{\alpha} = \omega\tau_{\alpha}; D_{\gamma_s} = \omega\tau_{\gamma_s}; D_{\beta} = \omega\tau_{\beta}; D_{\pi} = \omega\tau_{\pi}; D_{\chi} = \omega\tau_{\chi} \text{ и т.д.} \quad (25)$$

т.е. соотношение (24) применимо к любому релаксационному пику потерь на спектре $\lambda = f(T, K)$, где τ_i – время релаксации любой i -той подсистемы в пике потерь, т.е. при $\lambda_i = \lambda_{i_{\max}}$. В этом случае τ_i является дискретным временем релаксации i -того процесса. На основании соотношений (24) и (25) можно записать:

$$\omega\tau_{\alpha} = \omega\tau_{\gamma_s} = \omega\tau_{\beta} = \omega\tau_{\pi} = \omega\tau_{\chi} = \omega\tau_{\gamma_2} = \dots = \omega\tau_i \quad (26)$$

Учитывая, что частота внешних воздействий постоянна, т.е. $\omega = 2\pi\nu = \text{const}$, из (26) следует:

$$\tau_{\alpha} = \tau_{\gamma_s} = \tau_{\beta} = \tau_{\pi} = \tau_{\chi} = \tau_{\gamma_2} = \dots = \tau_i, \quad (27)$$

откуда:

$$D_{\alpha} = D_{\gamma_s} = D_{\beta} = D_{\pi} = D_{\chi} = D_{\gamma_2} = \dots = D. \quad (28)$$

Соотношение (28) доказывает инвариантность частотно-временного соотношения Деборы, а соотношение (27) показывает, что дискретные времена

релаксации в максимумах потерь $\lambda_i = \lambda_{i_{\max}}$ всех пиков релаксационной природы на спектре $\lambda = f(T, K)$ равны между собой и не зависят от химической природы структурно-кинетических единиц, подвижность которых и вызывает пики потерь.

Дискретные спектры времен релаксации. Частотно-временное соотношение Деборы позволяет конкретизировать суть и понятие дискретного спектра времен релаксации $D(\tau)$. Если принять положение, что дискретное время релаксации – это время релаксации структуры исследуемой системы (или подсистемы) при определенной температуре, то для каждой температуры будет свое дискретное время τ_i . Температурная зависимость этого дискретного времени релаксации описывается уравнением Аррениуса (соотношение 4). Если исследуемая система состоит из нескольких, квазинеzáвисимо реагирующих на внешнее воздействие, подсистем, то каждая подсистема описывается своим дискретным временем релаксации и своей температурной зависимостью. Для ПММА на спектрах внутреннего трения обнаруживается ряд локальных диссипативных процессов, имеющих релаксационную природу (рис. 22 а). Интенсивность $\lambda_{i_{\max}}$ каждого локального диссипативного процесса релаксационной природы, обнаруживаемого на спектре $\lambda = f(T, K)$, зависит от частоты ν внешнего деформирующего воздействия. Повышение частоты приводит к смещению пика потерь $\lambda_{i_{\max}}$ в область более высоких температур, что приводит к уменьшению величины дискретного времени релаксации τ_i (рис. 22 б). При одной постоянной частоте внешнего воздействия $\nu = \text{const}$ (например, $\nu = 1$ Гц, рис. 22 а) имеются определенные температуры $T_{i_{\max}}$ максимумов потерь $\lambda_{i_{\max}}$ на спектре. Данные температуры существенно различаются, т.е.:

$$T_{\alpha_{\max}} \neq T_{\gamma_{\max}} \neq T_{\beta_{\max}} \neq T_{\pi_{\max}} \neq T_{\chi_{\max}}. \quad (29)$$

Соотношения (4), (27) и (29) могут быть совместно удовлетворены тогда, когда соответствуют условиям:

$$\begin{aligned} U_{\alpha} \neq U_{\gamma_s} \neq U_{\beta} \neq U_{\pi} \neq U_{\chi} \neq U_{\gamma_2} \\ B_{\alpha} \neq B_{\gamma_s} \neq B_{\beta} \neq B_{\pi} \neq B_{\chi} \neq B_{\gamma_2} \end{aligned} \quad (30)$$

где $B_i \equiv \tau_{0i}$ в соотношении (4).

Соотношения (24)–(30) являются признаком релаксационной независимости температурного поведения дискретных времен релаксации различных структурно-кинетических элементов подсистем при их реакции на внешнее воздействие [30]. На рис. 22 в показаны температурные зависимости дискретных времен релаксации $\tau_i = f(T, K)$ для ряда наблюдаемых в ПММА релаксационных процессов. Инвариантность частотно-временного соотношения Деборы (соотно-

шение 28) приводит к тому, что дискретные времена релаксации для всех структурных подсистем, имеющих различное химическое строение, в максимуме пиков потерь $\lambda_{i_{\max}}$ на спектре $\lambda = f(T, K)$ равны между собой (соотношение 27). Повышение частоты

$\omega = 2\pi\nu$ внешних воздействий приводит согласно соотношению (24) к уменьшению дискретного времени релаксации τ_i , однако и в этом случае соотношение (24) продолжает удовлетворяться, а следовательно, удовлетворяются и соотношения (24)–(30).

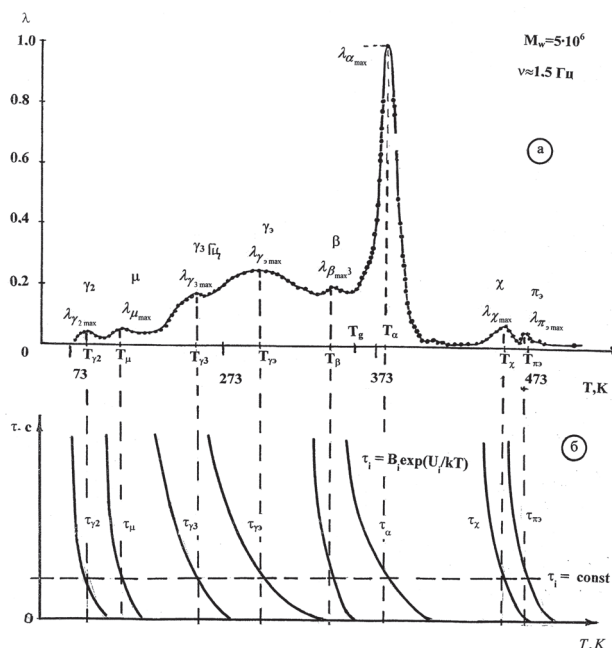


Рис. 22. Температурная зависимость диссипативных потерь в ПММА ($M_w = 5 \cdot 10^6$) (а) и дискретного времени релаксации τ_i (б) для различных релаксационных процессов.

Все обозначения даны по тексту.

Из изложенного выше следует важный вывод, что дискретные времена релаксации для релаксирующих структурных подсистем, образующих исследуемую систему, равны между собой, хотя максимумы $\lambda_{i_{\max}}$ локальных диссипативных потерь находятся при разных температурах. Этот вывод справедлив при постоянной частоте внешнего деформирующего воздействия на все подсистемы исследуемой системы.

В теории релаксационной спектроскопии [5–7] дискретный спектр времен релаксации всей системы определяется как линейчатый спектр в виде набора разных по численному значению дискретных времен релаксации для разных процессов. Однако дискретные времена релаксации τ_i структурных подсистем одной системы равны между собой. Это равенство дискретных времен релаксации для всех релаксационных переходов, наблюдаемых на спектре внутреннего трения $\lambda = f(T, K)$, приводит к ревизии понятия дискретного спектра времен релаксации, представляемого в виде набора разных по численному значению дискретных времен релаксации. Рассмотренная инвариантность частотно-временного соотношения Деборы и соответствующие выводы показывают, что дискретный спектр времен релаксации $D(\tau)$ всей исследуемой системы, состоящей из любого числа релаксирующих структурных подсистем, должен

«вырождаться» в одну прямую линию, численное значение которой соответствует температуре исследуемой системы и давлению на данную систему. Это приводит к тому, что понятие дискретного спектра времен релаксации $D(\tau)$, в котором все дискретные времена различных процессов сливаются в одну линию, не является информативным с позиций релаксационной спектроскопии.

Непрерывный спектр времен релаксации. В теории неупругости и, в частности, теории релаксационной спектроскопии при описании локальных диссипативных процессов используются такие понятия, как непрерывный спектр времен релаксации $H(\tau)$ и дискретный спектр времен релаксации $D(\tau)$. Дискретный спектр времен релаксации $D(i)$ представляется в виде набора линий различной длины, что должно указывать на то, что дискретные времена τ_i для различных релаксационных процессов должны существенно различаться между собой. Это противоречит выводам при теоретическом анализе температурно-частотной зависимости пиков диссипативных потерь на спектрах внутреннего трения. Если описывать пик потерь на базе дифференциального уравнения феноменологической модели стандартного линейного тела, то дискретные времена релаксации для релаксационных процессов, обнаруживаемых

в одной системе, должны иметь одинаковые (или почти одинаковые) значения. Это следует из рассмотрения температурно-частотного соотношения Деборы при описании реакции исследуемой системы на внешнее динамическое механическое деформирующее воздействие. Однако использование такого понятия как дискретный спектр времен релаксации позволяет рассматривать исследуемую систему как систему с распределенными параметрами. В этом случае система может быть представлена как система, состоящая из совокупности квазиезависимых структурно-кинетических подсистем, различным образом реагирующих на внешнее воздействие, но при разных температурах имеющих одинаковое значение времени релаксации.

С другой стороны, рассмотрение реакции исследуемой системы в широком температурно-частотном интервале внешних воздействий, использование с позиций непрерывного сплошного тела привело к тому, что одновременно все релаксационные процессы, наблюдаемые в данной системе, описывались одним непрерывным спектром времен релаксации $H(\tau)$, в виде «клинов», «ящичков» и т.п. Такой подход отрицает существование квазиезависимых структурно-кинетических подсистем и рассматривает систему, как сплошную сосредоточенную. И тот, и другой подходы оказываются недостаточными для описания механизмов возникновения локальных диссипативных процессов как релаксационной, так и нерелаксационной природы. Как было показано выше, каждый диссипативный процесс должен описываться своими физико-химическими характеристиками (температурой максимума пика потерь, энергией активации, температурной зависимостью времени релаксации, предэкспоненциальными коэффициентами, квазиупругими и локальными диссипативными характеристиками). В этом случае каждый релаксационный процесс, проявляемый на спектре внутреннего трения, будет характеризоваться своим непрерывным спектром времен релаксации $H(\tau)_i$. И тогда появляется возможность количественного описания степени микронеоднородности структуры каждой структурно-кинетической подсистемы, имеющей релаксационную природу. А также появляется возможность теоретического анализа изменения степени как структурной, так и релаксационной микронеоднородности при воздействии на всю систему или одну из структурных подсистем различными видами термических и ионизирующих облучений.

Однако остается нерешенным вопрос о виде и возможности применения (в качестве ядра релаксации) той или иной функции, описывающей релаксационный процесс в каждой из распределенных структурно-кинетических подсистем. По-видимому, нет универсальной функции релаксации для приме-

нения ее в качестве ядра уравнения Больцмана-Вольтерра для всех релаксационных процессов, даже наблюдаемых в одной системе, состоящей из совокупности структурно-кинетических подсистем. Данный вопрос остается пока неразрешенным и требует дальнейших тщательных исследований локальных диссипативных процессов, проявляемых на спектрах внутреннего трения в широком температурно-частотном интервале внешнего динамического воздействия [117]. Практически все наблюдаемые в стеклообразных и стеклообразующих системах диссипативные процессы имеют релаксационную природу, однако форма пиков диссипативных потерь, их ширина и интенсивность могут существенно различаться. Это вызывает определенные вопросы при анализе непрерывных спектров времен релаксации каждого локального процесса неупругости. Основным вопросом в этом анализе является вопрос о выборе функции или ядра релаксации для каждого локального диссипативного процесса релаксационной природы. Для аналитического представления функции релаксации $\psi(t)$ используются различные математические выражения. Это могут быть функция Кольрауша, функция Работного, функция Ржаницына, функция Больцмана-Слонимского или функция Гаврильяка-Негами. К настоящему времени с достаточной уверенностью можно сказать, что непрерывный спектр времен релаксации α -процесса в ПММА, т.е. $Y(\tau)_\alpha$, может быть удовлетворительно описан с использованием в качестве ядра релаксации в уравнении Больцмана-Вольтерра дробно-экспоненциальной функции Кольрауша [115] (соотношение 17).

Данная функция является несколько более сложной по сравнению с максвелловской. В функции Кольрауша (соотношение 31) параметр дробности изменяется в пределах $0 < b \leq 1$. Время релаксации τ и величина параметра дробности b определяются графическим способом по экспериментальным данным. Для определения параметра b необходимо произвести двойное логарифмирование функции Кольрауша, т.е.:

$$\ln \psi(t) = b \left[-\left(\frac{t}{\tau} \right) \right] \Rightarrow \ln[-\ln \psi(t)] = b(\ln t - \ln \tau) \Rightarrow b = \frac{\ln[-\ln \psi(t)]}{(\ln t - \ln \tau)}. \quad (31)$$

В этом случае данная зависимость является линейной зависимостью между функцией релаксации $\psi(t)$ и временем t при условии, что $\tau = const$ и $b = const$. Таким образом, принимается условие, что в изотермическом режиме исследования время релаксации остается постоянным в течение всего времени процесса релаксации. Это время является наиболее вероятным или дискретным временем релаксации напряженного состояния исследуемой системы при данной температуре. Однако не все структурно-ки-

нетические элементы исследуемой системы, вследствие своих локальных структурных особенностей, имеют одинаковые времена релаксации, совпадающие с дискретным временем релаксации. Эти времена релаксации могут быть как больше, так и меньше дискретного времени τ_i , хотя температура системы везде постоянна. Это отклонение времен релаксации приводит к тому, что процесс описывается не дискретным временем релаксации, а неким непрерывным спектром времен релаксации $H(\tau)$. Этот спектр тем шире, чем больше отклонение времен релаксации отдельных структурно-кинетических элементов от дискретного времени релаксации. Величина отклонения характеризует ширину спектра $H(\tau)_a$ и определяется величиной параметра дробности b . Для характеристики релаксационного процесса, а, следовательно, и физико-механических и физико-химических характеристик исследуемых систем, параметр дробности b играет существенную роль, т.к. может служить параметром, определяющим степень отклонения синтезируемой системы от требуемой. При значении коэффициента $b = 1$ дробная экспонента преобразуется в обычную максвелловскую экспоненту.

Сравнение экспериментального пика диссипативных потерь на спектре внутреннего трения для α -релаксации в ПММА $M_w = 5 \cdot 10^6$ с теоретическим пиком диссипативных потерь, рассчитанным по решению (соотношение 9) дифференциального уравнения стандартного линейного тела (соотношение 22), показывает, что эти кривые не совпадают друг с другом при их наложении (рис. 23). Расчет теоретической кривой произведен для дискретного времени τ_a с учетом его температурного изменения по соотношению (4) и энергии активации (соотношение 10). Сравнение показывает, что экспериментальные приведенные кривые внутреннего трения для пластифицированного и непластифицированного ПММА шире по температурному интервалу, чем теоретическая кривая. Из этого следует, что реальный α -процесс релаксации описывается не одним временем релаксации τ_a , а непрерывным спектром времен релаксации $H(\tau)_a$.

Для выявления связи между параметрами пика локальных диссипативных потерь α -релаксации на спектре внутреннего трения $\lambda = f(T, K)$ и спектром $H(\tau)_a$ необходимо рассматривать зависимость напряжения σ , возникающего в исследуемой системе, и деформации ε этой системы. Так как интенсивность диссипативных потерь на спектре внутреннего трения, т.е. $\lambda_{i_{\max}}$, зависит от угла сдвига фазы δ между σ и ε , то и характеристики $H(\tau)_a$ должны зависеть от соотношений между σ и ε . Основой обобщенной теории неупругости и линейной взаимосвязи $\sigma(t) = f(\varepsilon; t)$ является теория вязкоупругости или теория наследственности Больцмана (теория упругого последействия). Основой теории наследственности Больцма-

на-Вольтерра являются следующие положения:

1 – величина напряжений в вязкоупругих средах зависит не только от мгновенно полученных, но и от предшествующих деформаций, приложенных к исследуемой среде в различные моменты времени. Таким образом, переменная величина $\sigma(t)$ определяется линейной функциональной зависимостью от полной предыдущей истории изменения соответствующей ей другой переменной величины $\varepsilon(t)$;

2 – мгновенное значение переменной величины $\sigma(t)$ в большей степени зависит от изменения переменной величины $\varepsilon(t)$ в более близкие моменты времени изменения, чем в более отдаленные (основное положение в теории затухающей памяти);

3 – влияния всех напряжений, возникших в предшествующие времена, аддитивно складываются, а результирующая деформация системы в текущее значение времени равна сумме деформаций, отвечающих каждому внешнему воздействию в предшествующие времена с учетом уменьшения напряжений за истекшее время.

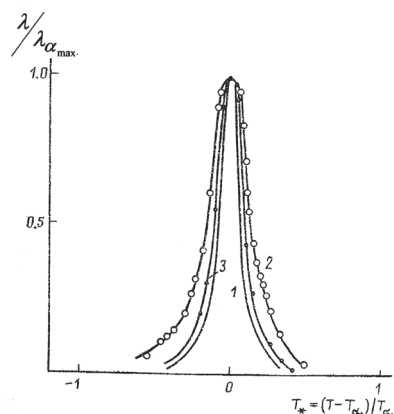


Рис. 23. Зависимость относительного логарифмического декремента $\lambda/\lambda_{\max}$ от приведенной температуры $T_* = (T - T_a)/T_a$ для α -процесса релаксации при частоте $\omega = 9,4 \text{ с}^{-1}$: (1) – кривая, рассчитанная для стандартного линейного тела; (2) и (3) – кривые, построенные по экспериментальным данным для ПММА ($M_w = 5 \cdot 10^6$) при $T_a = 421 \text{ K}$ для непластифицированного и $T_a = 380 \text{ K}$ пластифицированного соответственно.

Данные гипотезы аналитически могут быть представлены в виде:

$$\sigma(t) = G\varepsilon(t) - \int_0^t \psi(t - \Theta) \varepsilon(\Theta) d\Theta, \quad (32)$$

где $\psi(t - \Theta)$ – ядро релаксации; Θ – время, предшествующее моменту начала наблюдения.

Ядро $\psi(\vartheta) \equiv \psi(t - \Theta)$, представляемое функцией Кольрауша, связано со спектром $H(\tau)_a$ следующим соотношением [115, 117]:

$$H(\tau)_\alpha = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n \left[\tau(T, K) / \tau_\alpha \right]^n}{n! \Gamma(-nb)} \quad (33)$$

$$G^*(\omega) = G' + iG'' = G_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n (\omega \tau_\alpha)^n \Gamma\left[\frac{(n+1)}{b}\right]}{b \Gamma(n+1)} \left[\cos \frac{\pi}{2}(n+1) + i \sin \frac{\pi}{2}(n+1) \right], \quad (34)$$

где $G^*(\omega)$ – комплексный модуль сдвига, зависящий от частоты ω .

По действительной $G'(\omega)$ и мнимой $G''(\omega)$ составляющим комплексного модуля определяются частотные зависимости $\lambda = \pi \left[G''(\omega) / G'(\omega) \right]$. Для определения величины параметра по данным спектров внутреннего трения строятся расчетные нормированные зависимости вида $\lambda_\alpha(T, K) / \lambda_{\alpha \max} = f[\lg(\omega \tau_\alpha)]$

для различных значений параметра b (рис. 24).

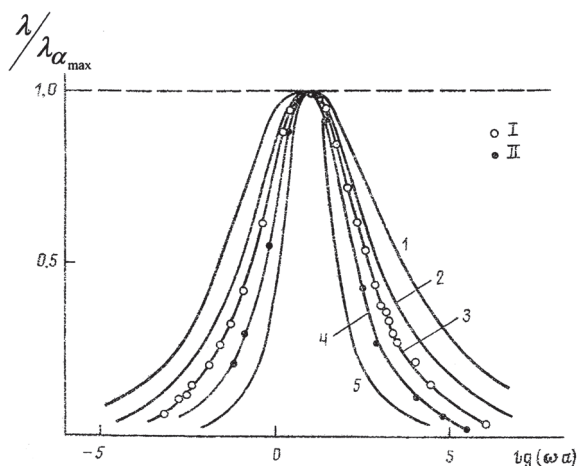


Рис. 24. Приведенные спектры внутреннего трения в области α -релаксации, построенные по соотношению (36) для значений параметра $b = 0.5$ (1); $b = 0.7$ (2); $b = 0.8$ (3); $b = 0.9$ (4); $b = 1.0$ (5).

Точки I и II приведены соответственно для непластифицированного и пластифицированного ПММА полученным из данных по спектрам внутреннего трения $\lambda = f(T, K)$ и максимумам $\lambda_{\max}$ при частоте $\nu \approx 1.5$ Гц при различных значениях дискретного времени релаксации τ_i .

Кроме теоретических кривых, приведены отдельные точки из экспериментальных пиков локальных диссипативных потерь для α -релаксации в ПММА при частоте $\omega = 9.4$ с⁻¹. Эти точки соответствуют различным значениям температуры, которым, в свою очередь, соответствуют разные значения дискретного времени релаксации τ_α , рассчитываемого по соотношению (4). Эти точки для ПММА располагаются на теоретических кривых, соответствующих значениям параметра $b = 0.8$ (непластифицирован-

ный) и $b = 0.9$ (пластифицированный). Рассчитанные по уравнению (34), при указанных значениях параметра b , непрерывные спектры времен релаксации $H(\tau)_\alpha$ показывают, что для непластифицированного ПММА этот спектр шире, чем для пластифицированного (рис. 25). Дискретное время релаксации τ_α в обоих случаях равно 0.98 с при $\nu = 1.5$ Гц. Это значение дискретного времени τ_α соответствует разным температурам $T_{\alpha \max}$ в соответствующих максимумах $\lambda_{i \max}$ пиков потерь на спектрах внутреннего трения $\lambda = f(T, K)$. Для непластифицированного ПММА $T_{\alpha \max} = 148^\circ\text{C}$, а для пластифицированного $T_{\alpha \max} = 107^\circ\text{C}$ (рис. 4) при $\nu = 1.5$ Гц.

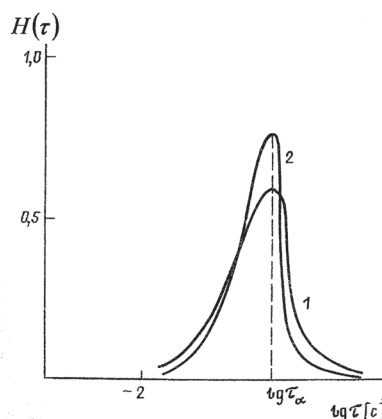


Рис. 25. Нормированные непрерывные спектры времен релаксации $H(\tau)$, рассчитанные по соотношению (34) при $\nu \approx 1.5$ Гц. (1) – непластифицированный ПММА при $b = 0.8$ и $\tau_i = 0.98$ с ($T_\alpha = 148^\circ\text{C}$); (2) – пластифицированный ПММА при $b = 0.9$ и $\tau_i = 0.98$ с ($T_\alpha = 107^\circ\text{C}$).

Сужение спектра $H(\tau)_\alpha$ при переходе от непластифицированного ПММА ($b = 0.8$) к пластифицированному ($b = 0.9$) связано с тем, что спектр времен релаксации (соотношение 33), соответствующий функции Колярауша, при $b \rightarrow 1$ переходит в δ -функцию, т.е. описывается одним дискретным временем релаксации (максвелловским). Приближение параметра b к единице можно интерпретировать как переход к более микрооднородной структуре материала. При этом следует понимать под микрооднородностью структуры однородность реакции большинства структурно-кинетических единиц релаксирующей

подсистемы на внешнее воздействие. Это определяется тем, что практически все релаксирующие структурные элементы подсистемы имеют одинаковые времена релаксации (при постоянстве температуры и частоты), равные величины энергии активации и других физико-химических характеристик.

Для ПММА параметр b определен при различных частотах и температурах. Полученная зависимость $b = f(T, K)$ (рис. 26) показывает, что для ПММА (пластифицированного и непластифицированного) до температуры термической деструкции $T = T_{\text{дестр}}$ ($145-150^\circ\text{C}$) величина этого параметра не зависит от температуры. Это связывается с неизменностью структуры полимера в этой области температур. При температурах $T > T_{\text{дестр}}$ (выше 150°C) величина параметра и уменьшается, вероятно из-за термодеструкции полимера и увеличения микронеоднородности ПММА, например, за счет увеличения числа концов полимерных цепей. По-видимому, деструкция макромолекул идет по слабым химическим связям C–C в цепях и завершается при $T \approx 220^\circ\text{C}$, когда остаются только прочные связи. Поэтому при $T > 220^\circ\text{C}$ параметр b достигает вновь постоянного значения $b = 0.65$.

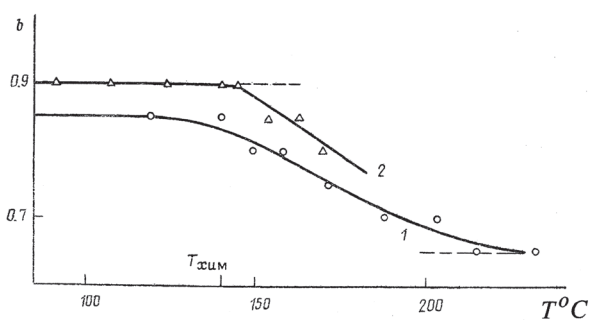


Рис. 26. Температурные зависимости параметра b в уравнении Колярауша для непластифицированного (1) и пластифицированного (2) ПММА.

Таким образом, на параметр b , характеризующий физико-химическую структурную однородность релаксирующей подсистемы, влияет как введение пластификатора, так и процесс химической деструкции, но это влияние противоположно. При введении пластификатора параметр b увеличивается, стремясь к единице, а в результате процесса деструкции параметр b уменьшается. Таким образом, величина параметра b может служить в качестве показателя микронеоднородности аморфных полимеров.

IX. Заключение

В данном обзоре рассмотрены вопросы, связанные с теоретическим анализом связи между температурно-частотной зависимостью локальных диссипативных процессов, имеющих различную

интенсивность, проявляемых на спектрах внутреннего трения в различных температурных областях, и химическим строением и структурой ПММА. Акцентируется внимание на дискуссионных вопросах выявления различных релаксационных процессов и показано, что внешние ионизирующие воздействия (малые дозы облучения) могут активизировать и выявить те диссипативные процессы, которые слабо проявляются при исследованиях реакции структурно-кинетических подсистем, образующих систему ПММА, на внешние динамические воздействия. Показано, что описание явлений локальной неупругости (вязкоупругости) в различных исследуемых системах с позиций структурного микронеоднородного строения требует определения для каждого релаксационного процесса, обнаруживаемого при реакции структурных элементов данной системы на внешнее воздействие, вида функции релаксации (ядра релаксации) при использовании аппарата Больцмана-Вольтерра. Разные структурно-кинетические подсистемы, входящие в систему ПММА (например, подсистемы, отвечающие за проявление γ - и α -процессов релаксации), описываются различными функциями релаксации, поэтому и для каждого диссипативного процесса требуется свое отдельное описание в рамках непрерывных спектров времен релаксации. В отличие от «чисел Деборы», с помощью которых в первом приближении возможно описывать процессы структурной релаксации в стеклообразующих системах, частотно-временное соотношение Деборы D является строго фиксированной инвариантной и универсальной величиной, применение которой возможно ко всем процессам механической релаксации как в расплаве, так и стекле. Частотно-временное соотношение Деборы показывает, что дискретный спектр времен релаксации всей стеклообразующей системы как спектр из совокупности наиболее вероятных времен релаксации каждой структурной подсистемы, входящей в систему, не может быть реализован в виде линейчатого спектра на температурных зависимостях физико-химических характеристик.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 14-08-00806-а).

Список литературы:

1. Ломовской В.А. // Материаловедение. 2007. № 2. С. 3–10.
2. Ломовской В.А. // Материаловедение. 2007. № 3. С. 3–12.
3. Ломовской В.А. // Материаловедение. 2007. № 4. С. 1–9.
4. Гольберг И.И. Механическое поведение полимерных материалов. М.: Химия, 1970. 191 с.

5. Бартенев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 288 с.
6. Бартенев Г.М., Зеленов Ю.В. Физика и механика полимеров. М.: Высшая школа, 1983. 391 с.
7. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992. 383 с.
8. Кристенсен Р. Введение в теорию вязкоупругости. М.: Мир, 1974. 338 с.
9. Тобольский А.В. Свойства и структура полимеров. М.: Химия, 1964. 322 с.
10. Вязкоупругая релаксация в полимерах / Сост. М. Шен. М.: Мир, 1974. 176 с.
11. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 440 с.
12. Ломовской В.А. // Неорган. материалы. 1999. Т. 35. № 3. С. 382–384.
13. Ломовской В.А. // В кн. Современные проблемы физической химии наноматериалов. М.: Изд-во «Граница», 2008. С. 287.
14. Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Галушко Т.Б., Хлебникова О.А. // Материаловедение. 2010. № 1. С. 29–34.
15. Липсон А.Г., Саков Д.М., Саунин Е.И. // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 62. Вып. 10. С. 805–810.
16. Липсон А.Г., Ляхов Б.Ф., Саунин Е.И. // Письма в ЖЭТФ. 1996. Т. 22. Вып. 15. С. 42–47.
17. Липсон А.Г., Бардышев И.И., Кузнецов В.А., Ляхов Б.Ф. // Физика твердого тела. 1998. Т. 40. № 2. С. 254–259.
18. Зельдович Я.Б., Бучаченко А.Л., Франкевич Е.Л. // Успехи физ. наук. 1988. Т. 155. Вып. 1. С. 3–45.
19. Степанов В.А., Песчанская Н.Н., Шпейзман В.В. Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л.: Наука, 1984. 246 с.
20. Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Овчинников Е.Ю., Карандашова Н.Ю., Тулинова В.В. // Высокомолекуляр. соед. Сер. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1659–1667.
21. Gall W.G., McCrum N.G. // J. Polym. Sci. 1961. V. 50. № 4. Р. 489–495.
22. Горшков А.А., Грусков А.Д., Ломовской В.А. // Материалы V Междунар. симп. «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред». М.: МАИ, 1999. С. 90–93.
23. Ломовской В.А., Синицына Г.М., Бартенев Г.М. Устройство для определения релаксационных характеристик материалов: пат. 1778627 Рос. Федерация. № 4851438/25; заявл. 17.07.1990; опубл. 30.11.1992. Бюл. № 44.
24. Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. М.: Металлургия, 1969. 330 с.
25. Sinnot K.M. // SPE Transaction. 1962. V. 1. P. 65–73.
26. Sinnot K.M. // J. Polym. Sci. 1959. V. 35. № 128/129. P. 273.
27. Heijboer J. Mechanical properties and molecular structure of organic polymers // In: Physics of non-crystalline solids / Ed. by J.A. Prins. Amsterdam: North Holland Publ., 1965. P. 231–253.
28. Бартенев Г.М. // Высокомолекуляр. соед. Сер. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 67–73.
29. Михайлов Г.П., Борисова Т.И., Дмитроченко Д.А. // Журн. техн. физики. 1956. Т. 26. № 9. С. 1924–1926.
30. Петрухин А.А., Ломовской В.А. // Материаловедение. 2001. № 3. С. 3–10.
31. Уиттекер Э., Робинсон Г. Математическая обработка результатов наблюдений. М.-Л.: ГТТИ, 1933. 364 с.
32. Hong Su-Don, Chung S.Y., Fedors R.F., Moacanin J. // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. № 9. P. 1647–1660.
33. Deutsch K.E., Hoff A.W., Reddish W. // J. Polym. Sci. 1954. V. 13. № 115. P. 565–573.
34. Bruckner R. // Glastechn. Ber. 1958. V. 31. P. 417–422.
35. Cowie J.M.G., Ferguson R. // Polym. 1987. V. 28. № 3. P. 503–508.
36. Johnson F.A., Radon J.C. // Eng. Fracture Mech. 1972. V. 4. № 3. P. 555–576.
37. Бартенев Г.М., Ломовской В.А. // Высокомолекуляр. соед. Сер. А. 1992. Т. 34. № 11. С. 36–46.
38. Frick B., Farago B., Richter D. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. № 24. P. 2921–2924.
39. Perez J. // 33rd IUPAC Intern. Symp. Macromol. Montreal. July 8–13 1990. P. 557.
40. Frick B., Zorn R., Richter D., Farago B. // J. Non-Cryst Solids. 1991. V. 131–133. № 1. P. 131–133.
41. Richter D., Zorn R., Frick B., Farago B. // Berichte Bunsenges. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 9. P. 1111–1118.
42. Colmenero J. // J. Non-Cryst. Solids. 1991. V. 131–133. P. 860–869.
43. Бартенев Г.М., Сандитов Д.С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск: Наука, 1986. 276 с.
44. Титов А.П., Голубков В.В., Порай-Кошиц Е.А. // В кн. Стеклообразное состояние. Л.: Химия, 1983. С. 48.
45. Василевская Т.Н., Голубков В.В., Титов А.П., Порай-Кошиц Е.А. // В кн. Стеклообразное состояние. Л.: Химия, 1983. С. 43.
46. Голубков В.В., Титов А.П., Василевская Т.Н., Порай-Кошиц Е.А. // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4. № 6. С. 633–642.
47. Иржак В.И., Ростиашвили В.Г., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия 1987. 190 с.
48. Берштейн В.А., Егоров В.М., Рыжов В.А. // Высокомолекуляр. соед. Сер. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 268–273.
49. Scholze H. // Glastechn. Ber. 1959. V. 32. S. 81–89.
50. Jenekhe S.A., Roberts M.F. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 18. P. 4981–4983.
51. Готлиб Ю.Я. Релаксационные явления в полимерах. Л.: Химия, 1972. С. 7.
52. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. // Высокомолекуляр. соед. Сер. А. 1992. Т. 34. № 11. С. 36–46.

- лек. соед. Сер. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 629–633.
53. Бартенев Г.М., Баглюк С.В., Тулинова В.В. // Высокомолек. соед. Сер. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 821–828.
54. Лайус Л.А., Кувшинский Е.В. // Механика полимеров. 1966. № 2. С. 163–169.
55. Kato T., Yanagihara N. // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. № 7. P. 2139.
56. Kruger J.K., Roberts R., Unruh H., Fruhand K. // Progr. Colloid Polymer Sci. 1985. V. 71. P. 77–85.
57. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973. 295 с.
58. Бартенев Г.М., Карасев М.В. // Высокомолек. соед. Сер. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2465–2471.
59. Бартенев Г.М. // Высокомол. соед. Сер. А. 1995. Т. 37. № 6. С. 995–1001.
60. Бартенев Г.М., Шут Н.И., Баглюк С.В., Рупышев В.Г. // Высокомол. соед. Сер. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2294–2300.
61. Marthy S.S.N. // J. Chem. Faraday Trans. II. 1989. V. 85. № 6. P. 581–596.
62. Бартенев Г.М. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 6. С. 1401–1404.
63. Бартенев Г.М., Савранский С.Д. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 2. С. 385–389.
64. Бартенев Г.М., Синицына Г.М., Бартенева А.Г., Ломовская Н.Ю. // Высокомолек. соед. Сер. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1302–1307.
65. Johari G.P., Goldstein M. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. № 6. P. 2372–2388.
66. Johari G.P. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. № 4. P. 1766–1770.
67. Hayler L., Goldstein M. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. № 11. P. 4736–4744.
68. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. Энциклопедия. 1974. Т. 2. С. 203.
69. Yoshida H., Kobayashi Ya. // Polym. Ehg. Sci. 1983. V. 23. № 16. P. 907–909.
70. Yoshida H., Kobayashi Ya. // Polym. J. 1982. V. 14. № 11. P. 925–926.
71. Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Ломовская Н.Ю. // Высокомолек. соед. Сер. А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1529–1534.
72. Bartenev G.M. // Plaste und Kautschuk. 1989. V. 36. № 12. S. 440–442.
73. Gourari A., Bendaud M., Lakabanne C., Boyer R.F. // Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1985. V. 23. P. 889–916.
74. Sauer B.B., Avakian P. // Polymer. 1992. V. 33. № 24. P. 5128–5142.
75. Симонов-Емельянов И.Д., Ломовской В.А., Полюваная Е.Н., Трофимов А.Н., Шембель Н.Л. // Пластические массы. 2008. № 12. С. 9–13.
76. Ueberreiter K., Naghizadch J. // Koll.-Z und Z. Polimere. 1972. Bd. 250. S. 927.
77. Захаров С.К., Медведева Л.И., Арбузова И.А., Кувшинский Е.В. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 9. С. 1554–1560.
78. Тагер А.А., Суворова А.И., Голдырев Л.Н. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 6. С. 809–814.
79. Thompson E.V. // J. Polymer Sci. A-2. 1966. V. 4. № 2. P. 199–208.
80. Коротков А.А. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 9. С. 1327–1332.
81. Ломовской В.А., Зиновьев В.В., Громов В.В., Саунин Е.И. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 8. С. 1534–1536.
82. Неверов А.Н., Жердев Ю.Е. // В сб. Радиационная химия полимеров / под ред. В.Л. Карпова. М.: Наука, 1966. С. 356.
83. Песчанская Н.Н., Смолянский А.С., Суорова В.Ю. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 9. С. 2466–2471.
84. Песчанская Н.Н., Смолянский А.С., Суорова В.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 12. С. 3–9.
85. Песчанская Н.Н., Якушев П.Н., Степанов В.А. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 4. С. 1202–1207.
86. Песчанская Н.Н., Якушев П.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 7. С. 492–497.
87. Ломовской В.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 10. С. 1618–1624.
88. Сандитов Д.С. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 2. С. 341–344.
89. Ломовской В.А., Грусков А.Д., Ломовская Н.Ю. // Материаловедение. 2000. № 9. С. 13–18.
90. Бреслер С.Е., Журков С.Н., Кабеков Э.Н. // Журн. технической физики. 1959. Т. 29. № 3. С. 358–364.
91. Цветков Ю.Д., Бубнов Н.Н., Макулыжий М.А. // ДАН СССР. 1958. Т. 122. С. 53.
92. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 10. С. 1737–1741.
93. Борисова Н.П., Волькенштейн М.В. // Журн. структурной химии. 1961. Т. 2. С. 469.
94. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. 238 с.
95. Ломовской В.А., Ломовская Н.Ю., Громов В.В., Саунин Е.И. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 10. С. 1910–1912.
96. Dole M. The radiation chemistry of macromolecules / Ed. by M. Dole. V. 2. NY.: Acad. Press. 1973. P. 97.
97. Ломовской В.А., Липсон А.Г., Ломовская Н.Ю., Гагина И.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 980–987.
98. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шнольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. 472 с.
99. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. // Высокомолек. соед. Сер. А. 1995. Т. 37. № 4. С. 633–638.
100. Шишкин Н.И., Милагин Н.Ф., Габарева А.Д. // Физика твердого тела. 1962. Т. 4. С. 2628.
101. Шишкин Н.И., Милагин Н.Ф., Габарева А.Д. // Физика твердого тела. 1963. Т. 5. С. 3453–3462.

102. Шишкин Н.И., Милагин Н.Ф., Габарева А.Д. // Механика полимеров. 1967. Т. 6. С. 1105–1109.
103. Шишкин Н.И., Милагин Н.Ф., Габарева А.Д. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2249–2251.
104. Сидорович А.В., Кувшинский Е.В. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 11. С. 1698–1704.
105. Лайус Л.А., Кувшинский Е.В. // Физика твердого тела. 1963. Т. 5. С. 3113–3119.
106. Готлиб Ю.Я. // Физика твердого тела. 1964. Т. 6. № 10. С. 2938–2944.
107. Ломовской В.А. // Неорган. материалы. 1999. Т. 35. № 9. С. 1125–1134.
108. Дринберг А.Я., Демченко Н.С. // Журн. прикладной химии. 1952. Т. 25. № 1. С. 57.
109. Михайлов Г.П., Борисова Т.И. // Успехи химии. 1961. Т. 30. № 1. С. 895–913.
110. Михайлов Г.П., Лобанов А.М. // Физика твердого тела. 1963. Т. 5. № 7. С. 1917–1923.
111. Кобеко П.П. Аморфные вещества. М.-Л.: АН СССР, 1952. 432 с.
112. Michailov G.P. // J. Polymer Sci. 1958. V. 30. P. 605–612.
113. Reiner M. // Phys. Today. 1964. V. 17. P. 62–78.
114. Stevels J.M. // J. Non-Cryst. Solids. 1971. V. 6. P. 307–331.
115. Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Ломовская Н.Ю. // Высокомолек. соед. Сер. Б. 1993. Т. 33. № 9. С. 46–54.
116. Ломовской В.А. // Физика и химия стекла. 2000. Т. 26. № 2. С. 161–176.
117. Горшков А.А., Ломовской В.А. // Материалы XVI Междунар. симпозиума «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред» им. А.Г. Горшкова. М.: «Типография «ПАРАДИЗ», 2010. Т. 2. С. 75–83.
118. Макаров В.Н., Балашов Ю.С. // Физика и химия стекла. 1980. Т. 6. № 1. С. 74–80.
119. Bartenev G.M. (Ed.). Polymers. M.: Vysshaya shkola, 1983. 391 p.
120. Bartenev G.M., Barteneva A.G. Relaksacionnye svoystva polimerov (Relaxation properties of polymers). M.: Khimiya, 1992. 383 p.
121. Kristensen R. Vvedenie v teoriyu vyazkouprugosti (Introduction to the theory of viscoelasticity). M.: Mir, 1974. 338 p.
122. Tobol'skij A.V. Svoystva i struktura polimerov (Properties and structure of polymers). M.: Khimiya, 1964. 322 p.
123. Vyazkouprugaya relaksaciya v polimerakh (Viscoelastic relaxation in polymers)/ Sost. M. Shen. M.: Mir, 1974. 176 p.
124. Vinogradov G.V., Malkin A.Ya. Reologiya polimerov (Rheology of polymers). M.: Khimiya, 1977. 440 p.
125. Lomovskoj V.A. // Neorgan. Materialy (Inorgan. materials). 1999. V. 35. № 3. P. 382–384.
126. Lomovskoj V.A. // V kn. Sovremennye problemy fizicheskoy khimii nanomaterialov (In book: Modern problems of physical chemistry of nanomaterials). M.: Izd-vo «Granica», 2008. P. 287.
127. Lomovskoj V.A., Abaturova N.A., Lomovskaya N.Yu., Galushko T.B., Khlebnikova O.A. // Materialovedenie (Materials science). 2010. № 1. P. 29–34.
128. Lipson A.G., Sakov D.M., Saunin E.I. // JETP-LETTERS. 1995. V. 62. Vyp. 10. P. 805–810.
129. Lipson A.G., Lyakhov B.F., Saunin E.I. // JETP-LETTERS. 1996. V. 62. Vyp. 15. P. 42–47.
130. Lipson A.G., Bardyshev I.I., Kuznecov V.A., Lyakhov B.F. // Fizika tverdogo tela (Solid state physics). 1998. V. 40. № 2. P. 254–259.
131. Zel'dovich Ya.B., Buchachenko A.L., Frankevich E.L. // Uspekhi fiz. Nauk (USP). 1988. V. 155. Ed. 1. P. 3–45.
132. Stepanov V.A., Peschanskaya N.N., Shepejzman V.V. Prochnost' i relaksacionnye yavleniya v tverdykh telakh (Strength and relaxation phenomena in solids). L.: Nauka, 1984. 246 p.
133. Bartenev G.M., Lomovskoj V.A., Ovchinnikov E.Yu., Karandashova N.Yu., Tulanova V.V. // High-molecular compounds journal. Ser. A. 1993. V. 35. № 10. P. 1659–1667.
134. Gall W.G., McCrum N.G. // J. Polym. Sci. 1961. V. 50. № 4. P. 489–495.
135. Gorshkov A.A., Gruskov A.D., Lomovskoj V.A. // Materialy V Mezhdunar. simp. «Dinamicheskie i tekhnologicheskie problemy mekhaniki konstrukcij i sploshnykh sred» (Conference materials «Dynamic and technological problems of mechanics of structures and continua»). M.: MAI, 1999. P. 90–93.
136. Lomovskoj V.A., Sinicina G.M., Bartenev G.M. Ustrojstvo dlya opredeleniya relaksacionnykh kharakteristik materialov: pat. 1778627 Ros. Federaciya. № 4851438/25; yayavl. 17.07.1990; opubl. 30.11.1992. Byul. № 44. (Pat. № 4851438/25. 17.07.1990, publ.

References:

1. Lomovskoj V.A. // Materialovedenie (Materials science). 2007. № 2. P. 3–10.
2. Lomovskoj V.A. // Materialovedenie (Materials science). 2007. № 3. P. 3–12.
3. Lomovskoj V.A. // Materialovedenie (Materials science). 2007. № 4. P. 1–9.
4. Gol'berg I.I. Mekhanicheskoe povedenie polimernykh materialov (Mechanical behavior of polymeric materials). M.: Khimiya, 1970. 191 p.
5. Bartenev G.M. Struktura i relaksacionnye svoystva ehlastomerov (Structure and relaxation properties of elastomers). M.: Khimiya, 1979. 288 p.
6. Bartenev G.M., Zelenev Yu.V. Fizika i mekhanika polimerov (Physics and mechanics of

- 30.11.1992, Bull. № 44)
24. Postnikov V.S. Vnutrennee trenie v metallakh (Internal friction in metals). M.: Metallurgiya, 1969. 330 p.
25. Sinnot K.M. // SPE Transaction. 1962. V. 1. P. 65–73.
26. Sinnot K.M. // J. Polym. Sci. 1959. V. 35. № 128/129. P. 273.
27. Heijboer J. Mechanical properties and molecular structure of organic polymers // In: Physics of non-crystalline solids / Ed. by J.A. Prins. Amsterdam: North Holland Publ., 1965. P. 231–253.
28. Bartenev G.M. // High-molecular compounds journal Ser. A. 1987. V. 29. № 1. P. 67–73.
29. Mikhajlov G.P., Borisova T.I., Dmitrochenko D.A. // Journal of technical physics. 1956. V. 26. № 9. P. 1924–1926.
30. Petrukhin A.A., Lomovskoj V.A. // Materialovedenie (Materials science). 2001. № 3. P. 3–10.
31. Uitteker Eh., Robinson G. Matematicheskaya obrabotka rezul'tatov nablyudenij (Mathematical processing of results of observations). M.-L.: GTTI, 1933. 364 p.
32. Hong Su-Don, Chung S.Y., Fedors R.F., Moacanin J. // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. № 9. P. 1647–1660.
33. Deutsch K.E., Hoff A.W., Reddish W. // J. Polym. Sci. 1954. V. 13. № 115. P. 565–573.
34. Bruckner R. // Glastechn. Ber. 1958. V. 31. P. 417–422.
35. Cowie J.M.G., Ferguson R. // Polym. 1987. V. 28. № 3. P. 503–508.
36. Johnson F.A., Radon J.C. // Eng. Fracture Mech. 1972. V. 4. № 3. P. 555–576.
37. Bartenev G.M., Lomovskoj V.A. // High-molecular compounds journal. Ser. A. 1992. V. 34. № 11. P. 36–46.
38. Frick B., Farago B., Richter D. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. № 24. P. 2921–2924.
39. Perez J. // 33rd IUPAC Intern. Symp. Macromol. Montreal. July 8–13 1990. P. 557.
40. Frick B., Zorn R., Richter D., Farago B. // J. Non-Cryst Solids. 1991. V. 131–133. № 1. P. 131–133.
41. Richter D., Zorn R., Frick B., Farago B. // Berichte Bunsenges. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 9. P. 1111–1118.
42. Colmenero J. // J. Non-Cryst. Solids. 1991. V. 131–133. P. 860–869.
43. Bartenev G.M., Sanditov D.S. Relaksacionnye processy v stekloobraznykh sistemakh (Relaxation processes in glassy systems). Novosibirsk: Nauka, 1986. 276 p.
44. Titov A.P., Golubkov V.V., Poraj-Koshic E.A. // V kn. Stekloobraznoe sostoyanie (In book: Glassy state). L.: Khimiya, 1983. P. 48.
45. Vasilevskaya T.N., Golubkov V.V., Titov A.P., Poraj-Koshic E.A. // V kn. Stekloobraznoe sostoyanie (In book: Glassy state). L.: Khimiya, 1983. P. 43.
46. Golubkov V.V., Titov A.P., Vasilevskaya T.N., Poraj-Koshic E.A. // Fizika i khimiya stekla (Physics and chemistry of glasses). 1978. V. 4 № 6. P. 633–642.
47. Irzhak V.I., Rostiashvili V.G., Rozenberg B.A. Steklovanie polimerov (The glass transition of polymers). L.: Khimiya 1987. 190 p.
48. Bershtejn V.A., Egorov V.M., Ryzhov V.A. // High-molecular compounds journal Ser. B. 1986. V. 28. № 4. P. 268–273.
49. Scholze H. // Glastechn. Ber. 1959. B. 32. S. 81–89.
50. Jenekhe S.A., Roberts M.F. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 18. P. 4981–4983.
51. Gotlib Yu.Ya. Relaksacionnye yavleniya v polimerakh (Relaxation phenomena in polymers). L.: Khimiya, 1972. P. 7.
52. Bartenev G.M., Barteneva A.G. // High-molecular compounds journal Ser. A. 1988. V. 30. № 3. P. 629–633.
53. Bartenev G.M., Baglyuk S.V., Tulinova V.V. // High-molecular compounds journal Ser. A. 1988. V. 30. № 4. P. 821–828.
54. Lajus L.A., Kuvshinskij E.V. // Mekhanika polimerov (Mechanics of polymers). 1966. № 2. P. 163–169.
55. Kato T., Yanagihara N. // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. № 7. P. 2139.
56. Kruger J.K., Roberts R., Unruh H., Fruhand K. // Progr. Colloid Polymer Sci. 1985. V. 71. P. 77–85.
57. Perepechko I.I. Akusticheskie metody issledovaniya polimerov (Acoustic methods of investigation of polymers). M.: Khimiya, 1973. 295 p.
58. Bartenev G.M., Karasev M.V. // High-molecular compounds journal Ser. A. 1986. V. 28. № 11. P. 2465–2471.
59. Bartenev G.M. // High-molecular compounds journal Ser. A. 1995. V. 37. № 6. P. 995–1001.
60. Bartenev G.M., Shut N.I., Baglyuk S.V., Rupyshev V.G. // High-molecular compounds journal Ser. A. 1988. V. 30. № 11. P. 2294–2300.
61. Marthy S.S.N. // J. Chem. Faraday Trans. II. 1989. V. 85. № 6. P. 581–596.
62. Bartenev G.M. // Dokl. AN SSSR (Reports of the USSR academy of sciences). 1987. V. 295. № 6. P. 1401–1404.
63. Bartenev G.M., Savranskij S.D. // Dokl. AN SSSR (Reports of the USSR academy of sciences). 1988. V. 303. № 2. P. 385–389.
64. Bartenev G.M., Sinicyna G.M., Barteneva A.G., Lomovskaya N.Yu. // High-molecular compounds journal Ser. A. 1996. V. 38. № 8. P. 1302–1307.
65. Johari G.P., Goldstein M. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. № 6. P. 2372–2388.
66. Johari G.P. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. № 4. P. 1766–1770.
67. Hayler L., Goldstein M. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. № 11. P. 4736–4744.
68. Ehnciklopediya polimerov (Encyclopedia of polymers). M.: Sov. Ehnciklopediya (Soviet Encyclopedia). 1974. V. 2. P. 203.

69. Yoshida H., Kobayashi Ya. // Polym. Ehg. Sci. 1983. V. 23. № 16. P. 907–909.
70. Yoshida H., Kobayashi Ya. // Polym. J. 1982. V. 14. № 11. P. 925–926.
71. Bartenev G.M., Lomovskoj V.A., Lomovskaya N.Yu. // High-molecular compounds journal Ser. A. 1994. V. 36. № 9. P. 1529–1534.72. Bartenev G.M. // Plaste und Kautschuk. 1989. B. 36. № 12. S. 440–442.
73. Gourari A., Bendaud M., Lakabanne C., Boyer R.F.// Polym. Sci. Polym.Phys. Ed. 1985. V. 23. P. 889–916.
74. Sauer B.B., Avakian P.//Polymer. 1992. V. 33. № 24. P. 5128–5142.
75. Simonov-Emel'yanov I.D., Lomovskoj V.A., Polyvanaya E.N., Trofimov A.N., Shembel' N.L. // Plasticheskie massy (Plastics) 2008. № 12. P. 9–13.
76. Ueberreiter K., Naghizadch J. // Koll.-Z und Z. Polimere. 1972. Bd. 250. S. 927.
77. Zakharov S.K., Medvedeva L.I., Arbuzova I.A., Kuvshinskij E.V. // High-molecular compounds 1965. V. 7. № 9. P. 1554–1560.
78. Tager A.A., Suvorova A.I., Goldyrev L.N. // High-molecular compounds 1962. V. 4. № 6. P. 809–814.
79. Thompson E.V.// J.Polymer Sci. A-2. 1966. V. 4. № 2. P. 199–208.
80. Korotkov A.A. // High-molecular compounds 1959. V. 1. № 9. P. 1327–1332.
81. Lomovskoj V.A., Zinov'ev V.V., Gromov V.V., Saunin E.I. // Zhurn. fiz. khimii. (Journal of physical chemistry) 1998. V. 72. № 8. P. 1534–1536.
82. Neverov A.N., Zherdev Yu.E.//Vsb.Radiacionnaya khimiya polimerov (Radiation chemistry of polymers) / Ed. by V. L. Karpov. M.: Nauka, 1966. P. 356.
83. Peschanskaya N.N., Smolyanskij A.S., Surovova V.Yu. // FTT (solid state physics journal). 1993. V. 35. № 9. P. 2466–2471.
84. Peschanskaya N.N., Smolyanskij A.S., Surovova V.Yu. // High-molecular compounds journal Ser. B. 1992. V. 34. № 12. P. 3–9.
85. Peschanskaya N.N., Yakushev P.N., Stepanov V.A. // FTT (solid state physics journal). 1984. V. 26. № 4. P. 1202–1207.
86. Peschanskaya N.N., Yakushev P.N. // High-molecular compounds journal Ser. B. 1991. V. 33. № 7. P. 492–497.
87. Lomovskoj V.A. // High-molecular compounds journal Ser. A. 1998. V. 40. № 10. P. 1618–1624.
88. Sanditov D.S. // Zhurn. fiz. Khimii (Journal of physical chemistry). 1980. V. 54. № 2. P. 341–344.
89. Lomovskoj V.A., Gruskov A.D., Lomovskaya N.Yu. // Materialovedenie (material science). 2000. № 9. P. 13–18.
90. Bresler S.E., Zhurkov S.N., Kabekov Eh.N. // Zhurn. tekhnicheskoy fiziki (Journal of technical physics). 1959. V. 29. № 3. P. 358–364.
91. Cvetkov Yu.D., Bubnov N.N., Makulyzhij M.A. // Reports of Academy of Sciences USSR. 1958. V. 122. P. 53.
92. Gotlib Yu.Ya., Darinskij A.A. // High-molecular compounds 1965. V. 7. № 10. P. 1737–1741.
93. Borisova N.P., Vol'kenshtejn M.V. // Journal of structural chemistry. 1961. V. 2. P. 469.
94. Marikhin V.A., Myasnikova L.P. The molecular structure of the polymers. L.: Khimiya, 1977. 238 p.
95. Lomovskoj V.A., Lomovskaya N.Yu., Gromov V.V., Saunin E.I. // Journal of physical chemistry. 1997. V. 71. № 10. P. 1910–1912.96. Dole M. The radiation chemistry of macromolecules / Ed. by M. Dole. V. 2. NY.: Acad. Press., 1973. P. 97.
97. Lomovskoj V.A., Lipson A.G., Lomovskaya N.YU., Gagina I.A. // High-molecular compounds Ser. A. 2000. V. 42. № 6. P. 980–987.
98. Dekhant I., Danc R., Kimmer V., Shnol'ke R. Infkrasnaya spektroskopiya polimerov (Infrared spectroscopy of polymers). M.: Khimiya, 1976. 472 p.
99. Bartenev G.M., Barteneva A.G. // High-molecular compounds Ser. A. 1995. V. 37. № 4. P. 633–638.
100. Shishkin N.I., Milagin N.F., Gabareva A.D. // Fizika tverdogo tela (Solid state physics). 1962. V. 4. P. 2628.
101. Shishkin N.I., Milagin N.F., Gabareva A.D. // Fizika tverdogo tela (Solid state physics). 1963. V. 5. P. 3453–3462.
102. Shishkin N.I., Milagin N.F., Gabareva A.D. // Mekhanika polimerov (Mechanics of polymers). 1967. V. 6. P. 1105–1109.
103. Shishkin N.I., Milagin N.F., Gabareva A.D. // High-molecular compounds Ser. A. 1988. V. 30. № 11. P. 2249–2251.
104. Sidorovich A.V., Kuvshinskij E.V. // High-molecular compounds Ser. A. 1961. V. 3. № 11. P. 1698–1704.
105. Lajus L.A., Kuvshinskij E.V. // Fizika tverdogo tela (Solid state physics). 1963. V. 5. P. 3113–3119.
106. Gotlib Yu.Ya. // Fizika tverdogo tela (Solid state physics). 1964. V. 6. № 10. P. 2938–2944.
107. Lomovskoj V.A. // Neorgan. Materialy (Inorganic materials). 1999. V. 35. № 9. P. 1125–1134.
108. Drinberg A.Ya., Demchenko N.S. // Journal of applied chemistry 1952. V. 25. № 1. P. 57.
109. Mikhajlov G.P., Borisova T.I. // Advances in chemistr 1961. V. 30. № 1. P. 895–913.
110. Mikhajlov G.P., Lobanov A.M. // Fizika tverdogo tela (Solid State Physics). 1963. V. 5. № 7. P. 1917–1923.
111. Kobeko P.P. Amorfnye veshchestva (Amorphous substance). M.-L.: AN SSSR, 1952. 432 p.
112. Michailov G.P.// J. Polymer Sci. 1958. V. 30. P. 605–612.
113. Reiner M. // Phys. Today. 1964. V. 17. P. 62–78.
114. Stevels J.M.// J. Non-Cryst.Solids. 1971. V. 6. P. 307–331.
115. Bartenev G.M., Lomovskoj V.A., Lomovskaya

N.Yu. // High-molecular compounds Ser. B. 1993. V. 33. № 9. P. 46–54.

116. Lomovskoj V.A. // Fizika i khimiya stekla. 2000. V. 26. № 2. P. 161–176.

117. Gorshkov A.A., Lomovskoj V.A. // Materialy XVI Mezhdunar. simpoziuma «Dinamicheskie i

tekhnologicheskie problemy mekhaniki konstrukcij i sploshnykh sred» im. A.G. Gorshkova. M.: «Tipografiya «PARADIZ» 2010. V. 2 P. 75–83.

118. Makarov V.N., Balashov YU.S. // Physics and chemistry of glasses. 1980. V. 6. № 1. P. 74–80.

ТЕРМОДИНАМИКО-ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ БУТАНОЛЬНО-ТОЛУОЛЬНОЙ СМЕСИ

**Ю.С. Лазуткина^{1,@}, доцент, М.Н. Клейменова², доцент,
Л.Ф. Комарова¹, профессор**

¹ Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,

² Алтайский государственный педагогический университет

г. Барнаул, 656038, Российская Федерация

@ Автор для переписки, e-mail: htie@mail.ru

В работе проведен термодинамико-топологический анализ бутанольно-толуольной смеси, образующейся в качестве отхода в лакокрасочной промышленности. Представлен анализ концентрационного образа изучаемой смеси – пентатопы, рассмотрены составляющие его симплексы меньшей размерности – тетраэдры. Синтезированы основные пути разделения бутанольно-толуольной смеси в виде потоковых графов.

Ключевые слова: термодинамико-топологический анализ, бутанольно-толуольная смесь, азеотроп, первое заданное разделение, второе заданное разделение.

THERMODYNAMIC-TOPOLOGICAL ANALYSIS OF BUTANOL-TOLUENE MIXTURE

Yu.S. Lazutkina^{1,@}, M.N. Kleymenova², L.F. Komarova¹

¹ I.I. Polzunov Altai State Technical University,

² Altai State Pedagogical University

Barnaul, 656038, Russian Federation

@ Corresponding author e-mail: htie@mail.ru

The object of the research is a butanol-toluene mixture (BLS), which is a waste product of organosilicon enamels and consists of organic substances. In order to create a basic technological scheme of separation, thermodynamic-topological analysis was applied that takes into account the peculiarities of the rectification process in the poly-azeotrope mixture. The presence of 7 binary and 5 ternary azeotropes in the system was found. Singular points of the pentatope are considered. The distillation and rectification zones are determined. Flow graphs options separation were drawn, which can be the basis for the development of a technological scheme for the separation of the studied mixtures.

Keywords: thermodynamic-topological analysis, butanol-toluene mixture, azeotrope, first predetermined separation, second predetermined separation.

Промышленность основного органического синтеза вносит большой вклад в образование жидких и твердых отходов, которые зачастую являются экотоксикантами и ведут к потерям значительного количества ценных компонентов, а также загрязняют природные воды и атмосферный воздух. Разработка малоотходных ресурсосберегающих технологий в химической промышленности позволит снизить затраты энергии, сократить нормы расхода сырья и уменьшить нагрузку на окружающую среду, а также выделить дополнительные количества целевого и побочных продуктов.

В производстве кремнийорганических эмалей на одном из химических заводов Алтайского края ежегодно термической деструкции подвергается около 1.5 тысячи тонн отходов растворителей, что сопровождается с одной стороны, потерями целевого и побочных компонентов, с другой – загрязнением окружающей среды.

Целью работы является разработка малоотходной, экологически безопасной технологии разделения смеси органических растворителей, образующейся после локальной очистки сточных вод в

производстве кремнийорганических эмалей.

Объектом исследования является бутанольно-толуольная смесь (БСТ), в состав которой входят пять компонентов (масс. %): этанол – 72.4; бутанол – 9.7; толуол – 6.8; хлорбензол – 4.5; вода – 6.6.

Основными способами разделения таких многокомпонентных органических смесей являются процессы перегонки и ректификации.

Разработка технологических схем с использованием указанных методов базируется на анализе структур диаграмм фазового равновесия жидкость–пар, названном термодинамико-топологическим анализом (ТТА) [1–3], который позволяет по минимуму экспериментальных данных выявить ограничения, обусловленные физико-химической природой разделяемой смеси, на проведение процесса ректификации. Для этого исследуемому объекту ставится в соответствие его геометрический образ – симплекс, включающий особые точки и разделяющие многообразия [4].

В основу метода определения структур фазовых диаграмм могут быть положены правила азеотропии [1], а также локальные закономерности для многокомпонентной смеси, изложенные в [5].

В общем случае тип особой точки, лежащей в граничном концентрационном пространстве, определяется совокупностью знаков корней характеристического уравнения, описывающего локальные закономерности поведения дистилляционных линий [6]:

$$\left\| X_i^0 \cdot \frac{\partial K_i}{\partial X_j} \right\| - E \cdot \lambda \prod_{n=s-1}^{S=K} \{ [K_s^0 - 1] - \lambda \} = 0, \quad (1)$$

где K_s^0 – предельное значение коэффициента распределения при $X_s \rightarrow 0$; X_i^0 – концентрация компонента i , соответствующая особой точке; n – общее количество компонентов смеси; S – число компонентов, имеющих нулевые концентрации в граничном пространстве концентрационного симплекса;

$\left\| X_i^0 \cdot \frac{\partial K_i}{\partial X_j} \right\|$ – квадратичная матрица; E – единичная матрица; λ – корни характеристического уравнения.

Экспресс-метод определения типов особых точек приведен в [7].

Экспериментальная часть

Для исходной смеси БСТ число Z возможных бинарных, тройных и четверных составляющих смеси, которые могут быть определены по уравнению [1]:

$$Z = n! / r! \cdot (n-r)!, \quad (2)$$

где n – количество компонентов смеси; r – определяемые составляющие.

Указанные составляющие пятикомпонентной смеси представлены в табл. 1.

Следовательно, в системе имеется 10 бинарных, 10 тройных и 5 четверных составляющих, в том числе азеотропные, которые могут существенно усложнить процесс разделения смеси на индивидуальные компоненты.

Таблица 1. Составляющие пятикомпонентной смеси

Составляющие смеси	Количество компонентов смеси, n	Определяемые составляющие, r	Число Z возможных составляющих
Бинарные	5	2	10
Тройные	5	3	10
Четверные	5	4	5

В исходной пятикомпонентной системе по литературным [8, 9] и экспериментальным данным установлено наличие 7 бинарных и 5 тройных азеотропов, свойства которых представлены в табл. 2.

Для построения фигуры, соответствующей концентрационному образу разделяемой смеси – пентатопу, необходимо рассмотреть составляющие его симплексы меньшей размерности – тетраэдры. Таких тетраэдров в пентатопе имеется пять, вершины соответствуют чистым компонентам, ребра – бинарным составляющим, грани – тройным. Наименование компонентов следующие: 1 – этанол, 2 – вода, 3 – толуол, 4 – бутанол, 5 – хлорбензол.

Для каждой четверной составляющей необходи-

мо определить наличие четверного азеотропа. Для этого пользуются правилом азеотропии, выраженным в виде уравнения [1]:

$$\Delta_0 + 2\Delta_1 = -8\Delta_4, \quad (3)$$

$$(N_0^+ + C_0^+ - N_0^- - C_0^-) + 2(N_1^+ + C_1^+ - N_1^- - C_1^-) = -8\Delta_4, \quad (4)$$

где N_1, C_1 – число особых точек на сторонах трехкомпонентной диаграммы соответственно типа «узел» или «седло»; N_0, C_0 – число особых точек в вершинах треугольника типа «узел» или «седло»; «+» – устойчивый «узел» или «седло»; «-» – неустойчивый «узел» или «седло».

Если $\Delta_4 = +1$ или -1 , то в данной системе есть четверной азеотроп.

В тетраэдре 1234 (этанол-вода-толуол-бутанол) компоненты образуют между собой пять бинарных (особые точки на ребрах 12, 13, 23, 24, 34) и два тройных положительных азеотропа на гранях 234 и 123. Определяя типы особых точек тетраэдра относительно его объема и границы, представим их во взаимосвязи с другими особыми точками рассматриваемого симплекса по главным направлениям, то есть изучим особые точки тетраэдра, представленные на рис. 1. В скобках после типа особых точек относительно объема симплекса дан ее тип относительно границы.

В рассматриваемом тетраэдре 1234 один неустойчивый узел, соответствующий минимальному азеотропу 123 (этанол-вода-толуол). Он является самой низкикопашей точкой и начальной для всех трех пучков дистиляционных линий, оканчивающихся в устойчивых узлах, соответствующих вершинам 2,

3, 4. Здесь же оканчиваются и линии ректификации при бесконечном флегмовом числе для аппарата идеального противотока. Вершина 1 является отрицательным седлом относительно объема и седло-узлом относительно границы симплекса. Через эту вершину не проходят внутренние траектории, как и через все бинарные азеотропы и тройной 234, являющийся относительно объема тетраэдра положительным седлом второго порядка.

На основе найденных особых точек определяем возможность наличия в системе 1234 четверного азеотропа по уравнениям (3) и (4):

$$(N_0^+ + C_0^+ - N_0^- - C_0^-) + 2(N_1^+ + C_1^+ - N_1^- - C_1^-) = -8\Delta_4$$

$$(3 + 0 - 0 - 1) + 2(0 + 2 - 0 - 3) = -8\Delta_4,$$

$$0 = \Delta_4.$$

Следовательно, в данной системе четверной азеотроп отсутствует.

Таблица 2. Свойства азеотропов

Система	Вид азеотропа	Температура кипения азеотропа, °C	Содержание компонента, мол. %		
Этанол (1) – вода (2) – толуол (3)	гетер.	74.4	39.7	32.9	27.4
Этанол (1) – толуол (2)	гомог.	76.6	80.3	19.7	-
Этанол (1) – вода (2) – хлорбензол(3)	гомог.	77.3	16.8	78.0	5.2
Этанол (1) – вода (2)	гомог.	78.0	90.0	10.0	-
Вода (1) – бутанол (2) – толуол (3)	гомог.	82.5	60.2	11.8	27.0
Вода (1) – толуол (2)	гетер.	84.1	52.3	47.7	-
Вода (1) – бутанол (2) – хлорбензол (3)	гомог.	87.7	82.9	10.8	6.3
Вода (1) – хлорбензол(2)	гетер.	90.2	71.2	28.8	-
Вода (1) – бутанол (2)	гетер.	92.6	75.5	24.5	-
Толуол (1) – бутанол (2) - хлорбензол(3)	гомог.	105.0	37.8	53.8	8.4
Бутанол (1) – толуол (2)	гомог.	105.3	32.2	67.8	-
Бутанол (1) – хлорбензол(2)	гомог.	115.3	65.5	34.5	-

Через особые точки 12 и 13, являющиеся сложными седло-узлами относительно границ тетраэдра, проходят поверхности, разделяющие внутренний объем симплекса на части. Седла 12 и 13 не имеют внутренних траекторий, и в разделяющей поверхности главными траекториями – сепаратрисами их являются линии, принадлежащие граням, на которых точки находятся. Так, если 123-34, 123-234, 123-24 – внутренние траектории, то линии 12-24, 13-34, 123-12, 123-13, 123-23, 234-23, 234-24, 234-34 – линии, принадлежащие граням.

Первый дистиляционный объем (рис. 2) 123-12-24-234-32-2 с начальной 123 и конечной 2 точками семейства дистиляционных линий распадается на три объема ректификации: 123-12-24-2; 123-24-

234-2 и 123-234-2.

Второй дистиляционный объем 123-12-2-234-34-3-1-4 с начальной 123 и конечной 4 точками семейства дистиляционных линий распадается на шесть объемов ректификации: 123-12-24-4; 123-24-234-4; 123-234-34-4; 123-34-13-4; 123-1-13-4 и 123-1-12-4.

Третий дистиляционный объем 123-23-234-34-3-13 с начальной 123 и конечной 3 точками семейства дистиляционных линий распадается на три объема ректификации: 123-23-234-3; 123-234-34-3 и 123-34-13-3.

Итак, концентрационный объем тетраэдра распадается на три объема дистиляции и двенадцать объемов ректификации.

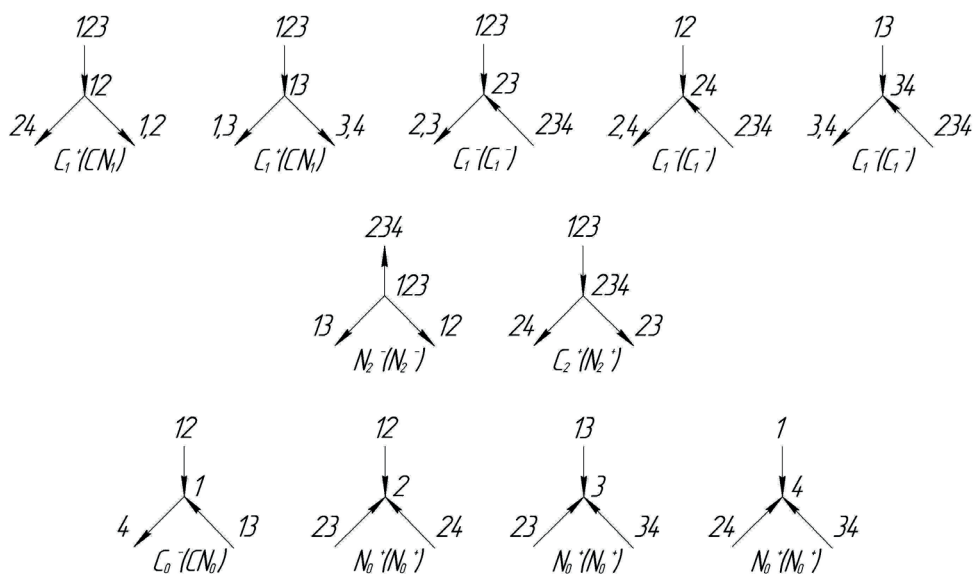


Рис. 1. Особые точки тетраэдра Э(1) – В(2) – Т(3) – Б(4).

По развертке граничного пространства тетраэдра, представленной на рис. 3, можно проследить все три объема дистиляции по замкнутому контуру, являющемуся следом замкнутого объема на границе тетраэдра вокруг вершин последнего – конечных точек дистиляционных линий. Пунктиром показаны разделяющие линии ректификации в дистиляционных объемах, сплошными линиями со стрелками – ход дистиляционных линий в гранях тетраэдра.

По приведенной выше методике были определены типы особых точек, поведение дистилляционных линий и ход пучков в замкнутых объемах всех составляющих четырехкомпонентных симплексах.

Изучаемый симплекс представляет собой пента-топ, представленный на рис. 4. Многомерность концентрационного симплекса не позволяет строго за-

фиксировать положение фигуративной точки состава исходной смеси, но позволяет определить начальные и конечные точки пучка дистилляционных линий [10]. Концентрационная диаграмма изучаемого сим-плекса содержит 17 особых точек: один неустойчи-вый узел (N_2^-) – $Az_{\text{Э-В-Г}}$; три устойчивых узла (N_0^+) – В, Б, ХБ; семь неустойчивых узлов (C_2^- , C_1^- , C_0^-) – $Az_{\text{Э-В-ХБ}}$, $Az_{\text{Э-Г}}$, $Az_{\text{Б-Б}}$, $Az_{\text{В-ХБ}}$, $Az_{\text{Г-Б}}$, $Az_{\text{Б-ХБ}}$, Т; шесть устойчивых узлов (C_2^+ , C_1^+ , C_0^+) – $Az_{\text{В-Б-ХБ}}$, $Az_{\text{Г-Б-ХБ}}$, $Az_{\text{Б-Г-Б}}$, $Az_{\text{Э-Б}}$, $Az_{\text{Б-Г}}$ и Э.

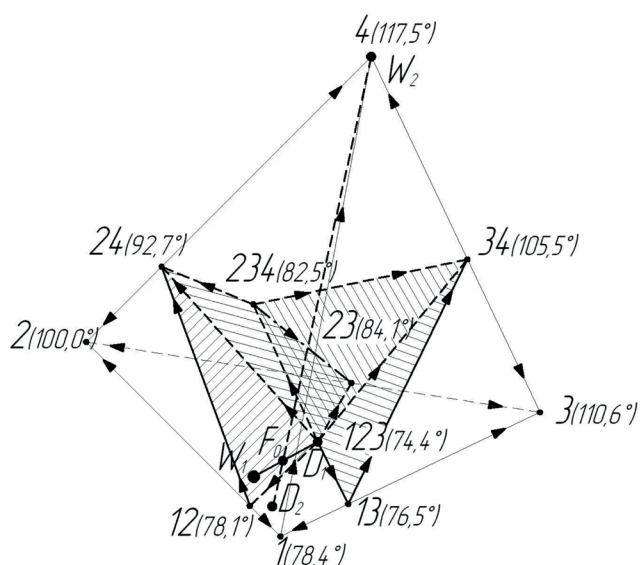


Рис. 2. Объемы дистилляции в концентрационном тетраэдре 1 (этанол) – 2 (вода) – 3 (толуол) – 4 (бутанол).

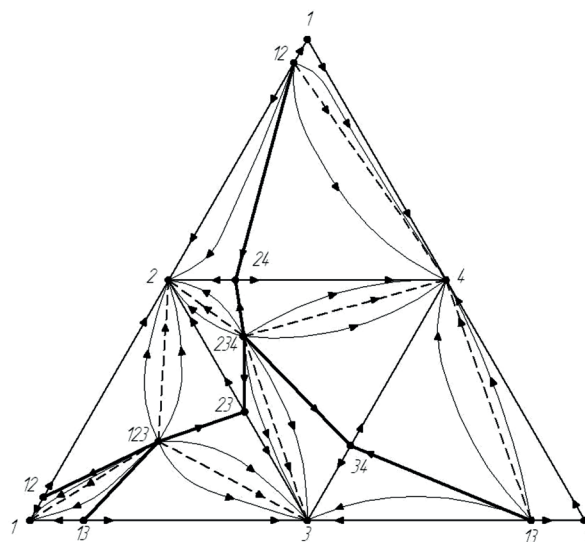


Рис. 3. Развертка тетраэдра 1234 на плоскость.

Для того чтобы зафиксировать положение точки исходного состава необходимо, понизив размерность, рассмотреть входящий в состав пентатоп тетраэдр – этанол-вода-толуол-бутанол (рис. 5). Выбор данного тетраэдра обусловлен тем, что входящие в его состав компоненты представлены различными классами органических соединений, что позволит более полно рассмотреть все взаимосвязи между особыми точками.

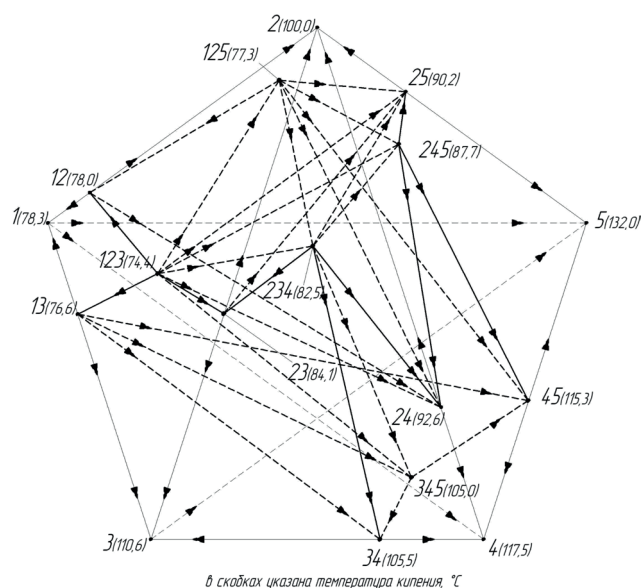


Рис. 4. Структура фазовой диаграммы исходной смеси.

Как видно из рис. 5, в рассматриваемой системе имеются десять особых точек: четыре вершины, соответствующие чистым компонентам, пять бинарных и два тройных азеотропа. Азеотропы Az_{12} , Az_{13} , Az_{234} , Az_{23} , Az_{24} , Az_{34} и вершина 1 соответствуют седлам. Вершины 2, 3 и 4 – устойчивые узлы (N_0^+), азеотроп Az_{123} – неустойчивый узел (N_0^-). Такое сочетание особых точек приводит к образованию трех областей дистилляции и двенадцати областей ректификации.

Точка исходного состава F_0 принадлежит к области ректификации $Az_{123}Az_{12}Az_{244}$. В данной области может быть реализована следующая последовательность разгонки смеси на индивидуальные компоненты (рис. 6).

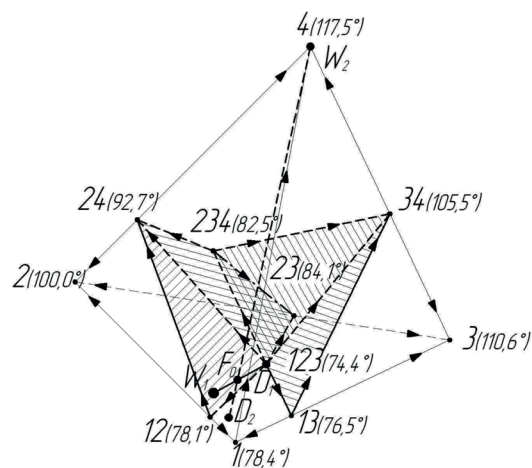


Рис. 5. Фазовая диаграмма смеси 1234.

По первому заданному разделению в дистиллят выделяется целевой компонент – Az_{123} . При этом в качестве кубового продукта получаем смесь 1245. Кубовый продукт в дальнейшем разделяется по первому заданному разделению на Az_{125} (дистиллят) и смесь 145 (куб), по второму заданному разделению на 4 в кубе и смесь 1245 в дистиллят. Смеси 145 и 1245 в дальнейшем также подвергаются разгонке.

Второе заданное разделение смеси F_0 позволяет отделить 4 (бутанол) в куб, в дистилляте будет находиться смесь 12345. Таким образом, чередуя первое и второе заданные разделения, можно получить в качестве продуктов необходимые компоненты, что и отражено в потоковых графах разделения БСТ.

Полученные схемы потоковых графов в дальнейшем могут быть использованы для синтеза принципиальных технологических схем разделения БСТ [11].

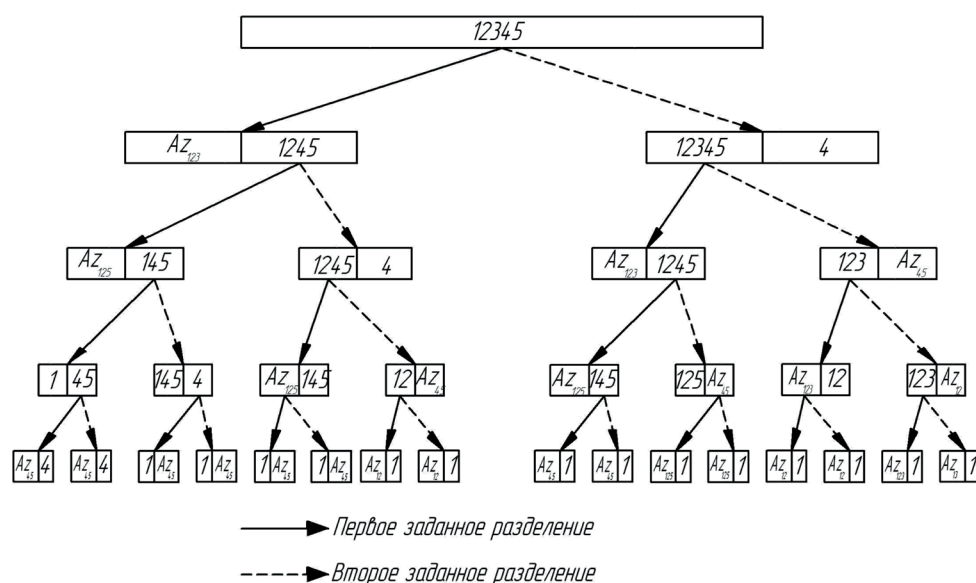


Рис. 6. Потоковые графы, соответствующие возможным вариантам разделения смеси Э(1)–В(2)–Т(3)–Б(4)–ХБ(5).

Выводы

1. В исходной пятикомпонентной системе по литературным и экспериментальным данным установлено наличие 7 бинарных и 5 тройных азеотропов.

2. Изучаемый симплекс представляет собой пентагон – фигуру из пяти тетраэдров, содержащий 17 особых точек, в число которых входит семь бинарных, пять тройных азеотропов и пять вершин, соответствующих чистым компонентам. Таким образом, многомерность концентрационного симплекса не позволяет строго зафиксировать положение фигуративной точки состава исходной смеси, но позволяет определить начальные и конечные точки пучка дистилляционных линий, что значительно облегчает разработку технологической схемы для разделения бутанольно-толуольной смеси.

Работа выполнена в рамках государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки РФ на 2014-2016 гг. (№ 13.773.2014 К).

Список литературы:

1. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 240 с.
2. Серафимов Л.А. Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. М.: МИТХТ, 1968. 33 с.
3. Серафимов Л.А. // Тезисы докл. III Всесоюзной конф. по теории и практике ректификации. Северодонецк. 09–11 октября 1973. Ч. 1. С. 169–172.
4. Бабич С.В. Разработка технологической схемы ректификации легкокипящей фракции оксидата прямогонного бензина методом термодинамико-топологического анализа: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 1972. 138 с.
5. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Часть 1, 2. Л.: ЛГУ, 1967. 466 с.
6. Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 7. С. 1753–1758.
7. Серафимов Л.А., Лехова Г.Б., Кушнер Т.М. // Труды Ивановского энергетического института. Вып. Химия. Иваново – Владимир, 1972. С. 166–79.
8. Огородников С.К. Азеотропные смеси: справ. / Под ред. С.К. Огородникова, Т.М. Лестевой, В.Б. Когана. Л.: Химия, 1971. 848 с.
9. Людмирская Г.С. Равновесие жидкость-пар: справ. / Под ред. Г.С. Людмирской, Т.А. Барсукова, А.М. Богомольного. Л.: Химия, 1987. 336 с.
10. Клейменова М.Н., Комарова Л.Ф., Лазуткина Ю.С. // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. № 21. С. 211–218.
11. Клейменова М.Н., Комарова Л.Ф., Лазуткина Ю.С. // Экология и промышленность России. 2014. № 3. С. 11–15.

на Ю.С. // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. № 21. С. 211–218.

11. Клейменова М.Н., Комарова Л.Ф., Лазуткина Ю.С. // Экология и промышленность России. 2014. № 3. С. 11–15.

References:

1. Zharov V.T., Serafimov L.A. Fiziko-khimicheskie osnovy distillyacii i rektifikacii. L.: Khimiya (Physicochemical principles of distillation and rectification), 1975. 240 p.
2. Serafimov L.A. Teoreticheskie principy postroeniya tekhnologicheskikh skhem rektifikacii neideal'nykh mnogokomponentnykh smesey (Theoretical principles of technological schemes for distillation of nonideal multicomponent mixtures): avtoref. dis. ... d-ra tekhn. nauk. M.: MITHT, 1968. 33 p.
3. Serafimov L.A. // Tezisy dokl. III Vsesoyuznoj konf. po teorii i praktike rektifikacii (III all-Union Conf. on the theory and practice of rectification). Severodoneck. 09–11 oktyabrya 1973. Ch. 1. P. 169–172.
4. Babich S.V. Razrabotka tekhnologicheskoy skhemy rektifikacii legkokipyashchej frakcii oksidata pryamogonnogo benzina metodom termodinamiko-topologicheskogo analiza (Development of technological schemes of rectification low-boiling fraction of the oxidative consumption of naphtha by the method of thermodynamic and topological analysis): dis. ... kand. tekhn. nauk. M.: MITHT, 1972. 138 p.
5. Storonkin A.V. Termodinamika geterogennykh sistem. Chast' 1, 2 (Thermodynamics of heterogeneous systems. Part 1, 2). L.: LGU, 1967. 466 p.
6. Serafimov L.A. // Physical Chemistry. 1969. T. 43. № 7. P. 1753–1758.
7. Serafimov L.A., Lekhova G.B., Kushner T.M. // Trudy Ivanovskogo ehnergeticheskogo institute (Proceedings of the Ivanovo power engineering Institute). Vyp. Khimiya. Ivanovo – Vladimir, 1972. P. 166–779.
8. Ogorodnikov S.K. Azeotropnye smesi (Azeotropic mixture): handbook / Ed. by S.K. Ogorodnikov, T.M. Lesteva, V.B. Kogan. L.: Khimiya, 1971. 848 p.
9. Lyudmirskaya G.S. Ravnovesie zhidkost'-par (The equilibrium liquid-vapor): handbook. / Ed. dy G.S. Lyudmirskoaya, T.A. Barsukov, A.M. Bogomol'yi. L.: Khimiya, 1987. 336 p.
10. Klejmenova M.N., Komarova L.F., Lazutkina Yu.S. // Khimiya v interesakh ustojchivogo razvitiya (Chemistry for sustainable development). 2013. № 21. P. 211–218.
11. Klejmenova M.N., Komarova L.F., Lazutkina Yu.S. // Ehkologiya i promyshlennost' Rossii (Ecology and Industry of Russia). 2014. № 3. P. 11–15.

АНАЛИЗ ГЕЛЕОБРАЗНЫХ ДЕЗИНФИЦИРУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ТРИКЛОЗАН И ТИНОЗАН

Л.А. Носикова¹, доцент, А.Н. Кочетов^{2,@}, химик-аналитик

¹ Кафедра химии и технологии редких и рассеянных элементов,
наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

² Испытательная аналитическая лаборатория
ЗАО «МЕТТЭМ-Технологии», Балашиха, 143900 Россия

@ Автор для переписки, e-mail: kochchem@mail.ru

Рассмотрены варианты экстракционного извлечения тинозана и триклозана из гелеобразных дезинфицирующих средств с последующим определением спектрофотометрией в УФ-области. Экстракцию предпочтительнее осуществлять гексаном в нейтральных (слабокислых условиях) или при подкислении, в случае исследования средств с щелочной реакцией. Влияние микропримесей в зависимости от характера поглощения может быть скомпенсировано или делает проведение спектрофотометрического определения невозможным. Корректное определение титульных соединений возможно при анализе изопропанольных растворов средств методом ОФ ВЭЖХ как индивидуально, так и в смесях с другими дезинфицирующими субстанциями фенольного ряда. Спектрофотометрическое определение возможно осуществить только для индивидуальных титульных веществ (экстрагирование гексаном).

Ключевые слова: триклозан, тинозан, спектрофотометрия, дезинфицирующие средства, ОФ ВЭЖХ.

ANALYTICAL DETERMINATION OF TRICLOSAN AND TINOSAN IN DISINFECTANTS GELS

L.A. Nosikova¹, A.N. Kochetov^{2,@}

¹ M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies,
Moscow, 119571 Russia

² CJCS «METTEM-Technology», Balashikha, Moscow region, 143900 Russia

@ Corresponding author e-mail: kochchem@mail.ru

Variants of tinosan and triclosan extraction from jellous disinfectants followed by UV-determination is considered. The best extractant is hexane in a neutral (weakly acidic) solution or under acidification in case of studying alkaline disinfectants. The correct determination of the title compounds is possible in the analysis of their 2-propanol solutions by reversed-phase HPLC, both individually and as mixtures with other phenolic disinfectants. Spectrophotometric determination may be made only for the individual title compounds (extraction with hexane).

Keywords: triclosan, tinosan, spectrophotometry, disinfectants, reversed-phase HPLC, extraction.

Фенольные производные триклозан (I) (CAS № [3380-34-5]) и тинозан (II) (CAS № [3380-30-1]) широко используются в качестве действующих веществ (ДВ) антисептических препаратов в практике медицинской дезинфекции [1], а также применяются в качестве консервантов в парфюмерно-косметической продукции [2, 3]. Содержание ДВ в таких

композициях (зачастую это гелеобразные продукты, жидкие концентраты или готовые рабочие растворы и мыла) варьируется от десятых долей до нескольких процентов. При этом могут применяться несколько производных одновременно или совместно с ДВ других групп дезинфекционных средств (четвертичные аммониевые соединения, спирты, альдегидсо-

держателе препараты) [4]. Ассортимент препаратов на основе титульных соединений постоянно расширяется, поскольку описаны случаи резистентности госпитальных штаммов инфекций к триклозану [5]. Последнее обстоятельство стимулирует к поиску новых дезинфектантов скрининговыми методами, при этом триклозан выступает в качестве стартового образца (темплата) [6].

В инструкции по применению дезинфицирующих препаратов обязательно включены методы контроля их качества. Одним из нормируемых условий является соответствие содержания ДВ в пределах, установленных нормативными требованиями. Также разработаны общие рекомендации для комплексного исследования содержания фенолсодержащих субстанций в препаратах [7, с. 44, 8, с. 53], однако их использование именно для антисептических композиций, в силу специфики последних, не всегда возможно. Например, для жидких концентратов, содержащих дезинфектанты, родственные **I** и **II**, рассмотрены возможности разделения ДВ тонкослойной хроматографией (пластины «Сорбфил» и «Силуфол») с последующим количественным определением в средствах [4]. В последнем случае был использован количественный метод, заключающийся в элюировании пятен с пластин и последующем фотометрировании полученных растворов с использованием собственных спектральных значений, измеренных в этаноле. Для анализа гелеобразных форм ввиду существенно более низкого содержания ДВ данный метод мало пригоден.

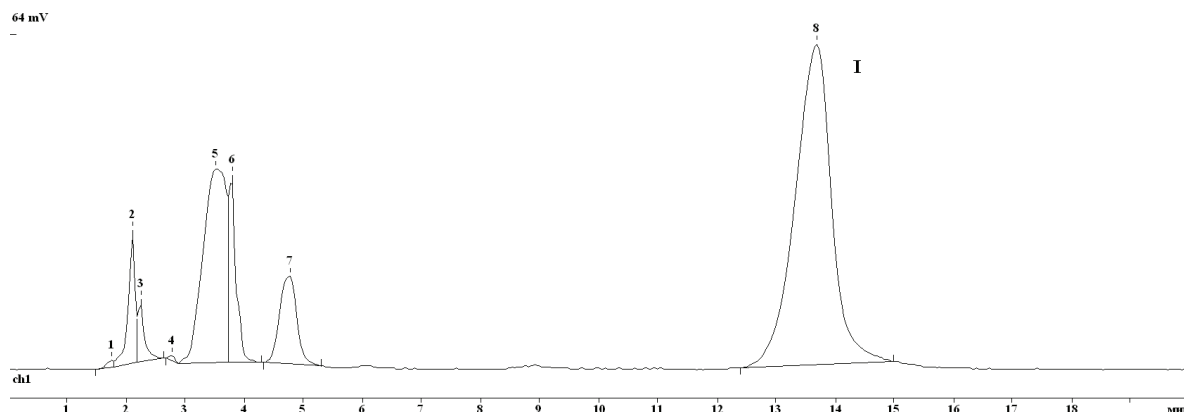


Рис. 1. ВЭЖХ-хроматограмма 2.0% раствора в изопропанолe кожного антисептика жидкое мыло «Сапфир» (условия – см. Эксперимент. часть).

При использовании в качестве экстрагента этилацетата как индивидуально, так и из водных растворов в присутствии электролитов (Na_2SO_4 и NaCl), для исследованных композиций были получены экстракты, свойства которых не позволяют применить спектрофотометрические методы анализа, хотя в инструкции по применению средства «Сапфир» производитель рекомендует использовать именно этилацетат.

Предложен фотометрический метод определения триклозана (**I**) в жидком туалетном антибактериальном мыле [9] за счет образования окрашенных продуктов взаимодействия с 4-аминоантипирином в присутствии окислителя гексацианоферрата(III) калия, однако для установления градуировочных характеристик требуется образец средства, не содержащий **I**. Альтернативно, определение **I** осуществлялось прямой спектрофотометрией ($\lambda = 280$ нм) при растворении навески средства в спирте [9].

Результаты и их обсуждение

При попытке воспроизвести методику определения триклозана (**I**) прямой спектрофотометрией (СФ) ($\lambda = 280$ нм) [9] при растворении навески средства «Сапфир» (заявленное содержание **I** составляет $0.30 \pm 0.03\%$) в изопропанолe, было обнаружено значительное превышение содержания по сравнению с нормативным значением. Однако в результате анализа этого же раствора методом ВЭЖХ (рис. 1) было выявлено, что содержание **I** оказалось в пределах заявленного. По-видимому, вспомогательные компоненты данного средства переходят в раствор и мешают (рис. 1, пики 1–7) прямому спектрофотометрическому определению при 280 нм. Прямая спектрофотометрия в растворе изопропанола для других исследованных средств также приводит к значительному завышенным, относительно нормативных значений, результатам.

Значительно лучшие результаты были достигнуты при экстракции гексаном. Так, проведение даже однократной экстракции для средств «Сапфир» и «Sanita»[®] позволяет получить приемлемый результат (таблица). Для получения скорректированных значений коэффициентов молярного поглощения усредняли измеренное значение оптической плотности пяти стандартных растворов с концентрациями от $7.7 \cdot 10^{-5}$ до

$9.4 \cdot 10^{-5}$ моль/л (для **I**) и от $3.3 \cdot 10^{-4}$ до $4.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л (для **II**) в гексане. Литературные данные для **I** в этаноле – 4500 л/моль·см (280 нм) [9], что несколько больше полученных нами (3940 л/моль·см). Далее расчеты концентрации были проведены с использованием

собственных скорректированных значений коэффициента молярного поглощения в гексане, равных 3940 ± 60 л/моль·см (280 нм) и 1150 ± 30 л/моль·см (275 нм) для **I** и **II** соответственно.

Результаты исследования промышленных образцов, содержащих **I**, **II**

№ п/п	Образец	ДВ	Содержание в исходном (нормативное значение), %	Экстрагент/растворитель	Метод	Обнаружено, %
1	Жидкое мыло «Сапфир»	I	0.30±0.03	<i>i</i> -PrOH	ВЭЖХ	0.31±0.01
2	Жидкое мыло «Сапфир»	I	0.30±0.03	Гексан (×2)	СФ	0.30±0.02
3	Жидкое мыло «Сапфир»	I	0.30±0.03	Гексан	СФ	0.27±0.02
4	Средство чистящее для кухонных плит «Sanita»®-гель с антибактериальным эффектом	II	0.30±0.03	Гексан	СФ	0.29±0.02
5	Средство чистящее для кухонных плит «Sanita»®-гель с антибактериальным эффектом	II	0.30±0.03	<i>i</i> -PrOH	ВЭЖХ	0.29±0.01
6	Мыло жидкое с дезинфицирующим эффектом «Ника-свежесть антибактериальное»	I	0.50±0.05	<i>i</i> -PrOH	ВЭЖХ	0.48±0.01

Прямое измерение оптической плотности экстрактов возможно, когда извлекаемые помимо титульных соединений компоненты незначительно поглощают (как для мыла «Сапфир») или поглощают не в измеряемой (275–280 нм) области, что позволяет скомпенсировать их фон, используя разработанные процедуры [10–12]. Например, при анализе гексанового экстракта средства «Sanita»®-гель на содержание **II** фон вносит заметную систематическую ошибку. Ошибка может быть учтена при математической обработке величин оптической плотности, измеренных не только в максимуме спектра поглощения (1150 ± 30 л/моль·см (275 нм)), но и при 310 и 320 нм [11]. Стоит отметить, что при исследовании средства «Sanita»®-гель однократная экстракция гексаном только в этом случае из всех рассмотренных демонстрирует отличную воспроизводимость и близость к результатам ВЭЖХ, что можно скорее отнести к особенностям рецептуры данного средства. При этом экстракция осуществляется в кислой среде, поскольку водный раствор средства имеет слабощелочную реакцию. Кислые и слабокислые условия проведения экстракционного разделения подтверждаются практикой для разнообразных фенольных производных [13].

Для средства «Сапфир» двукратная экстракция гексаном лишь незначительно приблизила измеренные значения к результатам ВЭЖХ. В последнем случае, УФ-спектр гексанового экстракта не содержит составляющих, чьи спектральные характеристики превышали бы таковые для **I**, что делает коррекцию фона незначимой.

Скорректировать влияние примесей при спектрофотометрическом анализе гексанового экстракта мыла «Ника-свежесть антибактериальное» на содержание **I** не представлялось возможным, поскольку примесные фазы(а) значительно поглощают при выбранном для детекции значении длины волны. Содержание **I** для этого средства определяли методом ВЭЖХ в изопропанол.

Таким образом, близость спектральных характеристик титульных соединений позволяет осуществлять их совместное определение только с использованием хроматографического оборудования.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований использовали следующие аналитические стандарты: 5-хлоро-2-(2,4-дихлорофенокси)фенол (Триклозан) 99.2%, 5-хлоро-2-(4-хлорофенокси)фенол (Тинозан) 97.2% (Sigma-Aldrich, США).

Изопропанол (х. ч.) ГОСТ 18300-87, гексан (х. ч.) ТУ 2631-003-05807999-96, этилацетат (х. ч.) 22300-76, кислота серная концентрированная (х. ч.) ГОСТ 4204-77, вода дистиллированная ГОСТ 6709-72, ацетонитрил (для ВЭЖХ, Panreac, Испания) использовались без предварительной очистки.

В процессе исследования подвергались проверке на содержание **I**, **II** как тестовые растворы, так и ряд средств, имеющих государственную регистрацию на территории РФ: кожный антисептик жидкое мыло «Сапфир» (ООО «Компания Кемитрейд», Россия),

средство чистящее для кухонных плит «Sanita»®-гель с антибактериальным эффектом (ЗАО «Ступинский химический завод», Россия) и мыло жидкое с дезинфицирующим эффектом «Ника-свежесть антибактериальное» (ООО НПФ «Геникс», Россия).

Спектрофотометрирование образцов осуществляли на спектрофотометре СФ-46 («ЛОМО», СССР) в области 250–340 нм в кварцевых кюветах с длиной поглощающего слоя 1 см, используя в качестве раствора сравнения соответствующий экстрагенту тип растворителя.

Методика определения содержания триклозана (I) и тинозана (II)

Для определения содержания триклозана (I) предварительно проводили двукратную экстракцию I из средства «Сапфир» гексаном. Для этого в колбу вместимостью 25 см³ вносили 500 мг средства и около 20 см³ гексана, затем закрывали колбу крышкой и интенсивно встряхивали в течение 3 мин. Через 0.5 ч гексановый экстракт фильтровали через бумажный фильтр в колбу вместимостью 50 см³. Повторно вносили порцию экстрагента объемом 20 см³ в колбу вместимостью 25 см³ и повторно проводили процедуру экстракции. Через 0.5 ч гексановые экстракты объединяли, фильтруя через бумажный фильтр экстракт 2-ой порции в колбу, содержащую первоначальный экстракт. Доводили объем экстрактов до 50 см³ гексаном и перемешивали. Раствор наливали в кварцевые кюветы с длиной поглощающего слоя 1 см и измеряли поглощение при 280 нм, используя в качестве раствора сравнения гексан. Дальнейшие расчеты выполняли согласно формуле (1).

Для определения содержания тинозана II в средстве «Sanita»®-гель осуществляли однократную экстракцию гексаном. В предварительно взвешенную колбу с притертой крышкой вносили 1000 мг средства. К навеске последовательно прибавляли 20 см³ дистиллированной воды, затем 0.1 см³ серной кислоты, после чего перемешивали в течение 3 мин. К полученному раствору прибавляли 25 см³ гексана и интенсивно встряхивали в течение 3 мин. Через 0.5 ч гексановый экстракт отделяли с помощью делительной воронки, отфильтровывали через бумажный фильтр и измеряли поглощение при 275, 310 и 320 нм в кюветах с длиной поглощающего слоя 1 см, используя в качестве раствора сравнения гексан. Дальнейшие расчеты выполняли согласно формуле (2).

$$X = \frac{D^{280} \cdot M_{\text{м.}} \cdot 0,050 \cdot 100\%}{m \cdot \varepsilon^{280}}, \quad (1)$$

$$X = \frac{(D^{275} - (D^{310} + 3 \cdot (D^{310} - D^{320})) \cdot M_{\text{м.}} \cdot 0,025 \cdot 100\%}{m \cdot \varepsilon^{275}}, \quad (2)$$

где

$D^{275}, D^{280}, D^{310}, D^{320}$ – оптическая плотность анализируемых экстрактов при 275, 280, 310 и 320 нм соответственно;

$M_{\text{м.}}$ – молекулярная масса (289.5 и 254 г/моль для I и II, соответственно);

0.025 и 0.050 – объем экстрагента (гексана), л;

m – масса навески пробы средства, г;

$\varepsilon^{280}, \varepsilon^{275}$ – значения молярного коэффициента поглощения (3940 и 1150 л/моль·см для I (280 нм) и II (275 нм), соответственно), см. текст выше.

За результат анализа принимали среднее значение двух параллельных определений с приписываемой погрешностью $\pm 8\%$. Результат анализа округляли до второго десятичного знака после запятой.

ВЭЖХ в сочетании с УФ-детекцией проводили на хроматографе «Waters 490» (Waters Ltd., Watford, UK), оснащенном насосом Altex модели 110A, инжектором «Rheodyne» с объемом петли 20 мкл, УФ-детектором модели 490 с переменной длиной волны. Использовали колонку из нержавеющей стали (4.0×150 мм), заполненную носителем Сепарон SGX C18 Супер, зернение 5 мкм («Элсико», Россия). Подвижная фаза ацетонитрил – вода, 60 : 40, скорость потока 0.5 мл/мин (предварительно дегазировали при помощи ультразвуковой установки). Детекцию осуществляли на УФ-детекторе при 280 нм. Записи хроматограмм проводили с помощью программы «Мультихром» (Ampersand Ltd. версия 1,52i, Россия). Калибровку проводили, используя растворы аналитических стандартов I, II в изопропанол с концентрациями: I – 0.121 мг/мл и II – 0.097 мг/мл, разбавленными в 3, 6 и 9 раз соответственно. Исследовали модельный раствор смеси I-II с концентрациями компонентов: I – 0.031 мг/мл (0.107 мМ) и II – 0.069 мг/мл (0.271 мМ), а также других дезинфицирующих субстанций фенольного ряда: фенол – 0.117 мг/мл (1.24 мМ); 2-феноксиэтанол – 0.100 мг/мл (0.724 мМ); 1,1-бифенил-2-ол – 0.062 мг/мл (0.364 мМ); 2-бензил-4-хлорфенол – 0.073 мг/мл (0.334 мМ), хроматограмма которого приведена на рис. 2. Времена удерживания для I и II составляют 14.0 ± 0.3 и 11.1 ± 0.2 мин соответственно.

Хроматографическому определению содержания I и II в средствах предшествовало растворение навесок около 500 мг средств в 25 см³ изопропанола при тщательном перемешивании (температура комнатная) в течение 3 мин, после чего полученный раствор хроматографировали.

Заключение

Проведенные нами исследования показали, что ранее предложенное авторами [9] прямое спектрофотометрическое определение триклозана (I) и тинозана (II) в изопропанол дает систематически завышенные значения содержания титульных соеди-

нений за счет поглощения примесей. Экстракция гексаном (предпочтительнее осуществлять в нейтральных или кислых условиях) позволяет в некоторых случаях пренебречь или же учесть фоновое поглощение экстрагируемых примесных фаз, существенно корректируя результат анализа. Однако наиболее корректные результаты были получены при исследовании растворов средств в изопропанолем методом ВЭЖХ. В последнем случае возможно совместное определение **I** и **II** в присутствии других дезинфектантов фенольного ряда при осуществлении пробо-

подготовки в изопропанолем. Сложности введения в гелеобразную композицию стандартных добавок **I** и **II** не позволили нам оценить предложенные пути определения ДВ методом «введено-найденно», однако необходимо констатировать, что результат оценки содержания альтернативными способами (СФ и ОФ ВЭЖХ) обнаруживают декларируемые производителями средств содержания титульных соединений в проанализированной в работе продукции дезинфекционного профиля.

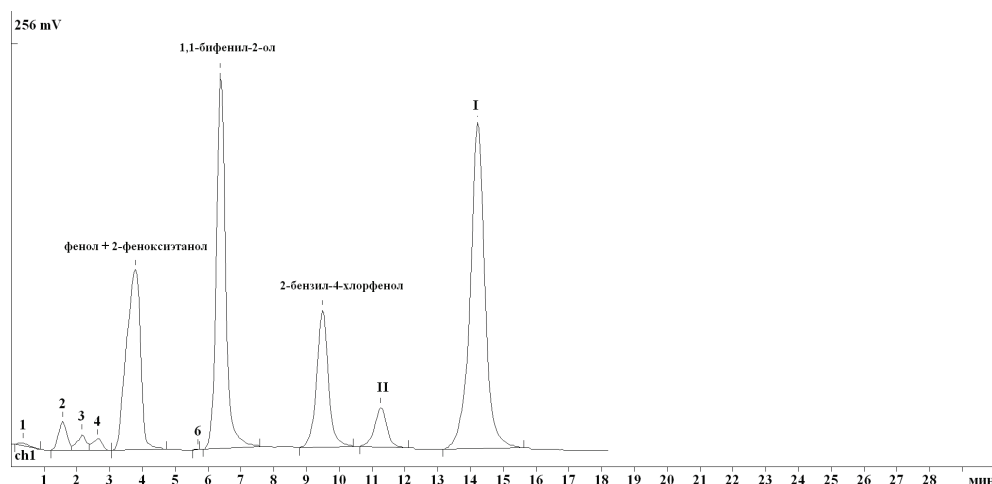


Рис. 2. ВЭЖХ-хроматограмма модельной смеси соединений **I-II** с другими дезинфицирующими субстанциями фенольного ряда (пояснения см. в Эксперимент. части).

Список литературы:

1. Федорова Л.С. // Дезинфекционное дело. 2003. № 4. С. 41–43.
2. Achari R.G., Chin D. // J. Cosmet. Sci. 1981. V. 32. P. 163–173.
3. Wang L.H., Tso M., Chin C.-Y. // J. Cosmet. Sci. 2005. V. 56. P. 183–192.
4. Крейнгольд С.У. // Дезинфекционное дело. 2003. № 4. С. 45–46.
5. Suller M.T.E., Russell A.D. // J. Antimicrob. Chemotherapy. 2000. V. 46. P. 11–18.
6. Balakrishna A., Annar S., Reddy M.V.N., Reddy C.S., Nayak S.K. // J. Chem. Pharm. Res. 2009. V. 1. P. 250–256.
7. Р 4.2.2643-10. Методы лабораторных исследований и испытаний дезинфекционных средств для оценки их эффективности и безопасности. Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. Москва, 2010. 615 с.
8. Крейнгольд С.У. Практическое руководство по химическому анализу дезинфекционных препаратов. М.: Экспресспринт, 2002. С. 156.
9. Крейнгольд С.У., Шестаков К.А. // Дезинфекционное дело. 2002. № 3. С. 46–47.

10. Крейнгольд С.У., Шестаков К.А. // Дезинфекционное дело. 1999. № 4. С. 22–24.
11. Крейнгольд С.У. // Дезинфекционное дело. 1999. № 1. С. 38–39.
12. Крейнгольд С.У. Практическое руководство по химическому анализу дезинфекционных препаратов. М.: ЦИОРИД Биор, 1998. С. 100–103.
13. Подолина Е.А., Грошев Е.Н., Рудаков О.Б. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 1. С. 72–79.

References:

1. Fedorova L.S. // Dezinfekcionnoe delo (Disinfection case). 2003. № 4. P. 41–43.
2. Achari R.G., Chin D. // J. Cosmet. Sci. 1981. V. 32. P. 163–173.
3. Wang L.H., Tso M., Chin C.-Y. // J. Cosmet. Sci. 2005. V. 56. P. 183–192.
4. Krejngol'd S.U. // Dezinfekcionnoe delo (Disinfection case). 2003. № 4. P. 45–46.
5. Suller M.T.E., Russell A.D. // J. Antimicrob. Chemotherapy. 2000. V. 46. P. 11–18.
6. Balakrishna A., Annar S., Reddy M.V.N., Reddy C.S., Nayak S.K. // J. Chem. Pharm. Res. 2009. V. 1.

P. 250–256.

7. R 4.2.2643-10. Metody laboratornykh issledovaniy i ispytaniy dezinfekcionnykh sredstv dlya ocenki ikh ehffektivnosti i bezopasnosti [Methods of laboratory research and testing of disinfectants to assess their efficacy and safety]. Federal'nyj centr gigeny i ehpidemiologii Rospotrebnadzora. Moscow, 2010. 615 p.

8. Krejngol'd S.U. Prakticheskoe rukovodstvo po khimicheskomu analizu dezinfekcionnykh preparatov [A practical Handbook for the chemical analysis of disinfection drugs]. M.: Ekspressprint, 2002. P. 156.

9. Krejngol'd S.U., Shestakov K.A. // Dezinfekcionnoe delo (Disinfection case). 2002. № 3. P. 46–47.

10. Krejngol'd S.U., Shestakov K.A. // Dezinfekcionnoe delo (Disinfection case). 1999. № 4. P. 22–24.

11. Krejngol'd S.U. // Dezinfekcionnoe delo (Disinfection case). 1999. № 1. P. 38–39.

12. Krejngol'd S.U. Prakticheskoe rukovodstvo po khimicheskomu analizu dezinfekcionnykh preparatov [A practical Handbook for the chemical analysis of disinfection drugs]. M.: CIORID Bior, 1998. P. 100–103.

13. Podolina E.A., Groshev E.N., Rudakov O.B. // Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy (Condensed matter and interphase boundaries). 2011. V. 13. № 1. P. 72–79.

ФИТОПРЕПАРАТЫ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ И ПРОФИЛАКТИКИ ФОСФАТНОГО НЕФРОЛИТИАЗА

**Н.Г. Чабан¹, доцент, А.М. Рапопорт², профессор,
А.А. Цариченко², профессор, Т.М. Буслаева^{1,@}, профессор**

¹ *Московский государственный университет тонких химических технологий
имени М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия*

² *Первый Московский государственный медицинский университет
имени И.М. Сеченова, Москва, 119991 Россия*

@ *Автор для переписки, e-mail: buslaevatm@mail.ru*

В работе представлены результаты исследования воздействия водных экстрактов травяных сборов на образцы фосфатных камней различного фазового состава, взятых у 56 пациентов, в системе in vitro. Выявлена связь между составом экстрактов и pH мочи. Выданы рекомендации по подбору фитопрепаратов, обеспечивающих благоприятные условия для литолиза фосфатных камней.

Ключевые слова: *фосфатные камни, литолиз, фитопрепарат, водный экстракт.*

HERBAL PREPARATIONS FOR CURE AND PREVENTIVE CARE OF PHOSPHATE NEPHROLITHIASIS

N.G. Chaban¹, L.M. Rapoport², A.A. Tsarichenko², T.M. Buslaeva^{1,@}

¹ *M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies,
Moscow, 119571 Russia*

² *I.M. Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, 119991 Russia*

@ *Corresponding author e-mail: buslaevatm@mail.ru*

The work presents the results of a research on the effect of water extracts of herbal preparations on phosphate concrements of different phase composition taken in vitro from 56 patients. Interrelation between the composition of the extracts and the pH of urine was found. Recommendations on the selection of herbal preparations providing favorable conditions for the litholysis of phosphate concrements were given.

Keywords: *phosphate concrements, litholysis, herbal preparation, water extract.*

Разностороннее действие лекарственных растительных средств делает фитотерапию незаменимым компонентом комплексного лечения мочекаменной болезни (МКБ). В отношении МКБ фитотерапия играет особую роль, так как в значительной степени способствует одновременному лечению пиелонефрита, сопровождающего МКБ практически всегда. Применяемые в настоящее время синтетические лекарственные средства способны подавлять заболевания, но их применение нередко приводит к развитию целого ряда побочных эффектов.

Препараты, изготовленные из растений, имеют существенные преимущества перед синтетическими благодаря малой токсичности и возможности дли-

тельного применения без заметных побочных явлений. Фитопрепараты способствуют восстановлению нарушенного обмена веществ у больных уролитиазом, отхождению с мочой кристаллов мочевых солей и мелких камней, а также обладают противовоспалительными и антибактериальными свойствами. Отмечено и такое их важное качество, как синергизм. Наиболее распространенными лекарственными формами растений являются настои и отвары. Как правило, они одновременно проявляют мочегонное, противовоспалительное, спазмолитическое, болеутоляющее, а в ряде случаев – вяжущее и кровоостанавливающее действие, а также способность сдвигать pH мочи в ту или иную сторону. Особое место

занимают фитопрепараты и в комплексной терапии фосфатного нефролитиаза.

Фосфатные камни содержат кальциевые и магниевые соли фосфорной кислоты. Наиболее часто из всех фосфатов встречаются струвит $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и карбонатапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$. В состав фосфатных камней могут входить: брушит $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гидроксилатапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ньюберит $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Для фосфатов, содержащих большое количество кристаллизационной воды, возможна раскристаллизация [1]. Исследования фосфатных мочевых камней показали, что по структуре и механизму роста они принципиально отличаются от других мочевых камней (оксалатных, мочекислых, цистиновых). Известны две основные группы причин фосфатного камнеобразования. В первую группу причин (~20%) входят различные метаболические нарушения фосфорно-кальциевого обмена, при которых образующиеся фосфаты магния, аммония и кальция выпадают в аморфный либо кристаллический осадок (фосфатурия). Фосфатурия – обязательное условие образования фосфатных мочевых камней. Вторую группу причин фосфатурии и фосфатного камнеобразования (до 80%) составляет уреазообразующая инфекция. Лидирующее положение здесь занимают грамотрицательные микроорганизмы: *Proteus*, *Pseudomonas*, *E. coli*, *Klebsiella*, *P. aeruginosa*, *Enterobacter spp.*, *P. mirabilis*, *P. vulgaris*, в виде монокультур и микробных ассоциаций, которые подвергают гидролизу мочевины мочи вырабатываемым ферментом уреазой с образованием в ней иона NH_4^+ . Последний ощелачивает мочу и формирует осадок фосфатов. Одновременно эти микроорганизмы в процессе своей жизнедеятельности выделяют гидрофобные коллоиды (слизь). В моче накапливаются лейкоциты, эритроциты, некротизированный уротелий и другие компоненты, увеличивающие вязкость мочи и способствующие конгломерации фосфатных солей [2, 3].

Фосфатные камни белого или светло-серого цвета имеют гладкую или слегка шероховатую поверхность, слоистую или осадочную структуру, любую, в том числе, и коралловидную, форму и мягкую консистенцию. Эффективность дистанционной ударноволновой литотрипсии при размерах фосфатных камней до 15 мм составляет 80–90%, причем она снижается с увеличением содержания в камнях органической матрицы, которая может составлять для инфекционных камней до 30% [4].

Таким образом, основными условиями фосфатного камнеобразования являются:

- гиперфосфатурия – свыше 2.93 ммоль/сутки;
- гипермагниурия – свыше 8.2 ммол/сутки;
- pH мочи > 6.9 за счет метаболического и бактериального аммонирования;
- повышенное содержание в моче гидрофоб-

ных коллоидов воспалительного и нефрогенного происхождения и продуктов воспаления;

- уростаз и нарушение уродинамики;
- хронические воспалительные процессы почек и мочевых путей, вызванные уреазообразующей инфекцией [2, 3].

При лечении фосфатного нефролитиаза особое внимание необходимо обратить на такие свойства растительных композиций, как способность снижать pH мочи, антибактериальное воздействие, способность разрушать мочевые камни. Согласно литературным данным [1, 5], при лечении фосфатного нефролитиаза на фоне щелочной реакции мочи целесообразно вводить в состав сборов следующие компоненты: марена красильная (корни), клюква болотная (плоды), грыжник (трава), петрушка (трава), толокнянка (листья), бедренец (корневище), хвощ полевой (трава), мята (листья и цветки), можжевельник (шишки и ягоды), чистотел (трава), любисток (корни, трава), береза (листья), липа (листья), кора дуба, лен (семя), стальник (корни), лопух (листья), чабрец (листья), брусника (листья), анис (плоды), змеевик (корневище), ромашка (цветки), подорожник (листья), бузина черная (листья, ягоды).

В данной работе представлены результаты исследования воздействия водных экстрактов травяных сборов на образцы фосфатных камней различного фазового состава, взятых у 56 пациентов, в системе *in vitro*.

Экспериментальная часть

Приготовление травяных экстрактов осуществляли двумя способами. По первому способу навеску высушенного и тщательно измельченного препарата, состоящего из различных растений, массой 1 г помещали в стеклянный сосуд, заливали кипящей водой в количестве 100 мл, закрывали сосуд крышкой, и полученную смесь настаивали в термостате при $t = 50^\circ\text{C}$ в течение 1 ч; по второму – навеску препарата массой 1 г помещали в термос, заливали кипящей водой в количестве 100 мл и выдерживали в течение 8–9 ч. Независимо от варианта приготовления, экстракт после охлаждения до комнатной температуры отделяли на фильтре от растительной массы и хранили в холодильнике в течение всего времени проведения экспериментов.

Объектами исследования служили мочевые фосфатные камни, взятые у 56 пациентов.

Выбранные для исследования образцы камней после установления их фазового состава, съемки микрофотографий, определения плотности и массы заливали 20 мл растительного экстракта и выдерживали в термостате в течение 21 дня при температуре 38°C , соответствующей температуре в почке. Каж-

дые 7 дней образец камня вынимали из реакционного сосуда, промокали фильтровальной бумагой до полного удаления капель жидкости и заливали свежей порцией экстракта. По окончании эксперимента образцы высушивали до постоянной массы и находили потерю массы после действия экстракта заданного состава.

Определение элементного состава образцов и исследование их морфологии выполняли на сканирующем электронном микроскопе JSM-5910L (JEOL 100CX, Япония), снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа INCA EDS (Oxford Instruments). Все микрофотографии выполняли в режиме композиционного Z-контраста, при котором яркость изображения зависит от порядкового номера химического элемента (Z): чем светлее участок на микрофотографии, тем больше содержание в данном участке элементов с высоким порядковым номером. Результаты энергодисперсионного анализа носят качественный характер по двум причинам: во-первых, данный метод не дает возможности определять содержание присутствующего в образцах водорода и, во-вторых, не позволяет количественно установить содержание углерода, поскольку образцы имеют непроводящую поверхность и перед анализом необходимо наносить на них токопроводящую углеродную пленку (установка EMS45OX). Поэтому установление химического состава по данным энергодисперсионного анализа возможно только в сочетании с данными рентгенофазового анализа.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометрах D8 DISCOVER GADDS и D2 PHASER (Bruker, Германия) на CuK_α -излучении. Первый из дифрактометров предназначен для микрорентгенофазового анализа и позволяет получать рентгенограммы образцов без их разрушения. В этом дифрактометре наведение рентгеновского луча на нужный участок (от 50 μ) производится системой видео- и лазерного наведения. Дифрактометр D2 PHASER обладает большей разрешающей способностью по сравнению с D8 DISCOVER, что способствует более детальному анализу рентгенограмм исследуемых образцов.

Плотность мочевых камней (в относительных единицах Н) *in vivo* определяли методом спиральной рентгеновской компьютерной томографии на приборе фирмы General Electric. Далее, используя уравнение связи плотности [6] (ρ , г/см³), вычисленной из рентгенографических данных и найденной методом томографии (Н), которое приведено ниже

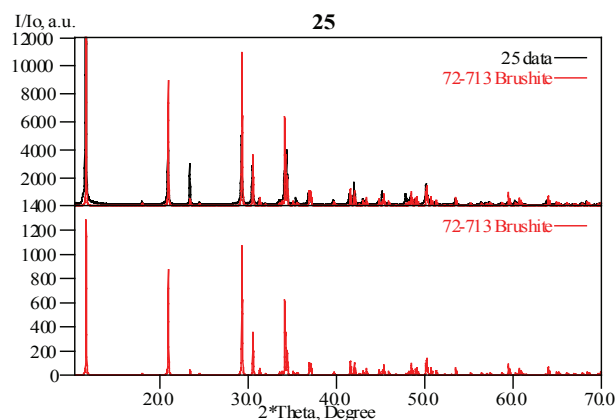
$$\rho (\pm 0.07) = 1.539 + 0.000485H,$$

определяли состав мочевых камней.

Измерения pH растворов проводили с помощью универсального pH-метра марки pH-340 Эконикс-Эксперт (Россия). Эксперименты выполняли, используя аналитические весы OHAUS Pioneer и термостат марки U-10 (Германия).

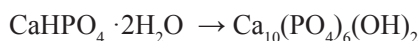
Результаты и их обсуждение

Как известно [7], насыщение мочи фосфатными соединениями находится в прямой зависимости от pH мочи. Проведенный нами анализ эпикризов 56 пациентов, имеющих фосфатные камни, позволил установить связь между составом камней и pH мочи. Так, гидроксилатапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ в составе камней выявлен у больных, имеющих pH мочи в интервале 6.3–7.2; брусит $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ устойчив в интервале pH 5.8–6.2. В качестве примера на рисунке приведена дифрактограмма фосфатного камня (образец 25), где в качестве основной фазы определяется брусит, а в качестве примесей содержатся натрий и магний.

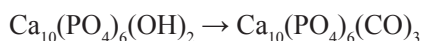


Дифрактограмма образца № 25 фосфатного камня.

Нами показано, что при увеличении pH мочи > 6.2 брусит переходит в гидроксилатапатит по реакции



Если pH мочи > 7, то при наличии карбонат-ионов гидроксилатапатит переходит в карбонатапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$:



Особую группу составили больные, имеющие струвитные камни, которые образуются в сильно щелочной среде (pH более 7.5) и при наличии в моче инфекции группы *Proteus*, *Pseudomonas*, *Enterobacter*.

К подбору лекарственных трав нужно подходить индивидуально, с учетом проявления болезни, состо-

яния мочевых путей и т.д. Целесообразно включение в состав фитопрепаратов для литолиза фосфатных камней следующих растений:

- грушанка круглолистная (травя), содержит тритерпеноиды (олеановая, урсоловая, бетулиновая кислоты), флавоноиды (кемпферол, кверцетин, гиперозид), гликозиды (сапонины, дельфинидин), кумарин, лимонную, яблочную, щавелевую кислоты каротин, витамины С, К, Р; активная составляющая – группа циклопентанпирановых монотерпеноидов; обладает бактерицидными, мочегонными, противовоспалительными свойствами [8, стр. 247];

- исландский мох, в состав входят полисахариды (лихенин, изолихенин), витамины А, В₁, В₂, В₁₂, энзимы, минеральные соли, глюкоза, галактоза, дубильные вещества, белки, жиры, воск, пигменты, камедь, слизь, микроэлементы: Fe, Cu, Mn, Ti, Ni, Cr; свойства – мочегонное, слабительное, обволакивающее [9, стр. 34];

- зимолубка (травя), содержит гликозиды (арбутин, гомоарбутин, андромедотоксин), флавоноиды (кемпферол), дубильные вещества (5%), горечи, галловую кислоту, камедь, метиловый эфир салициловой кислоты, смолистые вещества; свойства – мочегонное, бактерицидное [10, стр.123–124];

- буквица (травя), содержит эфирное масло, гликозиды, витамины С и К, алкалоиды (бетоницин, стахидрин), дубильные вещества, горечи, соли кальция; обладает мочегонными, желчегонными, бактерицидными свойствами, улучшает обмен веществ [9, стр. 30];

- черноголовка (травя), в составе тритерпеноиды, флавоноиды, кумарины, дубильные вещества; свойства – антибактериальные, противовирусные [9, стр. 215–216];

- душица (травя), имеет в составе фенолы (тимол), геранилацетат, дубильные и пигментные вещества, жирное масло, эфирное масло, витамины А, D, Е, К, С, В₁, В₂, В₃, В₆, В₉; обладает мочегонными и антимикробными свойствами, может быть использована при инфекционных заболеваниях мочеполовой системы [8, стр.217–218; 10, стр. 181–182];

- аир (корни), содержат бициклические монотерпены и их кислородные производные, циклические сесквитерпены и их кислородные производные, кетоны, фенолы и фениловые эфиры, горький гликозид акорин, аскорбиновую кислоту, дубильные вещества; отличается: мочегонными, желчегонными, противовоспалительными свойствами [8, стр. 193–194];

- солодка (корни), в состав входят высокоактивные гликозиды, флавоноиды, крахмал, сахара и глюкоза, камедь, слизистые, горькие вещества, аскорбиновая кислота, минеральные соли, эфирные масла, оксикоричневые кислоты; имеет мочегонные, спазмолитические, противомикробные, противовос-

палительные свойства [8, стр. 261; 9, стр. 189–190; 10, стр. 106–107];

- алтей (корни), состав: крахмал, бетаин, каротин, фитостерин, лецитин, сахара, жиры, жирные масла, минеральные соли, слизистые вещества; свойства обезболивающие, смягчающие, обволакивающие [10, стр. 148–149];

- кровохлебка (корни), имеет в составе сапонины, стерины, галловую, эллаговую, щавелевую кислоты, каротин, эфирное масло, дубильные вещества; отличается противовоспалительными, бактерицидными, кровоостанавливающими свойствами [8, стр. 499 – 501; 10, стр. 124];

- кипрей (травя): полисахариды, дубильные вещества, антоцианы, рутин, витамин С, каротин, слизи, танины; свойства: противовоспалительные, спазмолитические, обволакивающие [10, стр. 138–139];

- сосна (почки), содержат эфирное масло (борнеол, α -пинен), смолу, горькие и дубильные вещества, крахмал, аскорбиновую кислоту, каротин, метильные производные флавоноидов; отличается мочегонными, антимикробными, противовоспалительными свойствами [8, стр. 190–191];

- леспедеца копеечниковая (травя), включает в состав флавоноиды, фенолкарбоновые кислоты, калий, кальций, магний, железо, медь, молибден, цинк; имеет противовоспалительные, противовирусные, мочегонные, обезболивающие свойства, нормализует обмен веществ [9, стр. 86];

- имбирь (корни), содержит аспарагин, каприловую кислоту, холин, жиры, волокно, линолевую кислоту, олеиновую, никотиновую кислоты, витамин С, алюминий, кальций, хром, железо, калий, фосфор, кремний, натрий, фенолподобное вещество гингерол, аминокислоты, эфирные масла, сахар, жир; имеет бактерицидные, спазмолитические, обезболивающие, слабительные, желчегонные свойства [9, стр. 58].

- лебеда садовая (листья, семена, стебли, цветки травы, плоды), имеет в составе сапонины, фенолкарбоновые кислоты (ванилиновая и феруловая), флавоноиды (кемпферол, кверцетин); отличается диуретическими, кровоостанавливающими и эффективными антибактериальными свойствами [11];

- вереск обыкновенный (травя), в составе имеются флавоноиды, кумарины, катехины, органические и фенолкарбоновые кислоты (лимонная, яблочная, кофейная, ванилиновая, фумаровая), тритерпеноиды, алкалоиды, сапонины, фенолы, дубильные вещества; отличается бактерицидными свойствами, изменяет pH мочи [10, стр. 63–64];

- одуванчик лекарственный (корни, листья), содержит сапонины, тритерпеновые спирты, белок, горечи, витамины А₁, В₂, С, РР, дубильные вещества, смолы, жирное масло, слизи, сахарозу; обладает мо-

чегонными и слабительными свойствами, разрыхляет и растворяет конкременты, снижает pH мочи [8, стр. 291–292];

- посконник конопляный (трава) имеет в составе флавоноиды (хризин, рутин, кверцетин), фенолкарбоновые кислоты (галловую, салициловую, кофейную, *n*-кумаровую), кумарины, органические кислоты (яблочную, янтарную, лимонную), дубильные вещества, водорастворимые полисахариды, пектины; обладает антибактериальными свойствами [12];

- бархатцы распростертые (цветки) содержат в своем составе фенолкарбоновые кислоты: галловую (считается природным антибиотиком), хлорогеновую, кофейную, цикоревую, феруловую, коричную, флавоноиды (патулетин и патулитрин), дигидрокумарин [13, 14]; оказывают выраженное бактерицидное действие на кокковую флору, спорообразующую инфекцию *Salmonella gallinarum*, *Pseudomonas aeruginosa* и в отношении *Escherichia coli*;

- золототысячник зонтичный (трава), его фармакологическую активность обуславливают иридоидные гликозиды – горечи, содержит фенолкарбоновые кислоты в свободном (*o*-гидроксифенилуксусная) и в связанном состоянии (преобладает *n*-кумаровая кислота), эфирное масло, смолу, слизь, воск, терпены, тритерпены, флавоноиды, флавоновые гликозиды, витамины С и РР; обладает антибактериальными, противоглистными, слабительными свойствами, способствует повышению секреции пищеварительных желез и усилению желчеотделения [15, 16];

- василек шероховатый (листья, цветы), содержит фенолкарбоновые кислоты – кофейную, феруловую, хлорогеновую, *n*-кумаровую, коричную, салициловую, а также алкалоиды, полиацетиленовые соединения, стероиды, сесквитерпены (гроссегмин), кумарины, флавоноиды, антоцианы, дубильные вещества; обладает противовоспалительными, диуретическими, вяжущими, седативными свойствами [17].

Литолизу фосфатных мочевых камней должны способствовать входящие в состав фитопрепаратов:

- фенолкарбоновые кислоты, которые являются эффективными диуретиками и обладают антимикробными свойствами;
- водорастворимые фенолы, оказывающие мочегонное и желчегонное действие;
- дубильные вещества (танины), характеризующиеся антибактериальными и противоопухолевыми свойствами;
- флавоноиды, которые играют значительную роль при разрушении камней и отличаются выраженной антибактериальной активностью.

- стероиды, которые обладают антибактериальными и противоопухолевыми свойствами;

- фитонциды – растительные биологически активные вещества, губительно действующие на микроорганизмы.

При изучении литолиза фосфатных камней в системе *in vitro* нами были опробованы экстракты выше перечисленных растений, взятых в различных композициях. Результаты многочисленных экспериментов суммированы в таблице. Состав травяных сборов дан в частях.

Анализ и обобщение приведенных данных свидетельствует о том, что включение в состав фитопрепаратов таких растений, как лапчатка прямостоячая, исландский мох, посконник конопляный, одуванчик лекарственный, золототысячник зонтичный, грушанка круглолистная, василек шероховатый, бархатцы распростертые, леспецида копеечниковая, вереск обыкновенный, лебеда садовая, алтей, душица, солодка, аир, буквица, черноголовка, можжевельник, береза, крапива, марена красильная, лопух, чистотел, петрушка, имбирь, сосна способствует снижению pH мочи и созданию благоприятных условий для литолиза фосфатных камней.

Результаты литолиза фосфатных камней в системе *in vitro* при использовании рекомендованных травяных экстрактов

Состав камня	Состав экстракта (в частях)	pH мочи		Убыль массы камня, %
		нач.	конечн.	
1	2	3	4	5
гидроксилатапатит–100%	грушанка – 2 имбирь – 2 сосна – 1 душица – 1	6.9	5.6	7.8
брушит –100%	одуванчик – 2 кипрей – 1 леспецида – 1 солодка – 2	6.1	5.8	6.5
карбонатапатит– 100%	алтей – 1 василек – 2 зимолюбка – 1 золототысячник – 3	7.1	6.7	4.8

Таблица. Продолжение

1	2	3	4	5
гидроксилapatит – 83% брушит – 17%	марена красильная–2 душица – 1 грушанка – 2 исландский мох – 1	6.3	5.4	16.3
гидроксилapatит – 54% брушит – 46%	буквица – 2 алтей – 1 крапива – 3 лапчатка – 2 лебеда – 1	6.3	5.1	19.8
гидроксилapatит – 15% брушит – 85%	золототысячник – 2 одуванчик – 2 посконник – 1 леспецица – 1	6.0	4.9	23.0
гидроксилapatит– 77% карбонатапатит– 23%	марена красильная– 2 лапчатка – 2 грушанка – 1 душица – 1	6.8	4.7	27.1
гидроксилapatит– 61% карбонатапатит – 39%	лебеда – 1 имбирь – 1 аир – 1 зимолубка	6.9	4.7	24.6
гидроксилapatит – 73% струвит– 27%	чистотел – 1 одуванчик – 3 грушанка – 2 буквица	7.4	4.6	25.2
гидроксилapatит – 47% струвит – 53%	лапчатка – 2 сосна – 1 душица – 1	7.2	4.5	26.1
карбонатапатит – 15% струвит – 85%	буквица – 2 алтей – 1 черноголовка – 2 крапива – 3 золототысячник– 1	7.5	4.7	29.4
карбонатапатит – 24% гидроксилapatит – 36% струвит – 40%	имбирь – 1 ромашка – 2 зимолубка – 2 душица – 1 марена красильная– 2	6.9	4.8	25.1
брушит –100%	грушанка – 2 исландский мох – 1 буквица – 1 лапчатка – 2 алтей – 2	6.0	4.6	32.4
гидроксилapatит–100%	можжевельник – 2 золототысячник – 2 полевой хвощ – 1 чистотел – 1 грушанка – 3	6.9	4.9	22.4
гидроксилapatит – 15% брушит – 85%	душица – 1 береза (листья) – 2 можжевельник – 2 зимолубка – 1 грушанка – 1 бархатцы – 2	6.2	4.7	34.4

Таблица. Окончание

1	2	3	4	5
гидроксилапатит – 61% карбонатапатит – 39%	лопух – 1 петрушка – 1 лапчатка – 1 чистотел – 1 грушанка – 1 аир – 1	6.9	4.8	35.7
гидроксилапатит – 25% брушит – 75%	можжевельник – 1 береза (листья) – 1 алтей – 2 буквица – 1 бархатцы – 2 зимолюбка – 2 грушанка – 1	6.1	4.6	38.1
гидроксилапатит – 77% струвит – 23%	одуванчик – 3 лапчатка – 2 марена красильная – 2 посконник – 1 аир – 2 буквица – 1 зимолюбка – 1	7.4	4.5	41.3
гидроксилапатит – 100%	алтей – 2 крапива – 3 лебеда – 1 марена красильная – 2 зимолюбка – 1 грушанка – 2 лапчатка – 3	6.9	4.8	30.1
брушит – 100%	алтей – 1 душица – 1 исландский мох – 1 лебеда – 1 крапива – 2 лапчатка – 2 грушанка – 2	6.0	4.7	32.5
карбонатапатит – 24% гидроксилапатит – 36% струвит – 40%	лапчатка – 3 можжевельник – 1 береза (почки) – 1 одуванчик – 3 буквица – 2 зимолюбка – 1 посконник – 2	7.4	4.6	35.1
карбонатапатит – 15% струвит – 85%	зимолюбка – 1 грушанка – 1 буквица – 1 лапчатка – 2 одуванчик – 3 золототысячник – 2 алтей – 2	7.5	4.8	36.2

Список литературы:

1. Тиктинский О.Л., Александров В.П. Мочекаменная болезнь. С-Пб.: Питер, 2000. 384 с.
2. Колпаков И.С. Мочекаменная болезнь. М.: Издательский центр «Академия», 2006. 224 с.
3. Колпаков И.С. Мочекаменная болезнь. М.:

- Медицинское информационное агентство, 2014. 368 с.
4. Неймарк А.И., Неймарк Б.А., Каблова И.В. Мочекаменная болезнь. М.: ГЭОТАР-Медицина, 2011. 224 с.
 5. Корсун В.Ф., Корсун Е.В., Суворов А.П. Клиническая фитотерапия в урологии. М.: Медицинская книга, 2011. 336 с.

6. Аляев Ю.Г., Белоусов С.Р., Букин В.И., Кузьмичева Г.М., Рапопорт Л.М., Руденко В.И., Чабан Н.Г. // Журн. неорганической химии. 2002. Т. 47. № 3. С. 456–464.

7. Левковский С.Н. Мочекаменная болезнь: прогнозирование течения и метафилактика. С-Пб.: Типография «Береста», 2010. 120 с.

8. Муравьева Д.А. Фармакогнозия. М.: Медицина, 1991. 560 с.

9. Сафонов Н.Н. Полный атлас лекарственных растений. М.: Эксмо, 2011. 312 с.

10. Мирошников В.М. Лекарственные растения и препараты растительного происхождения в урологии. М.: МЕДпресс, 2005. 240 с.

11. Гунар О.В., Каламова Н.И. // Фармация. 2002. № 2. С. 4–7.

12. Шевченко А.И., Бабичев С.А., Самтиев А.М. // Кубанский науч. мед. вестник. 2008. № 1-2. С. 86–87.

13. Папаяни О.И., Духанина И.В., Сергеева Е.О. // Изв. Самарского научного центра РАН. 2012. Т. 14. № 5. С. 742–744.

14. Иванов Д.Д. // Медицинские аспекты здоровья женщины. 2007. № 1. С. 40–43.

15. Нешпа Н.М., Нешпа И.Д., Рыбка А.Г. Сравнительное изучение секоиридоидов растений рода золототысячник // В кн.: Новые лекарственные препараты из растений Сибири и Дальнего Востока. Томск, 1989. С. 121–122.

16. Цвелев Н.Н. Флора европейской части СССР: в 11 т. Т. 3. Двудольные (Мареновые, колокольчиковые, губоцветные и др.). Л.: Наука, 1978. 259 с.

17. Ларькина М.С., Кадырова Т.В., Ермилова Е.В. // Химия растительного сырья. 2008. № 3. С. 71–74.

Mochekamennaya bolezni' (Urolithiasis). M.: GEOTAR-Medicina, 2011. 224 p.

5. Korsun V.F., Korsun E.V., Suvorov A.P. Klinicheskaya fitoterapiya v urologii (Clinical herbal medicine in urology). M.: Medicinskaya kniga, 2011. 336 p.

6. Alyaev Yu.G., Belousov S.R., Bukin V.I., Kuzmicheva G.M., Rapoport L.M., Rudenko V.I., Chaban N.G. // Rus. J. Inorganic Chem. 2002. V. 47. № 3. P. 456–464.

7. Levkovskij S.N. Mochekamennaya bolezni': prognozirovanie techeniya i metafilaktika (Urolithiasis: Prediction of course and metaphylactic). S-Pb.: Tipografiya «Beresta», 2010. 120 p.

8. Murav'eva D.A. Farmakognosiya (Pharmacognosy). M.: Medicina, 1991. 560 p.

9. Safonov N.N. Polnyj atlas lekarstvennykh rastenij (Complete Atlas of medicinal plants). M.: Eksmo, 2011. 312 p.

10. Miroshnikov V.M. Lekarstvennye rasteniya i preparaty rastitel'nogo proiskhozhdeniya v urologii (Medicinal plants and herbal drugs in urology). M.: MEDpress, 2005. 240 p.

11. Gunar O.V., Kalamova N.I. // Farmaciya (Pharmacy). 2002. № 2. P. 4–7.

12. Shevchenko A.I., Babichev S.A., Samtiev A.M. // Kuban Scientific. Med. Bull. 2008. № 1–2. P. 86–87.

13. Papayani O.I., Dukhanina I.V., Sergeeva E.O. // News Samara Research Center RAS. 2012. V. 14. № 5. P. 742–744.

14. Ivanov D.D. // Medicinskie aspekty zdorov'ya zhenshchiny (Medical aspects of women's health). 2007. № 1. P. 40–43.

15. Neshpa N.M., Neshpa I.D., Rybka A.G. Sravnitel'noe izuchenie sekoiridoidov rastenij roda zolototysyachnik (Comparative study of secoiridoids plants of the genus centaury) // In: Novye lekarstvennye preparaty iz rastenij Sibiri i Dal'nego Vostoka (New drugs from plants of Siberia and the Far East). Tomsk, 1989. P. 121–122.

16. Tcvelev N.N. Flora evropejskoj chasti SSSR: v 11 t. T. 3 (Flora of the European part of the USSR: in 11 books). Book 3. L.: Nauka, 1978. 259 p.

17. Lar'kina M.S., Kadyrova T.V., Ermilova E.V. // Khimiya rastitel'nogo syr'ya (Chemistry of vegetable raw materials). 2008. № 3. P. 71–74.

References:

1. Tiktinskij O.L., Aleksandrov V.P. Mochekamennaya bolezni' (Urolithiasis). S-Pb.: Piter, 2000. 384 p.

2. Kolpakov I.S. Mochekamennaya bolezni' (Urolithiasis). M.: Izdatel'skij centr «Akademiya», 2006. 224 p.

3. Kolpakov I.S. Mochekamennaya bolezni' (Urolithiasis). M.: Medicinskoe informacionnoe agentstvo, 2014. 368 p.

4. Nejmark A.I., Nejmark B.A., Kablova I.V.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ С ПОМОЩЬЮ ИНФОРМАЦИОННО-РАСЧЕТНОЙ СИСТЕМЫ

**В.В. Арбенина[@], доцент, Р.Х. Акчурин, профессор,
А.Б. Берлинер, ведущий научный сотрудник**

*Кафедра материаловедения и технологии функциональных материалов и структур
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия*

[@] Автор для переписки, e-mail: arbenina@mitht.ru

Разработана информационно-расчетная система (ИРС), которая позволяет средствами компьютерной техники решать наиболее важные технологические задачи, связанные с формированием монокристаллов и эпитаксиальных гетероструктур на основе полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$. Приведен перечень решаемых с помощью ИРС задач, даны примеры использования базы данных для конкретных полупроводниковых систем.

Ключевые слова: *информационно-расчетная система (ИРС), полупроводниковая технология, диаграмма фазового состояния, квазибинарный разрез.*

COMPUTER MODELING OF PROCESSES OF SEMICONDUCTOR TECHNOLOGY THROUGH INFORMATION-CALCULATING SYSTEM

V.V. Arbenina[@], R.Kh. Akchurin, L.B. Berliner

*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies,
Moscow, 119571 Russia*

[@] Corresponding author e-mail: arbenina@mitht.ru

An information-calculating system (ICS) that allows computer simulation of processes of semiconductor technology associated with the formation of single crystals and epitaxial heterostructures based on semiconductor $A^{III}B^V$ compounds was developed. The ICS database covers 9 of $A^{III}B^V$ compounds and solid solutions based on semiconductor $A^{III}B^V$ compounds in 18 ternary and 15 four-component systems. The ICS allows solving problems related to the calculation of heterogeneous equilibria in these systems, stability of the formed solid solutions to decay, kinetics of epitaxial growth of heterostructures and non-equilibrium phenomena accompanying heteroepitaxy. In order to create the ICS, we used object-oriented programming Object Windows application programs compiled in the programming language Borland C++ in the Windows environment. Examples of the use of the database for particular semiconductor systems are presented. The above list of problems could be solved with the use of the ICS. The ICS can be used both in research and in educational practice.

Keywords: *information-calculating system (ICS), semiconductor technology, the phase equilibrium diagram, the quasi-binary section.*

Введение

Распространение высокопроизводительной вычислительной техники делает актуальной разработку программных продуктов, обеспечивающих моделирование процессов полупроводниковой технологии. Благодаря возможностям современных компьютеров время выполнения весьма трудоемких расчетов предельно сокращается, а их результаты могут быть

представлены в наглядной графической форме. Это делает удобным и целесообразным использование таких программных продуктов не только в исследовательской, но и в учебной практике.

В статье описывается информационно-расчетная программа (ИРС), созданная для моделирования процессов получения полупроводниковых материалов. В качестве объекта моделирования выбраны полупроводниковые соединения типа $A^{III}B^V$ и твердые

растворы на их основе, которые широко используются в качестве материальной базы оптоэлектроники.

База данных ИРС

ИРС включает в себя базу данных по основным термодинамическим и физико-химическим параметрам полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$. Структурирование данных произведено с учетом необходимости решения разноплановых задач, связанных с информационно-расчетным обеспечением процессов получения монокристаллов и эпитаксиальных структур на основе соединений типа $A^{III}B^V$ и их твердых растворов. ИРС позволяет осуществлять расчеты гетерогенных равновесий в трех- и четырехкомпонентных системах на основе элементов III и V групп Периодической системы с построением изотермических и политермических сечений диаграмм фазового состояния, границ областей устойчивости и изопериодных бинарным соединениям $A^{III}B^V$ составов твердых растворов. Она включает также задачи по кинетике процессов выращивания монокристаллических слоев для создания гетероструктур.

В разработке ИРС использована система объектно-ориентированного программирования Object Windows, прикладные программы составлены с использованием языка программирования Borland C++ в среде Windows. Разработанные программные средства выполнены на основе многодокументного интерфейса в виде диалоговых и графических окон, удобных для проигрывания модельных ситуаций и быстрого просмотра информационного материала.

В базу данных включено девять двухкомпонентных фаз – соединений $A^{III}B^V$: AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs и InSb, для которых заложены следующие параметры:

- температура плавления ($T_{пл}$),
- энтропия плавления ($\Delta S_{пл}$),
- ширина запрещенной зоны (E_g при 300 K / 77 K),
- параметр кристаллической решетки (a),
- коэффициент термического расширения (α),
- показатель оптического преломления (n),
- тензоры модуля упругости кристаллической решетки (C_{11} , C_{12} , C_{44}),
- параметры взаимодействия между различными компонентами в жидкой фазе $\alpha_{ж} = A - BT$, представляемые коэффициентами температурной зависимости A и B; на экране/распечатке они приводятся вместе с расчетными значениями сосуществующих при данной температуре составов жидкой и твердой фаз.

На рис.1а показано окно для ввода или выбора приоритетных значений свойств соединений $A^{III}B^V$ на примере соединения InSb, которое открывается при последовательной активации кнопок: «двухком-

понентные системы», «характеристики бинарных соединений». Просмотр значений свойств других соединений $A^{III}B^V$ осуществляется элементом спускающегося меню «Система» (блок Combobox). После активации кнопки, например, «Энтропия плавления», на экране появляется модальное окно с идентичным названием, в котором приведен список альтернативных значений энтропии плавления InSb по различным литературным источникам. При активации кнопки «Литература» появляется модальное окно с полным наименованием источника, соответствующего указанному номеру в списке. Выбор нового значения параметра из списка имеющихся в «ListBox» осуществляется позиционированием курсора «мыши» на выбранном значении.

На рис.1б показано окно для ввода или выбора приоритетного значения параметров взаимодействия в жидкой фазе на примере взаимодействия компонентов в системе In – Sb, открывающееся при последовательной активации кнопок: «двухкомпонентные системы», «параметры взаимодействия в жидкой фазе». Просмотр параметров взаимодействия в других двухкомпонентных системах и выбор значения параметра взаимодействия из списка имеющихся в «ListBox» осуществляется позиционированием курсора «мыши» на выбранной системе, затем на выбранном значении.

В базу данных включены свойства твердых растворов, образующихся между двумя соединениями типа $A^{III}B^V$ в 18 трехкомпонентных системах: Al-Ga-P, Al-Ga-As, Al-Ga-Sb, Al-In-P, Al-In-As, Al-In-Sb, Ga-In-P, Ga-In-As, Ga-In-Sb, In-As-P, In-Sb-As, In-Sb-P, Al-As-P, Al-Sb-As, Al-Sb-P, Ga-As-Sb, Ga-P-Sb и Ga-P-As. Для них заложены следующие параметры:

- ✓ концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны твердых растворов, которая для конкретного твердого раствора рассчитывается по квадратичному уравнению $E_g = A + B \cdot x + C \cdot x^2$, коэффициенты которого A, B, C представлены в окне;
- ✓ показатель оптического преломления, который для конкретного твердого раствора рассчитывается по линейному уравнению $n = A - B \cdot x$, коэффициенты которого A и B представлены в окне;
- ✓ параметр кристаллической решетки твердого раствора, который для конкретного твердого раствора рассчитывается по линейному уравнению $a = A + B \cdot x$, коэффициенты которого A, B представлены в окне;
- ✓ коэффициент термического расширения твердого раствора;
- ✓ параметры взаимодействия в твердой фазе $\alpha_{тв} = A - B \cdot T + C \cdot x + D \cdot x \cdot T$.

На рис. 2 показано окно с приоритетными значениями перечисленных параметров для твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}As$, образующихся в системе In-

Ga-As. Каждому параметру соответствует кнопка с поясняющим названием параметра. Позиционированием курсора «мыши» на кнопке вызывается модальное окно со списком альтернативных значений

численных коэффициентов параметра, позволяющее изменить приоритет, внести исправления или данные из нового источника.

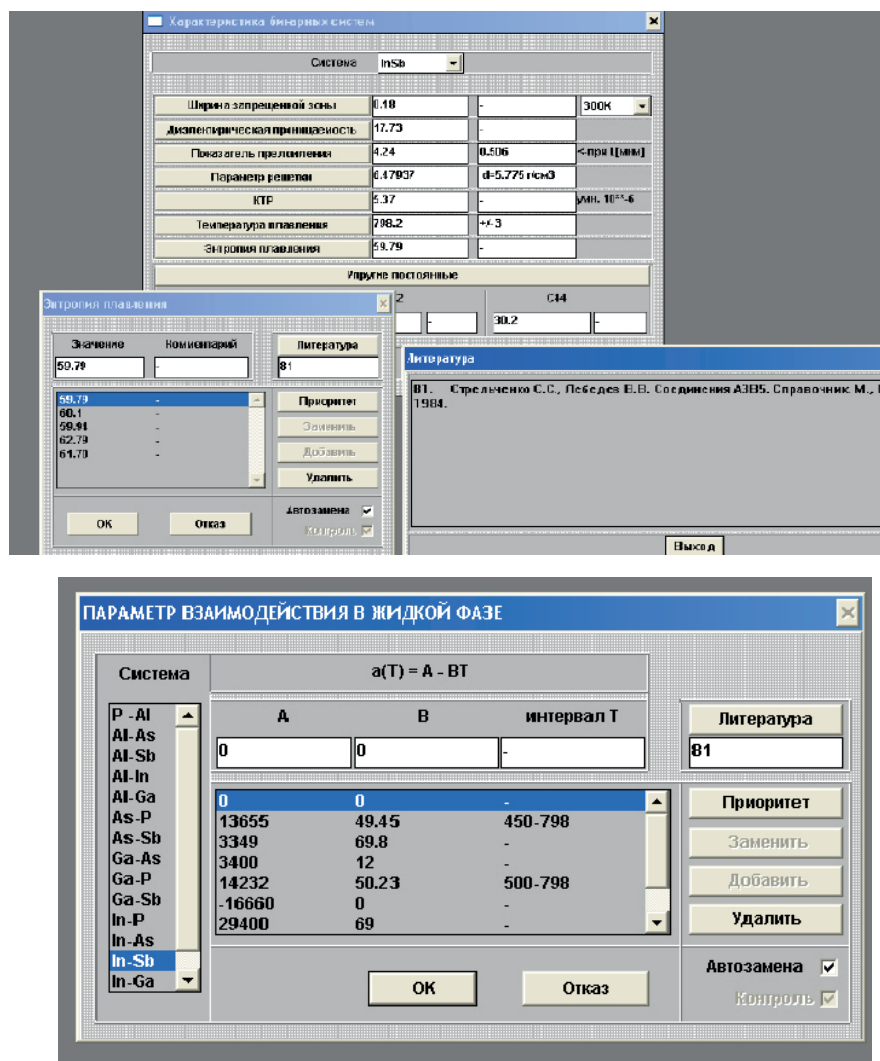


Рис. 1. Пример диалоговых окон для работы с базой данных по 2-х-компонентным системам (а – приоритетные значения физико-химических и термодинамических данных для соединения InSb; данные по энтропии плавления InSb; б – параметры взаимодействия в жидкой фазе, имеющиеся в литературе для системы In – Sb).

В базу данных включены параметры четырех-компонентных твердых растворов, образующихся между соединениями $A^III B^V$ в 15 системах:

1) твердые растворы типа $A_x B_{1-x} C_y D_{1-y}$ со смешением атомов на двух подрешетках структуры сфалерита – в 9 системах (Al-Ga-P-As, Al-Ga-As-Sb, Al-Ga-P-Sb, Al-In-P-As, Al-In-As-Sb, Al-In-P-Sb, Ga-In-P-As, Ga-In-As-Sb, Ga-In-P-Sb);

2) твердые растворы типа $A_x B_y C_{1-x-y} D$ со смешением атомов на катионной подрешетке структуры сфалерита – в 6 системах (Al-P-As-Sb, Ga-P-As-Sb, In-P-As-Sb, Al-Ga-In-P, Al-Ga-In-As и Al-Ga-In-Sb), для которых заложены следующие параметры:

✓ ширина запрещенной зоны твердого раствора, которая для конкретного твердого раствора рассчитывается по квадратичному уравнению $E_g = A + B \cdot x + C \cdot x^2 + D \cdot y + G \cdot y^2 + K \cdot x \cdot y + M \cdot x \cdot y^2 + N \cdot x^2 \cdot y$, коэффициенты которого A, B, C, D, G, K, M, N представлены в окне;

✓ параметр кристаллической решетки твердого раствора, который для конкретного твердого раствора рассчитывается по уравнению $a = A + B \cdot x + C \cdot y + D \cdot x \cdot y$, коэффициенты которого A, B, C, D представлены в окне;

✓ показатель оптического преломления твердого раствора $n = f(x, y)$;

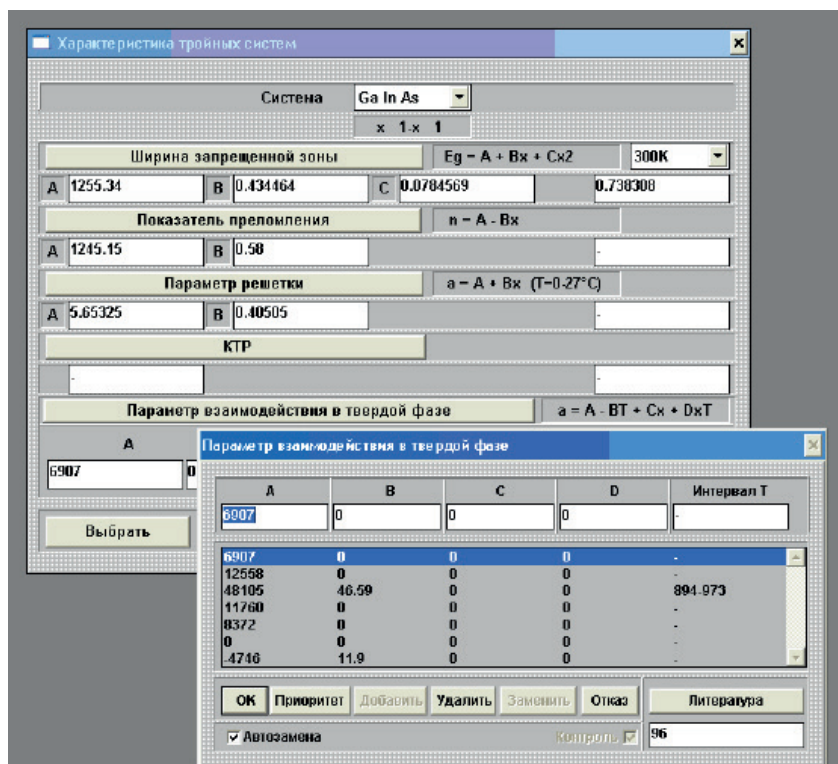


Рис. 2. Пример диалогового окна для работы с базой данных по трехкомпонентным системам (окно с приоритетными значениями параметров твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$).

✓ коэффициент термического расширения твердого раствора $\alpha = f(x, y)$;

✓ коэффициенты диффузии компонентов в жидкой фазе D_i .

Таким образом, непосредственная работа с базой данных предусматривает, помимо стандартных операций просмотра и редактирования в информационном режиме, возможность интерактивной модификации данных в процессе выполнения расчетов и установку приоритетных значений по наиболее достоверным источникам для последующего использования их в расчетных задачах.

Перечень решаемых с помощью ИРС задач

Структура входных и выходных форм диалогового интерфейса позволяет пользователю на основе предлагаемого меню осуществлять выбор решаемых задач. Разработанные программные средства выполнены на основе многодокументного интерфейса в виде диалоговых и графических окон, удобных для проигрывания модельных ситуаций и быстрого просмотра информационного материала, необходимого для решения прикладных технологических задач. Каждой задаче соответствует управляющее окно с обязательным элементом спускающегося меню «Система». При выборе конкретной многокомпонентной системы производится автоматическая разбивка ее на составляющие и извлечение из различных разде-

лов базы данных значений параметров, необходимых для компьютерного моделирования.

I. Расчеты гетерогенных равновесий в точке

1. Расчет равновесной температуры (T) и сосуществующего состава (x) твердых растворов типа $A_xB_{1-x}C$ или AB_yC_{1-y} ($B_xC_{1-x}A$) по заданному составу жидкой фазы.

При повторных расчетах для других составов жидкой фазы либо при измененных параметрах модели, а также расчетах иных систем оконные формы накапливаются на экране дисплея, что позволяет оперативно осуществлять сравнение и анализ получаемых результатов.

2. Расчет равновесных температуры (T) и состава (x, y) твердых растворов типа $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ или $A_xB_yC_{1-x-y}D$ по заданному составу жидкой фазы.

3. Расчет равновесного состава жидкой фазы при заданных температуре и составе твердой фазы в трех- и четырехкомпонентных системах.

II. Построение T-X-сечений фазовых диаграмм состояния

1. Построение квазибинарных сечений трехкомпонентных диаграмм состояния.

На рис. 3, 4 показана оконная форма, реализующая данную функцию. Расчет положения кривых ликвидуса и солидуса сделан в предположении, что

жидкая и твердая фазы представляют собой строго регулярные растворы. В условиях термодинамического равновесия составы жидкой и твердой фаз в полупроводниковых системах могут быть с достаточной степенью приближения рассчитаны на осно-

ве регулярной модели растворов (модели Гуггенгейма в приближении Виланда [1, 2]*).

В случае трехкомпонентных систем с образующимися в них твердыми растворами типа $A_xB_{1-x}C$ имеем [3]:

$$\begin{aligned} RT \cdot \ln x + \alpha_{AC-BC}(1-x)^2 &= \Delta S_{AC}^F \cdot (T_{AC}^F - T) + RT \cdot \ln(4x_Ax_C) - 0,5 \cdot \alpha_{A-C} + RT \cdot \ln(\gamma_A \cdot \gamma_C); \\ RT \cdot \ln(1-x) + \alpha_{AC-BC}x^2 &= \Delta S_{BC}^F \cdot (T_{BC}^F - T) + RT \cdot \ln(4x_Bx_C) - 0,5 \cdot \alpha_{B-C} + RT \cdot \ln(\gamma_B \cdot \gamma_C), \end{aligned} \quad (3)$$

где

$$\begin{aligned} RT \ln \lambda_A &= \alpha_{AB} \cdot x_B^2 + \alpha_{AC} \cdot x_C^2 + (\alpha_{AB} + \alpha_{AC} - \alpha_{B-C}) \cdot x_Bx_C, \\ RT \ln \lambda_B &= \alpha_{AB} \cdot x_A^2 + \alpha_{BC} \cdot x_C^2 + (\alpha_{AB} + \alpha_{BC} - \alpha_{A-C}) \cdot x_Ax_C, \\ RT \ln \lambda_C &= \alpha_{AC} \cdot x_A^2 + \alpha_{BC} \cdot x_B^2 + (\alpha_{AC} + \alpha_{BC} - \alpha_{A-B}) \cdot x_Ax_B, \end{aligned}$$

а связь атомных долей компонентов в твердой фазе со стехиометрическими коэффициентами выражается соотношениями: $x_A = 0,5 \cdot x$; $x_B = 0,5 \cdot (1-x)$; $x_C = 0,5$.

Аналогичные уравнения для четырехкомпонентных систем с образующимися в них твердыми растворами типа $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ имеют вид [4]:

$$\begin{aligned} RT \cdot \ln xy + \alpha_{ACD-BCD}(1-x)^2 + \alpha_{CAB-DAB}(1-y)^2 - \alpha_C(1-x) \cdot (1-y) &= \Delta S_{AC}^F(T_{AC}^F - T) + RT \cdot \ln 4x_Ax_C - 0,5 \cdot \alpha_{A-C} + RT \ln \gamma_A\gamma_C, \\ RT \cdot \ln x \cdot (1-y) + \alpha_{ACD-BCD}(1-x)^2 + \alpha_{CAB-DAB}y^2 + \alpha_C(1-x) \cdot y &= \Delta S_{AD}^F(T_{AD}^F - T) + RT \cdot \ln 4x_Ax_D - 0,5 \cdot \alpha_{A-D} + RT \ln \gamma_A\gamma_D, \\ RT \cdot \ln(1-x) \cdot y + \alpha_{ACD-BCD}x^2 + \alpha_{CAB-DAB}(1-y)^2 + \alpha_Cx \cdot (1-y) &= \Delta S_{BC}^F(T_{BC}^F - T) + RT \cdot \ln 4x_Bx_C - 0,5 \cdot \alpha_{B-C} + RT \ln \gamma_B\gamma_C, \end{aligned} \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned} \alpha_C &= \Delta S_{AD}^F(T_{AD}^F - T) + \Delta S_{BC}^F(T_{BC}^F - T) - \Delta S_{AC}^F(T_{AC}^F - T) - \Delta S_{BD}^F(T_{BD}^F - T) - 0,5 \cdot (\alpha_{A-C} + \alpha_{B-D} - \alpha_{A-D} - \alpha_{B-C}); \\ \alpha_{ACD-BCD} &= y \cdot \alpha_{AC-BC} + (1-y) \cdot \alpha_{AD-BD}, \alpha_{CAB-DAB} = x \cdot \alpha_{AC-AD} + (1-x) \cdot \alpha_{BC-BD}; \end{aligned}$$

$$RT \cdot \ln \gamma_i = \sum_{j=1, j \neq i}^4 \alpha_{i-j} \cdot x_j^2 + \sum_{k=1, k \neq i}^4 \sum_{j=k+1}^4 (\alpha_{i-k} + \alpha_{i-j} - \alpha_{k-j}); \quad i, j, k=1 \leftrightarrow A, 2 \leftrightarrow B, 3 \leftrightarrow C, 4 \leftrightarrow D,$$

а $x_A = 0,5 \cdot x$; $x_B = 0,5 \cdot (1-x)$; $x_C = 0,5 \cdot y$ и $x_D = 0,5 \cdot (1-y)$.

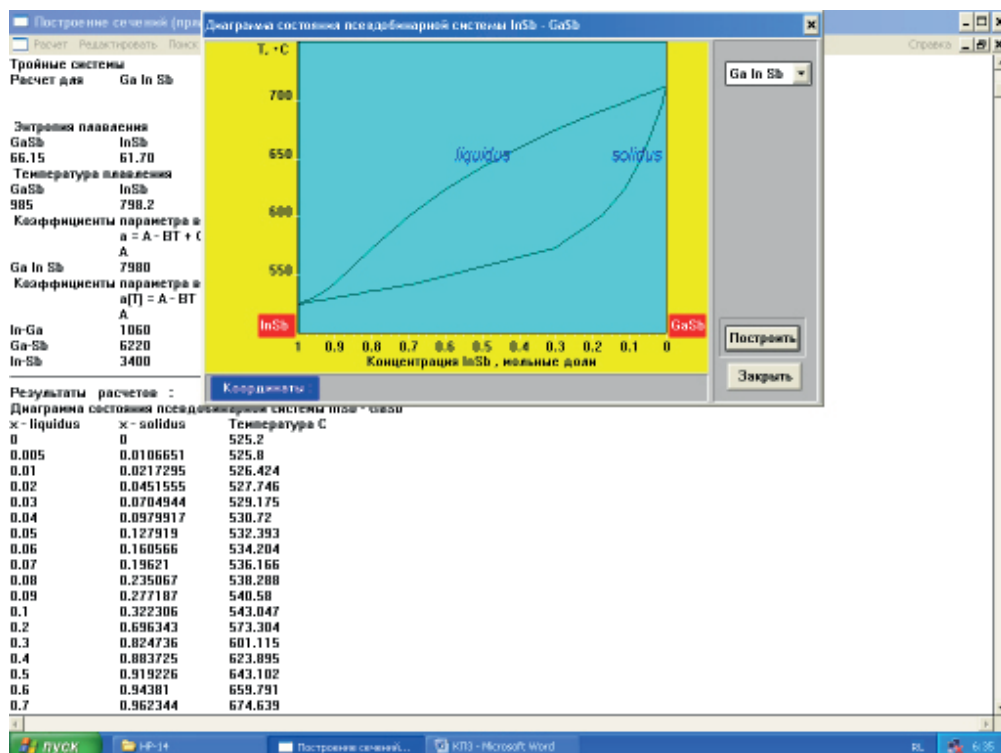


Рис. 3. Пример расчета квазибинарного разреза системы Ga-In-Sb.

* Указанные публикации являются классическими.

Координаты графика в цифровом виде выводятся на экран позиционированием курсора «мыши» на выбранной точке. Предусмотрен вывод используе-

мых параметров модели и результатов счета также в табличной форме.

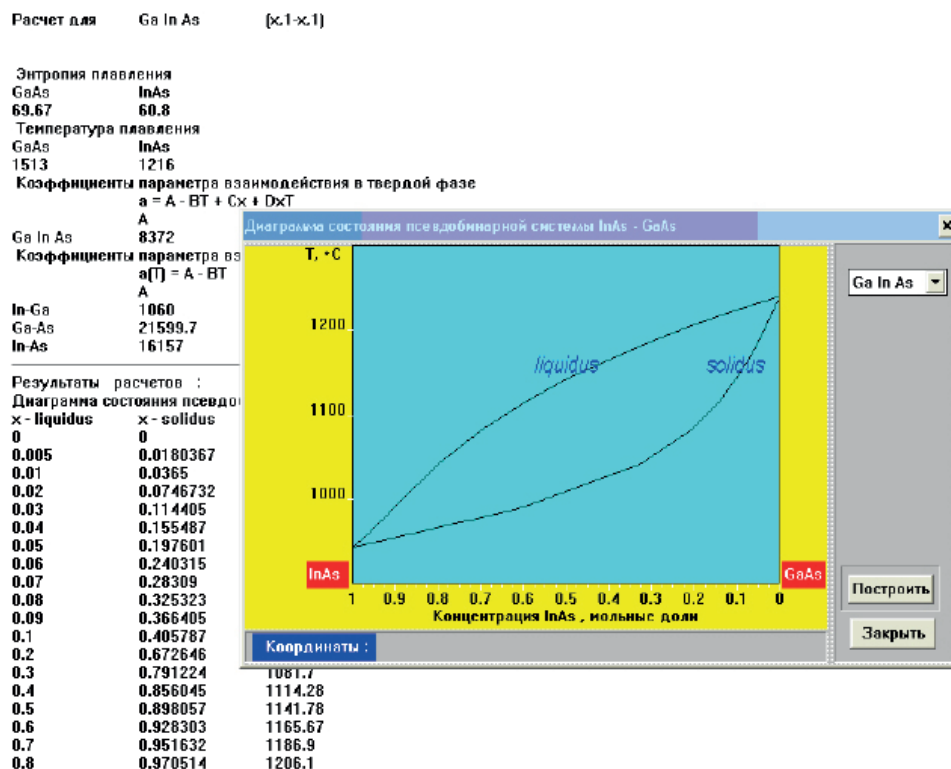


Рис. 4. Пример расчета квазибинарного разреза системы Ga-In-As.

Выбрав из базы данных соответствующие параметры взаимодействия и приняв их в качестве приоритетных в используемой модели, можно рассчитать и построить кривые ликвидуса и солидуса для политемпературного квазибинарного сечения системы и по промежуточным моделям, например, представив жидкую фазу как квазирегулярный раствор, а твердую фазу – как идеальный раствор.

2. Построение изотерм ликвидуса и солидуса в трехкомпонентных системах.

3. Построение сечений изотерм солидуса в четырехкомпонентных системах.

III. Расчет границ областей устойчивости четырехкомпонентных твердых растворов

1. Построение сечений спинодалей для твердых растворов типа $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$.

2. Построение сечений бинодалей и расчет изопериодных составов (относительно автоматически отбираемых подложек) для твердых растворов типа $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$. Например, применительно к системе Ga-In-As-Sb, в которой образуются твердые растворы состава $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ на графике приводятся бинодальные и спинодальные кривые при конкретной температуре: расчетная бинодаль сравнивается с соответствующей спинодалью; показаны также ко-

ноты, соединяющие полученные расчетом точки равновесных составов. Линии изопериодных составов представлены для подложек соединений, входящих в состав четырехкомпонентного твердого раствора, т.е. GaAs, InSb и InAs, а также для GaSb (для наиболее распространенных подложек, помимо изопериодных составов, показываются расчетные составы, близкие к изопериодным, т.е. $\Delta a/a = \pm 0.1\%$). Координаты интересующих пользователя точек могут выводиться на дисплей активацией курсора «мыши» на соответствующей точке.

IV. Расчет кинетики жидкофазной эпитаксии

Построение зависимости толщины эпитаксиального слоя от времени роста.

V. Решение задач, связанных с неравновесными явлениями при гетероэпитаксии

1. Проверка растворимости двухкомпонентных подложек в насыщенных четырехкомпонентных жидких растворах при формировании гетероструктур типа $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}/AC(BD)$ и $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}/AC(BD)$.

2. Расчет величины исходного переохлаждения раствора, предотвращающего растворение подложек (для четырехкомпонентных систем).

3. Расчет состава жидкой фазы, обеспечивающего выбранный состав эпитаксиального слоя $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ ($A_xB_yC_{1-x-y}D$) при заданных температуре эпитаксии и величине исходного переохлаждения раствора.

4. Расчет зависимости состава эпитаксиального слоя $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ ($A_xB_yC_{1-x-y}D$) от величины исходного переохлаждения раствора при изотермической эпитаксии.

5. Расчет влияния упругих напряжений при формировании неизопериодных структур на смещение гетерогенных равновесий в системе.

6. Расчет критической толщины слоя при гетероэпитаксии, т.е. толщины эпитаксиального слоя, не приводящей к образованию дислокаций несоответствия.

Заключение

Разработана ИРС, позволяющая обеспечивать компьютерное моделирование процессов технологии полупроводниковых материалов и структур на основе соединений типа $A^{III}B^V$. База данных информационно-расчетной системы охватывает 9 соединений $A^{III}B^V$ и образуемые ими твердые растворы в 18 трехкомпонентных и 15 четырехкомпонентных системах. ИРС позволяет решать задачи, связанные с расчетом гетерогенных равновесий в трех- и четы-

рехкомпонентных системах, устойчивостью образующихся твердых растворов к распаду, кинетикой эпитаксиального роста гетероструктур, включающих твердые растворы на основе соединений типа $A^{III}B^V$, и неравновесными явлениями, сопровождающими гетероэпитаксию. ИРС может быть использована в исследовательской и в учебной практике.

Список литературы / References:

1. Guggenheim E.A. Mixtures. London: Oxford, 1952. 651 p.
2. Vialand L. J. // Acta Metallurgica, 1963. V. 11. № 2. P. 137–142.
3. Акчури́н Р.Х., Берли́нер Л.Б. Компьютерное моделирование процессов полупроводниковой технологии. I. Моделирование процесса жидкофазной эпитаксии: учебно-метод. пособие. М.: ИПЦ МИТХТ, 1998. 58 с.
4. Akchurin R.Kh., Berliner L.B. Komp'yuternoe modelirovanie processov poluprovodnikovoj tekhnologii. I. Modelirovanie processa zhidkofaznoj ehpitaksii: uchebno-metod. posobie. (Computer modeling of processes of semiconductor technology. I. Modeling of liquid-phase epitaxy process: textbook) M.: IPC MITHT, 1998. 58 p.
4. Jordan A. S., Ilegems M. // J. Phys. Chem. Solids. 1975. V. 36. № 2. P. 329–342.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА БИНАРНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА *p*-БЕНЗОХИНОНОМ В РАСТВОРАХ КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II)

Д.С. Захарова¹, ассистент, А.Н. Семеняко¹, студент, О.А. Черткова¹, студент, А.В. Фролкова¹, доцент, Е.А. Кацман², профессор, Л.Г. Брук², заведующий кафедрой, О.Н. Темкин^{1,*}, профессор

¹ Кафедра химии и технологии основного органического синтеза

² Кафедра общей химической технологии

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

* Автор для переписки, e-mail: olegtemkin@mail.ru

В ходе изучения кинетики окисления циклогексена *p*-бензохиноном до циклогексанона в водно-органических растворах катионных комплексов палладия(II) показано, что начальная скорость реакции R_0 сложным образом зависит от мольной доли воды для трех изученных растворителей: ацетонитрил (АН), диметилформамид и диметилсульфоксид. На примере системы ацетонитрил–вода проведено моделирование фазовых равновесий в исследуемой системе, позволившее выявить наличие областей двух- и трехфазного расслаивания, а также трехкомпонентного гетероазеотропа. Методом УФ-спектроскопии установлено, что изменение мольной доли воды в бинарном растворителе существенно меняет состояние исходных катионных комплексов $[\text{Pd}(\text{АН})_x(\text{H}_2\text{O})_{4-x}]^{2+}$. Для математического описания эффектов влияния среды на величину R_0 предложены три модели, учитывающие такие факторы, как: а) физико-химические свойства бинарного растворителя, б) состав возможных ассоциатов ацетонитрил–вода, в) состав исходных комплексов Pd(II). Адекватное описание бимодальной зависимости получено в рамках модели, рассматривающей изменение состава комплексов $[\text{Pd}(\text{АН})_x(\text{H}_2\text{O})_{4-x}]^{2+}$ с одновременным присутствием ассоциата состава $(\text{АН})_2(\text{H}_2\text{O})$.

Ключевые слова: окисление циклогексена, циклогексанон, комплексы палладия, ацетонитрил, фазовое равновесие.

THE INFLUENCE OF COMPOSITION OF BINARY SOLVENT $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ ON THE KINETICS OF OXIDATION OF CYCLOHEXENE BY *p*-BENZOQUINONES IN SOLUTIONS OF CATIONIC PALLADIUM(II) COMPLEXES

D.S. Zakharova, A.N. Semenyako, O.A. Chertkova, A.V. Frolova, E.A. Katsman, L.G. Bruk, O.N. Temkin*

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies,
Moscow, 119571 Russia

* Corresponding author e-mail: olegtemkin@mail.ru

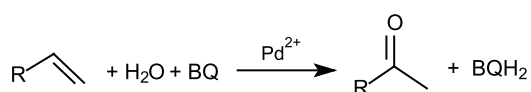
During the study of cyclohexene oxidation by *p*-benzoquinones into cyclohexanone in water-organic solutions of cationic complexes of palladium(II) it was demonstrated that the initial reaction rate R_0 depends complicatedly on water molar fraction for three studied solvents: acetonitrile (AN), dimethylformamide, and dimethylsulfoxide. In order to explain the obtained bimodal dependence for the example of AN-water system, modeling of phase equilibrium in the studied system was performed. The existence of two- and three-phase immiscibility areas as well as a three-component heteroazeotrope was found. By UV spectroscopy it was stated that varying of water molar fraction in the binary solvent substantially changes the state of starting cationic complexes $[\text{Pd}(\text{АН})_x(\text{H}_2\text{O})_{4-x}]^{2+}$. For mathematical description of medium effect on R_0 value three models were proposed taking into

account different factors, such as: a) physico-chemical properties of binary solvent; b) composition of possible associates AN-water; c) composition of starting $[\text{Pd}(\text{AH})_x(\text{H}_2\text{O})_{4-x}]^{2+}$ complexes. The adequate description of bimodal dependency was obtained in the model considering the changes of $[\text{Pd}(\text{AH})_x(\text{H}_2\text{O})_{4-x}]^{2+}$ complexes composition with simultaneous presence of an associate of $(\text{AH})_2(\text{H}_2\text{O})$ composition.

Keywords: cyclohexene oxidation, cyclohexanone, palladium complexes, acetonitrile, phase equilibrium.

Введение

Процессы окисления олефинов до кетонов и альдегидов в растворах хлоридных комплексов Pd(II) занимают важное место в синтетической и промышленной химии [1–4]. В случае высших α -олефинов и циклических олефинов эффективным оказался процесс их окисления *n*-бензохиноном (BQ) в бинарных водно-органических растворах катионных комплексов Pd(II) [5–7], описываемый следующей схемой:



Изучение кинетики окисления циклогексена (ЦГ) до циклогексанона (ЦГОН) в системе $\text{Pd}(\text{OAc})_2-\text{HClO}_4-\text{BQ}-\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ [8, 9] показало, что кинетические закономерности процесса в растворах катионных комплексов Pd(II) существенно отличаются от кинетических моделей, полученных в водных растворах хлоридных комплексов [1, 2, 4]. Состав бинарного растворителя ацетонитрил (АН) – вода в работах [5–8] близок к составу азеотропа АН– H_2O . Варьирование состава растворителя свидетельствует о том [9], что он весьма сложным образом влияет на начальную скорость окисления. Это может быть связано с изменением физико-химических свойств системы при варьировании состава, сложностью механизма реакции окисления с возможным участием нескольких форм активных центров на различных стадиях процесса [8, 10], а также изменением состава координационной сферы катионных комплексов Pd(II) при варьировании соотношения АН/ H_2O .

Целью настоящей работы явилось получение информации о фазовых равновесиях в системе растворитель – реагент – продукт и проведение анализа вероятных моделей влияния состава среды на кинетику процесса окисления циклогексена до циклогексанона.

Моделирование фазовых равновесий в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{АН}-\text{ЦГ}-\text{ЦГОН}$

Для выбора составов, обеспечивающих изучение процесса в гомогенной области, условий образования и числа жидких фаз, проведено моделиро-

вание фазовых равновесий жидкость–жидкость и жидкость–пар в четырехкомпонентной системе с использованием модели локальных составов NRTL и программного комплекса AspenTech®. Выбор данной модели NRTL обусловлен наличием в системе компонентов с ограниченной взаимной растворимостью. Оценку параметров бинарного взаимодействия для составляющих ацетонитрил–циклогексанон, ацетонитрил–циклогексен, а также циклогексен–циклогексанон ввиду отсутствия экспериментальных данных по указанным системам проводили с использованием псевдоэкспериментальных данных о фазовом равновесии, полученных на основе модели UNIFAC. В табл. 1 и 2 представлено сравнение расчетных и экспериментальных азеотропных характеристик, а также данные о растворимости в бинарных составляющих.

Сведений о составах равновесных жидких фаз, отвечающих области трехфазного расслаивания, в литературных источниках не было найдено. На рис. 1 представлена диаграмма фазового равновесия трехкомпонентной системы вода (В) – АН – ЦГ при 760 мм рт. ст. (области расслаивания при 20°C), на которой сепаратрисы выделены жирными линиями, а ноды жидкость–жидкость и бинодали – тонкими.

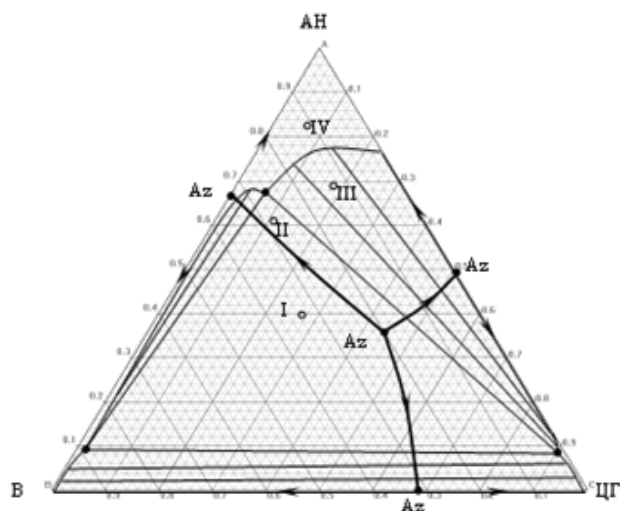


Рис. 1. Диаграмма фазового равновесия тройной системы В–АН–ЦГ и расположение выбранных точек состава, соответствующих области трехфазного (I и II), двухфазного (III) расслаивания и гомогенной (IV) области.

Таблица 1. Температуры кипения чистых компонентов и характеристики азеотропов в системе В (1) – АН (2) – ЦГ (3) – ЦГОН (4)

Компонент, азеотроп	Экспериментальные данные [11]		Расчетные данные по модели NRTL		Примечание
	x_i , мол. доли	$t_{\text{кип}}$, °C	x_i , мол. доли	$t_{\text{кип}}$, °C	
1	$x_1 = 1$	100.00	$x_1 = 1$	100.02	—
2	$x_2 = 1$	81.60	$x_2 = 1$	81.48	—
3	$x_3 = 1$	82.14	$x_3 = 1$	82.88	—
4	$x_4 = 1$	155.40	$x_4 = 1$	155.42	—
12	$x_1 = 0.319$	76.20	$x_1 = 0.329$	75.33	Гетерогенный
13	$x_1 = 0.309$	70.80	$x_1 = 0.319$	70.78	Гетерогенный $\varphi=2$
14	$x_1 = 0.868$	95.0 – 96.3	$x_1 = 0.851$	95.64	Гетерогенный $\varphi=2$
23	—	—	$x_2 = 0.495$	65.01	Гетерогенный $\varphi=2$
123	—	—	$x_1 = 0.198$ $x_2 = 0.359$	60.81	Гетерогенный $\varphi=3$

Таблица 2. Границы областей расслаивания в бинарных составляющих системы В (1) – АН (2) – ЦГ (3) – ЦГОН (4) при 20°C

Бинарная составляющая i–j	Экспериментальные данные [12,13]		Расчетные данные по модели NRTL	
	x_i^I , мол. доли	x_i^{II} , мол. доли	x_i^I , мол. доли	x_i^{II} , мол. доли
1–3	$5.0 \cdot 10^{-5}$	0.9981	$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.9998
1–4	0.254	0.982	0.223	0.967
2–3	—	—	0.7529	0.1467

Для экспериментального подтверждения наличия в системе В – АН – ЦГ областей расслаивания было выбрано несколько составов (I – IV) (рис. 1), из которых два – принадлежат области трехфазного (I и II), один – области двухфазного расслаивания (III) и один – гомогенной области (IV). Сравнительный анализ расчетных и экспериментальных данных позволяет сделать вывод об адекватности описания фазового равновесия имеющимся набором параметров NRTL.

Из полученных результатов следует, что широкий интервал варьируемой мольной доли H_2O ($X_{\text{H}_2\text{O}}$) в гомогенной области диаграммы системы В – АН – ЦГ можно реализовать только при небольших концентрациях ЦГ (до $0.16\text{--}0.2$ моль/л, $X_{\text{ЦГ}} \leq 6 \cdot 10^{-3}$) (рис. 1).

Анализ диаграмм фазового равновесия трехкомпонентных составляющих четырехкомпонентной системы и локализация области трехфазного расслаивания внутри концентрационного тетраэдра показал, что при незначительном добавлении циклогексана к исходной трехкомпонентной системе область трехфазного расслаивания исчезает. В то же время при концентрации ЦГОН $\leq 6 \cdot 10^{-3}$ мол. долей (0.15 моль/л) четырехкомпонентная система остается гомогенной и подходящей для кинетических экспериментов.

Влияние состава бинарных водно-органических растворителей на начальные скорости процесса окисления циклогексена

Кинетику расщепления ЦГ в системе $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ –

HClO_4 – BQ – CH_3CN – H_2O изучали в выбранной (см. предыдущий раздел) гомогенной области при 25°C по методике, описанной в работе [8]. Мольную долю воды ($X_{\text{H}_2\text{O}}$) изменяли в интервале $0.017\text{--}0.75$. Начальная скорость реакции соответствует условиям существования исходных комплексов состава $[\text{Pd}(\text{АН})_x(\text{H}_2\text{O})_{4-x}]^{2+}$ и, возможно, комплекса $\text{Pd}(\text{I})$ [8]. В результате получили сложную двухпиковую зависимость, представленную на рис. 2. Зависимость такого типа наблюдали ранее при изучении кинетики реакций замещения лигандов и в случае более простых механизмов [14], чем механизм окисления олефинов. Проведение реакции окисления ЦГ в бинарных системах ДМФ – H_2O и ДМСО – H_2O показало похожую картину влияния $X_{\text{H}_2\text{O}}$ на R_0 (рис. 3).

Для выбора моделей (гипотез), объясняющих наблюдаемую картину, возникла необходимость в получении информации об изменении состояния $\text{Pd}(\text{II})$ в исходной бинарной системе CH_3CN – H_2O (в присутствии HClO_4) при увеличении $X_{\text{H}_2\text{O}}$.

Влияние мольной доли воды на УФ-спектры системы $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ – HClO_4 – CH_3CN – H_2O

Состав комплексов $\text{Pd}(\text{II})$ устанавливали методом УФ-спектроскопии на спектрофотометре Specord M-40. Спектры регистрировали при комнатной температуре в кварцевой кювете толщиной 1 см и обрабатывали при помощи программного пакета SoftSpectra. Диацетат палладия синтезировали, как

описано в [8]. Исследуемые растворы готовили с $[\text{Pd}] = 0.004 \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 0.2 \text{ M}$ и постоянной ионной силой раствора, равной 1 ($[\text{HClO}_4] + [\text{LiClO}_4] = 1 \text{ M}$). Использовали ацетонитрил фирмы LABSCAN марки HPLC(SG) с чистотой 99.9%.

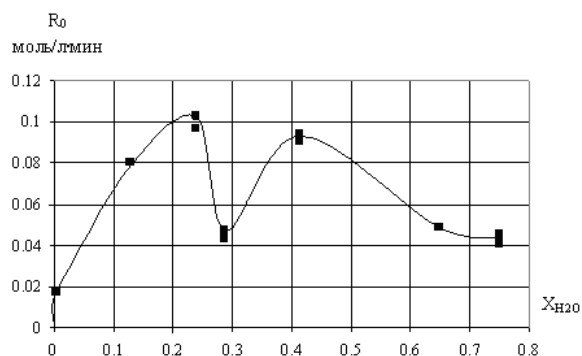


Рис. 2. Зависимость начальной скорости реакции R_0 от $X_{\text{H}_2\text{O}}$ в системе $\text{АН}-\text{H}_2\text{O}$. $[\text{HClO}_4] = 0.2 \text{ M}$, $[\text{Pd}]_0 = 0.004 \text{ M}$, $[\text{BQ}] = 0.2 \text{ M}$.

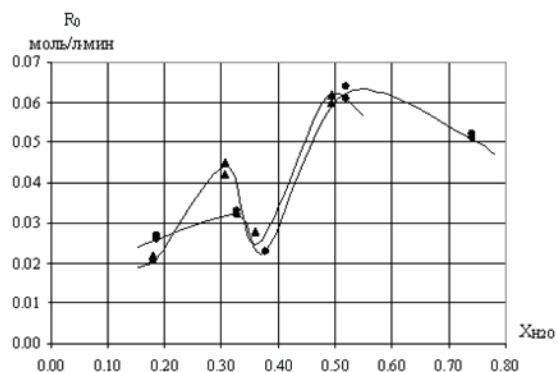


Рис. 3. Зависимость начальной скорости реакции R_0 от $X_{\text{H}_2\text{O}}$ в системах $\text{ДМФ}-\text{H}_2\text{O}$ (●), $\text{ДМСО}-\text{H}_2\text{O}$ (▲). $[\text{HClO}_4] = 0.2 \text{ M}$, $[\text{Pd}]_0 = 0.004 \text{ M}$, $[\text{BQ}] = 0.2 \text{ M}$.

Судя по полученным ранее данным [8], Pd(II) в системе $\text{АН}-\text{H}_2\text{O}$ при $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.288$ присутствует в виде комплексов состава $[\text{Pd}(\text{АН})_x(\text{H}_2\text{O})_{4-x}]^{2+}$. Добавление АН к перхлорату палладия приводит к образованию катионов $[\text{Pd}(\text{АН})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ и $[\text{Pd}(\text{АН})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ [15] и, предположительно, $[\text{Pd}(\text{АН})_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$.

Как видно из полученных нами УФ-спектров (рис. 4), состояние Pd(II) существенным образом зависит от мольной доли воды в системе $\text{АН}-\text{H}_2\text{O}$. По мере увеличения мольной доли воды от $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.017$ до $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.28$ происходит расщепление полосы поглощения при $\lambda = 320 \text{ nm}$ на дублет при $\lambda = 275$ и 320 nm , отвечающий, вероятно, комплексу $[\text{Pd}(\text{АН})_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. С дальнейшим увеличением $X_{\text{H}_2\text{O}}$ наблюдается сохранение максимума при $\lambda = 275 \text{ nm}$ и сдвиг полосы поглощения при 320 nm в длинноволновую область к $\lambda = 335-340 \text{ nm}$. Опираясь на ранее полученные данные [15], можно предположить, что указанный сдвиг

полосы соответствует встраиванию в координационную сферу катиона палладия $[\text{Pd}(\text{АН})_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ еще одной молекулы воды с образованием катионного комплекса состава $[\text{Pd}(\text{АН})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Комплекс состава $[\text{Pd}(\text{АН})_4]^{2+}$ в исследуемом интервале $X_{\text{H}_2\text{O}}$ не наблюдался, хотя комплекс состава $[\text{Pd}(\text{АН})_4](\text{BF}_4)_2$ в безводных средах описан в работах [16, 17].

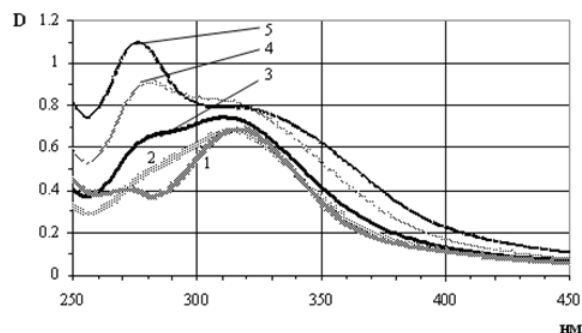


Рис. 4. УФ-спектры $^{[1]}$ Pd(II) в смешанном растворителе $\text{АН}-\text{H}_2\text{O}$: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.017$ (1), $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.13$ (2), $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.16$ (3), $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.24$ (4), $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.34$ (5), $[\text{Pd}] = 0.004 \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 0.2 \text{ M}$.

Дальнейшее увеличение $X_{\text{H}_2\text{O}}$ вплоть до $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.98$ сопровождается дальнейшим сдвигом полосы при $\lambda = 340 \text{ nm}$ до 360 nm (рис. 5), что свидетельствует, по нашему мнению, об образовании комплекса состава $[\text{Pd}(\text{АН})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ [15]. Интенсивную полосу с максимумом поглощения $\lambda = 275 \text{ nm}$ при $X_{\text{H}_2\text{O}} > 0.6$, зависящую от времени выдерживания раствора, интерпретировать пока не удалось.

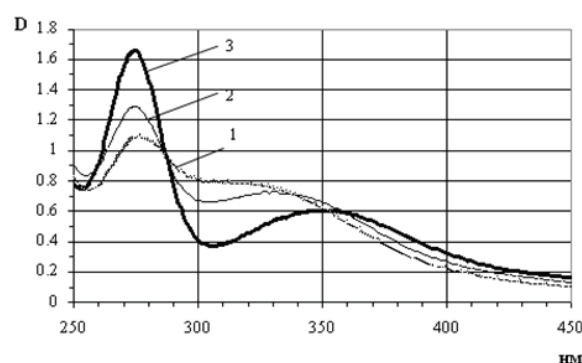


Рис. 5. УФ-спектры $^{[1]}$ Pd(II) в растворителе $\text{АН}-\text{H}_2\text{O}$: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.34$ (1), $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.56$ (2), $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.98$ (3), $[\text{Pd}] = 0.004 \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 0.2 \text{ M}$.

Анализ вероятных моделей влияния состава системы $\text{АН}-\text{H}_2\text{O}$ на кинетику окисления ЦГ

С целью оценки вклада возможных факторов в наблюдаемую скорость реакции – неаддитивных физико-химических свойств бинарного растворителя, таких как сре-

^[1] Спектры регистрировали через 20 мин после приготовления исследуемого раствора (рис. 4 и 5).

ды, состава ассоциатов АН и H_2O и состава исходных комплексов $[\text{Pd}(\text{АН})_x(\text{H}_2\text{O})_{4-x}]^{2+}$ – использовали различные подходы для описания двухпиковой картины $R_0 = \varphi(X_{\text{H}_2\text{O}})$ (рис. 2).

Модель I. Влияние континуальных неаддитивных свойств системы АН– H_2O описывали регрессионным уравнением (1) [18]:

$$R_0 = \text{Const} + aS_A + bS_B + sS_p \quad (1)$$

где R_0 – начальная скорость реакции окисления, S_p – полярность, S_A – кислотность, S_B – основность среды. Значения этих параметров и методы их определения также приведены в работе [18].

Очевидно (рис. 6), что расчеты по модели I качественно отражают ход экспериментальной кривой и наличие двух максимумов, однако расчетная кривая существенно смещена относительно экспериментальных значений. Эти результаты демонстрируют возможную роль полярности и кислотности среды в появлении экстремумов на зависимости, изображенной на рис. 2. Коэффициенты регрессии a , b и s равны -1.54 , -0.10 и 1.05 , соответственно, $\text{Const} = 1.44$.

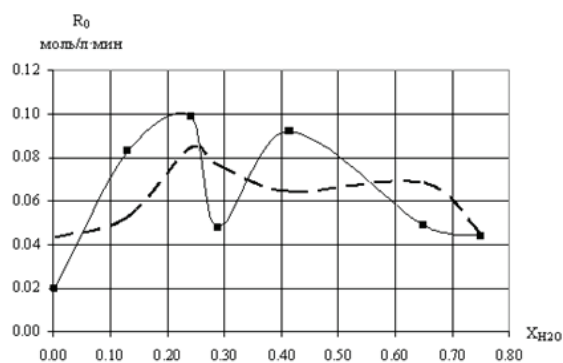


Рис. 6. Зависимость начальной скорости от мольной доли воды: экспериментальные данные (■), расчетные данные по модели I (---).

В то же время, поскольку вышеуказанные свойства среды сами являются функциями ее брутто-состава, целесообразно перейти к моделям, учитывающим взаимодействия АН и H_2O и зависящим от равновесного состояния компонентов в бинарном растворителе.

Модель II учитывает состояние молекул воды и ацетонитрила в системе АН– H_2O в форме свободных молекул и ассоциатов различного состава $(\text{АН})_x(\text{H}_2\text{O})_y$ при постоянных значениях концентраций всех остальных компонентов системы. Целесообразность расчетов по такой модели обусловлена тем, что вода является не только компонентом бинарного растворителя, но и реагентом в изучаемой реакции.

Из литературных данных известно [19–22], что при изменении состава бинарного растворителя АН– H_2O изменяются его физико-химические свойства и

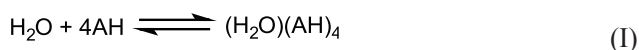
состав кластеров, образующихся в системе. Так, при содержании воды $0.2 < X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.8$ бинарный растворитель характеризуется «микрогетерогенностью» – наличием больших кластеров $(\text{АН})_x$, $(\text{H}_2\text{O})_y$ и $(\text{АН})_x(\text{H}_2\text{O})_y$. При $X_{\text{H}_2\text{O}} > 0.8$ кластеры АН, включая смешанные кластеры $(\text{АН})_x(\text{H}_2\text{O})_y$, распадаются. Не исключено, что нуклеофильность молекулы воды как свободной молекулы или входящей в состав ассоциата может быть различной и она будет возрастать при взаимодействии с АН. Такой кластер, концентрация которого зависит от состава бинарного растворителя, может вносить основной вклад в наблюдаемую скорость процесса окисления. Оценка состава смешанного кластера путем оптимизации описания показала, что лучшие результаты получаются с кластером $(\text{АН})_4(\text{H}_2\text{O})$ в рамках ниже приведенных уравнений (2–4) и реакции (I) в условиях, когда его концентрация составляет менее 20% от $[\text{H}_2\text{O}]_\Sigma$:

$$R_0 = k[(\text{H}_2\text{O})(\text{АН})_4] = kK_1[\text{H}_2\text{O}][\text{АН}]^4, \quad (2)$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_\Sigma = [\text{H}_2\text{O}] + K_1[\text{H}_2\text{O}][\text{АН}]^4, \quad (3)$$

$$[\text{АН}]_\Sigma = [\text{АН}] + 4K_1[\text{H}_2\text{O}][\text{АН}]^4, \quad (4)$$

где K_1 – константа равновесия реакции (I):



Данная модель по-прежнему качественная и формально неадекватна (рис. 7), поскольку дает только мономодальное описание процесса, однако она показывает, что образование смешанных кластеров при варьировании состава растворителя оказывает заметное влияние на начальную скорость реакции окисления.

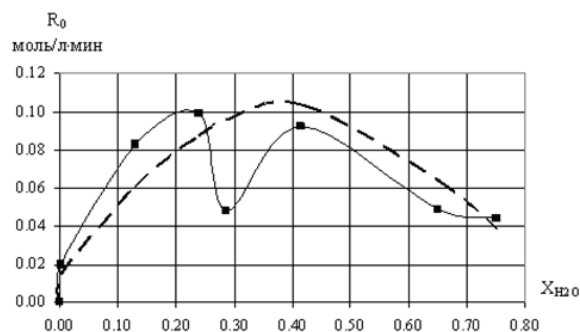
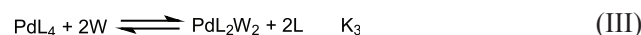


Рис. 7. Зависимость начальной скорости от мольной доли воды: экспериментальные данные (■), расчетные данные по модели II (---).

Модель III. Как указывалось выше, при изменении $X_{\text{H}_2\text{O}}$ наблюдается изменение координацион-

ной сферы Pd(II) в исходном катионном комплексе. Логично предположить, что разные по составу катионные комплексы будут проявлять различную каталитическую активность. Поэтому была предпринята попытка проанализировать влияние составов исходного катионного комплекса на начальные скорости реакции окисления ЦГ.

Рассматривали четыре равновесные реакции образования комплексов Pd(II) с компонентами бинарного растворителя ($W-\text{H}_2\text{O}$, $L-\text{АН}$):



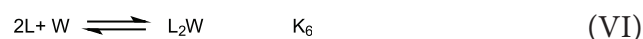
Записав скорость реакции окисления уравнением (5) при постоянных концентрациях ЦГ, n -бензохинона и H^+ в виде

$$R_0 = \sum R_{0L} = \sum k_L [\text{PdL}_x W_{4-x}], \quad (5)$$

где $x = 4, 3, 2, 1, 0$, и используя материальный баланс по $[\text{Pd}]_\Sigma$

$$[\text{Pd}]_\Sigma = [\text{PdL}_4] \left(1 + \sum_{L=0}^{L=3} K_L \left(\frac{[W]}{[L]} \right)^{4-L} \right), \quad (6)$$

мы установили, что полученная модель также не обеспечивает адекватного описания экспериментальных данных. По-видимому, связывание молекул воды и ацетонитрила в ассоциаты приводит к изменению свободных равновесных концентраций W и L и к смещению вышеуказанных равновесий. В качестве представительного ассоциата бинарной системы был выбран ассоциат L_2W , образующийся по реакции (VI) и близкий по составу к точке минимума на рис. 2.



$$[L]_\Sigma = [L] + 2K_6[L]^2[W], \quad (7)$$

$$[W]_\Sigma = [W] + K_6[L]^2[W], \quad (8)$$

Модель III с учетом стадии (VI) и материальных балансов по $[L]_\Sigma$ и $[W]_\Sigma$ (7, 8) адекватно описывает двухпиковую картину (рис. 8) с константами равновесия $K_2 = 885$, $K_3 = 2 \cdot 10^4$, $K_4 = 1.23 \cdot 10^3$, $K_5 = 1.67 \cdot 10^3$ и $K_6 = 1.86$ и парциальными константами скорости k_L для этих комплексов при $x = 4, 3, 2, 1, 0 - 4.93, 36.3,$

3.67, 177 и 9.30, соответственно. Отметим, что к тому же результату приводит использование других составов ассоциатов, но только с отношением $L/W = 2$, например, L_4W_2 .

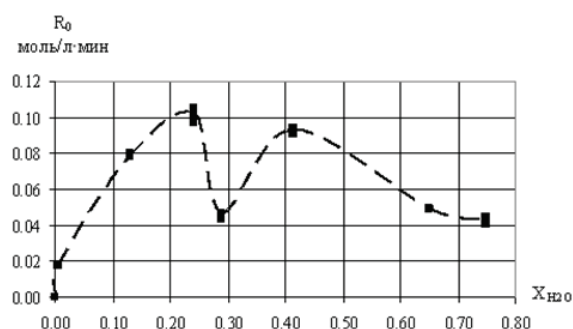


Рис. 8. Зависимость начальной скорости от мольной доли воды: экспериментальные данные (■), расчетные данные по модели III (—).

Набор констант – не единственный, вероятно, из-за большого числа параметров (всего 10) при семи значениях $X_{\text{H}_2\text{O}}$. Исключение равновесия (II), т.е. исключение комплекса PdL_4 , $x = 4$, ухудшает адекватность описания, несмотря на то, что существование комплекса PdL_4 в интервале $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.01-0.3$ не подтверждено методом электронной спектроскопии. Максимумы скорости каталитической реакции (рис. 8, левый и правый) в согласии со значениями k_L действительно возникают вблизи максимальных содержаний в растворе комплексов PdL_3W_1 и PdL_1W_3 , соответственно.

Следует отметить, что, несмотря на адекватность описания зависимости начальной скорости реакции окисления от состава бинарного растворителя в рамках модели III, эта модель является весьма упрощенной. Она не учитывает замещение лигандов при образовании π -комплексов с ЦГ, влияние $X_{\text{H}_2\text{O}}$ на изменение свойств H^+ (от концентрации которого растет скорость реакции), связанного с H_2O или АН, а также взаимодействие интермедиатов и реагентов (модель I).

Для учета дополнительных эффектов и элементарных стадий и проверки адекватности модифицированной модели (модель IV) необходимы дополнительные экспериментальные данные по R_0 с различными концентрациями ЦГ и H^+ .

Выводы

1. Проведено математическое моделирование фазовых равновесий в трех- и четырехкомпонентных системах, включающих бинарный растворитель АН– H_2O , циклогексен и циклогексанон. Расчетными и натурными экспериментами установлено образова-

ние трехфазной системы $\text{АН-H}_2\text{O-ЦГ}$.

2. Выбрана гомогенная область для проведения кинетических исследований влияния состава бинарного растворителя на скорость реакции окисления циклогексена.

3. Методом УФ-спектроскопии исследовано состояние Pd(II) в системе $\text{АН-H}_2\text{O}$.

4. Проанализированы три модели для описания эффектов влияния среды на скорость реакции окисления циклогексена.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 10-03-00326, 13-03-00450).

Список литературы:

1. Моисеев И.И. π -Комплексы в жидкофазном окислении олефинов. М.: Наука, 1970. 242 с.
2. Henry P.M. Palladium Catalyzed Oxidation of Hydrocarbons. Dordrecht: Reidel, 1980. 455 p.
3. Jira R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 9034–9037.
4. Keith J.A., Henry P.M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 9038–9049.
5. Tsuji J., Minato M. // Tetrahedron Lett. 1987. V. 28. P. 3683–3686.
6. Bäckvall J.-E., Hopkins R.B. // Tetrahedron Lett. 1988. V. 29. P. 2885–2888.
7. Miller D.G. // J. Org. Chem. 1990. V. 55. P. 2924–2927.
8. Темкин О.Н., Брук Л.Г., Захарова Д.С., Одинцов К.Ю., Петров И.В., Истомина О.Ю., Кацман Е.А. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. С. 715–727.
9. Захарова Д.С., Семеняко А.Н., Черткова О.А., Челкин А.А., Кацман Е.А., Брук Л.Г., Темкин О.Н. // Сб. тезисов докладов XIV Международн. научно-техн. конф. «Наукоемкие химические технологии–2012». Тула, 2012. С. 48.
10. Захарова Д.С., Черткова О.А., Челкин А.А., Брук Л.Г., Темкин О.Н. // Изв. РАН. Сер. Хим. 2013. № 3. С. 843–853.
11. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси. Л.: Химия, 1971, 848 с.
12. McBain J.W., Lissant K.J. // J. Phys. Colloid Chem. 1951. V. 65. P. 655–662.
13. Stephenson R.M.J. // Chem. Eng. Data. 1992. V. 37. P. 80–95.
14. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 256 с.
15. Hellquist B., Elding L.I. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 3620–3623.
16. Schramm R.F., Wayland B.B. // Chem. Commun. 1968. P. 898–899.
17. Murahashi M., Nagai T., Okuno T., Matsutani T., Kurosawa H. // J. Chem. Comm. 2000. P. 1689–1690.

18. Catalán J., Díaz C, García-Blanco F. // Org. Biomol. Chem. 2003. V. 1. P. 575–580.

19. Wakisaka A., Abdoul-Carime H., Yamamoto Y., Kiyozumi Y. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. V. 94. P. 369–374.

20. Takamuku T., Tabata M., Yamaguchi A. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 8880–8888.

21. Bertie J.E., Lan Z. // J. Phys. Chem. 1997. V. 101. P. 4111–4119.

22. Shin D.N., Wijnen Jan W., Engberts Jan B.F.N., Wakisaka A. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 6759–6762.

References:

1. Moiseev I.I. π -Komplekсы v zhidkofaznom okislenii olefinov [π -Complexes in liquid phase oxidation of olefines]. Moscow: Nauka. 1970. 242 p.
2. Henry P.M., Palladium Catalyzed Oxidation of Hydrocarbons. Dordrecht: Reidel, 1980. 455 p.
3. Jira R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 9034 – 9037.
4. Keith J.A., Henry P.M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 9038–9049.
5. Tsuji J., Minato M. // Tetrahedron Lett. 1987. V. 28. P. 3683–3686.
6. Bäckvall J.-E., Hopkins R.B. // Tetrahedron Lett. 1988. V. 29. P. 2885–2888.
7. Miller D.G. Improved // J. Org. Chem. 1990. V. 55. P. 2924–2927.
8. Temkin O.N., Bruk L.G., Zakharova D.S., Odintsov K.Yu., Katsman E.A., Petrov I.V., Istomina O.Yu. // Kinetics & Catalysis. 2010. V. 51. № 5. P. 691–703.
9. Zakharova D.S., Semenyako A.N., Chertkova O.A., Chelkin A.A., Katsman E.A., Bruk L.G., Temkin O.N. // Books of abstracts XIV Int. scientific conference «High-tech in chemical engineering 2012»] Tula. 2012. P. 48.
10. Zakharova D.S., Chertkova O.A., Chelkin A.A., Bruk L.G., Temkin., O.N. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2013. V. 62. № 3. P. 844–846.
11. Ogorodnikov S.K., Lesteva T.M., Kogan V.B. Azeotropnie smesi. Spravochnik [Azeotropic mixture. Handbook]. Leningrad: Khimiya. 1971, 848 p.
12. McBain J.W., Lissant K.J. // J. Phys. Colloid Chem. 1951. V. 65. 655–662.
13. Stephenson R.M.J. // Chem. Eng. Data. 1992. V. 37. P. 80–95.
14. Burger K. Solvataciya, ionnye reakcii i kompleksobrazovanie v nevodnyh sredah [Solvation, ionic reactions and complexes formation in non-aquatic media]. M.: Mir, 1984. 256 p.
15. Hellquist B., Elding L.I. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 3620–3623.

16. Schramm R.F., Wayland B.B. // Chem. Commun. 1968. P. 898–899.
17. Murahashi M., Nagai T., Okuno T., Matsutani T., Kurosawa H. // J. Chem. Comm. 2000. P.1689–1690.
18. Catalán J., Díaz C., García-Blanco F. // Org. Biomol. Chem. 2003. V. 1. P. 575–580.
19. Wakisaka A., Abdoul-Carime H., Yamamoto Y., Kiyozumi Y. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. V. 94. P. 369–374.
20. Takamuku T., Tabata M., Yamaguchi A., et al., // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 8880–8888.
21. Bertie J.E., Lan Z. // J. Phys. Chem. 1997. V. 101. P. 4111–4119.
22. Shin D. N., Wijnen Jan W., Engberts Jan B. F. N., Wakisaka A. // J. Phys. Chem. B 2001. V. 105. P. 6759–6762.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА И ЛЕГКОПЛАВКОГО СТЕКЛА

О.В. Урецкая^{1,*}, ассистент, Н.Е. Дробышевская³, старший научный сотрудник, Е.Н. Подденежный³, главный научный сотрудник, А.И. Кравченко², доцент, Т.Н. Савкова², аспирант

¹ Кафедра «Материаловедение в машиностроении»

² Кафедра «Физика»

³ НИЛ технической керамики и наноматериалов

Гомельский государственный технический университет (ГГТУ) имени П.О. Сухого,
г. Гомель, 246746 Беларусь

* Автор для переписки, e-mail: olga_davidova-uretskaya@mail.ru

В работе описан способ получения наноструктурированных порошков иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами церия, основанный на методе горения нитратных солей в присутствии органического топлива. Оптимизированы режимы синтеза, структурные и спектрально-люминесцентные характеристики порошков, обеспечившие получение граната состава $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ ($x = 0.02-0.06$) с размером частиц 40–60 нм, удельной поверхностью 50 м²/г, сферической формы. На основе указанных порошков получены люминофорные толстополеночные покрытия на стеклянных подложках. Выявлена зависимость спектрально-люминесцентных характеристик покрытий от концентрации люминофора, природы и концентрации диффузно-рассеивающего компонента – порошка кварцевого стекла. При возбуждении на длине волны $\lambda = 440-460$ нм люминофорные покрытия демонстрируют наибольшую интенсивность люминесценции в диапазоне 500–700 нм. Покрытия на основе порошка YAG:Ce и низкоплавкого стекла использованы при получении удаленных преобразователей светодиодных осветительных приборов. Изготовлены образцы дискретных керамических удаленных преобразователей в виде толстополеночных покрытий на гладких и рифленых стеклянных подложках с концентрацией люминесцентных порошков до 30 мас.% и макеты светодиодных светильников белого цвета излучения.

Ключевые слова: люминофорные преобразователи, наноструктурированный порошок иттрий-алюминиевого граната, легкоплавкое стекло, спектры люминесценции люминофорных покрытий, светодиодный светильник.

PREPARATION AND PROPERTIES OF PHOSPHOR COATING BASED ON NANOSTRUCTURED YTTRIUM-ALUMINUM GARNET AND LOW-MELTING GLASS

O.V. Uretskaya^{*}, N.E. Drobyshevskaya, E.N. Poddenezhny, A.I. Kravchenko, T.N. Savkova

Gomel State Technical University, Gomel, 246746 Belarus

* Corresponding author e-mail: olga_davidova-uretskaya@mail.ru

The thick-film phosphor coating on glass substrates based on nanostructured cerium doped yttrium-aluminum garnet powder and low melting glass was prepared. A new method of obtaining nanostructured powders of yttrium-aluminum garnet doped by cerium ions, based on the combustion method of nitrate salts in the presence of organic fuel is developed. The modes of synthesis, structural and spectral-luminescent characteristics of the nanostructured powders are optimized leading to garnet of chemical composition $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ ($x = 0.02-0.06$) with the particles

size of 40–60 nm, spherical form, a specific surface of 50 m²/g. The luminous composition was prepared by mixing of components with isopropanol, further the slurry was casted on a glass substrate and dried up. The glass substrate with a covering was located in the muffle furnace, gradually heats up to temperature of 650°C and is maintained within 30–60 minutes, then slowly cooled with the furnace. Dependences of spectral-luminescent characteristics of coatings with respect to concentration of phosphor powders, nature and concentration of diffusing components of silica glass powders are revealed. At excitation on $\lambda=440\text{--}460$ nm phosphor coatings based on cerium doped yttrium-aluminum garnet with silica glass powder as filling agent demonstrate the highest luminescence intensity in the range of 500–700 nm. Model samples of discrete ceramic remote converters in the form of a thick-film covering deposited on smooth and grooved glass substrates, with concentration of the phosphor powders up to 30 mas.% are fabricated. Nanostructured phosphor coatings based on YAG:Ce powders and low-melting glass were used in construction of remote converters of light-emitting-diode lighting devices. The models of white light LED lamps were made using nanostructured phosphor coatings.

Keywords: phosphor coatings, spectral-luminescent characteristics, yttrium aluminum garnet, nanostructured powders of luminescent YAG, LED lamp.

Введение

В большинстве современных технологий получения светодиодов белого цвета готовый компаунд, в который входит люминофор, органическая основа (эпоксидная или силиконовая смола) и стабилизирующие добавки, наносят на поверхность кристалла и/или группы кристаллов с последующей термической либо фотоиндуцированной полимеризацией [1].

С целью повышения срока службы, снижения стоимости мощных светодиодных осветительных приборов, а также повышения однородности излучения и равномерности светового потока предлагается использование так называемых удаленных люминесцентных светопреобразователей (remote converter), т.е. люминесцентных материалов, вынесенных на определенное расстояние от светодиодного кристалла (чипа) или матрицы кристаллов. Сам светопреобразователь может быть изготовлен из керамики [2], стеклокерамики [3, 4], люминофорного полимерно-керамического композита, либо представлять собой люминофорное покрытие на прозрачной полимерной или стеклянной подложке [5]. Конструкция с удаленным преобразователем имеет ряд существенных преимуществ перед технологией нанесения люминофора непосредственно на поверхность чипа [6]. Среди них:

- высокая длительность службы за счет вынесения люминофорного слоя от нагреваемого проходящим током чипа, сравнимая с живучестью самого кристалла (до 100 тыс. ч непрерывной работы);
- конструкционное многообразие преобразователя: он может быть плоским, полусферическим, сферическим, любой другой желаемой формы;
- повышение к.п.д. (выигрыш до 30%) вынесенного преобразователя за счет его конструктивных особенностей.

Целью настоящей работы явилось создание высокоэффективных люминофорных преобразователей

энергии для светодиодных осветительных приборов в виде толсто пленочных композитов на неорганической основе, нанесенных на прозрачные стеклянные подложки.

Экспериментальная часть

Люминофорные покрытия получали в НИЛ технической керамики и наноматериалов ГГТУ им. П.О. Сухого.

Для получения прекурсора использовали следующие реагенты: $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, квалификации ХЧ, ТУ 6-09-4676-83 (Новосиб. з-д редких металлов, РФ); $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, квалификации ХЧ, ГОСТ 3757-75 (РЕАХИМ ООО НП, Беларусь); $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, квалификации ХЧ, ТУ 6-09-4081-84 (Новосиб. з-д редких металлов, РФ); сахароза (ТУ 9197-114-54904577-04); уксусная кислота квалификации ЧДА, CAS № 64-19-7 (Eurochemicals). Методика синтеза порошков включала смешение расчетных количеств нитратов иттрия, алюминия и церия с раствором сахарозы до состояния однородной смеси, термообработку при температуре 125°C в термостойком стакане, в сушильном шкафу. Полученный вспененный прекурсор подвергали термообработке в муфельной печи при температуре 700–1200°C. В процессе горения с последующей термообработкой на воздухе формируются порошки иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами церия, ярко-желтого цвета, с выходом твердой фазы порядка 90%. Порошки легко диспергируются в водо- и спиртосодержащих, а также гидрофобных (кремний-органические лаки) средах. Отметим, что применение в качестве горючего уксусной кислоты в тех же условиях приводит к получению более плотных порошков с крупнозернистой структурой, состоящих из сросшихся кристаллитов в виде агломератов с размерами 10–200 мкм и с насыпной плотностью $\rho = 200\text{--}250$ г/дм³ [7].

К легкоплавкому стеклу для получения покры-

тия предъявляются следующие требования:

- температура начала размягчения стекла в пределах 450–530°C;
- температура полного растекания при термообработке – не выше 600–650°C;
- температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) стекла должен быть близким к значению ТКЛР стеклянной подложки (в пределах $80 \div 100 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$);
- химическая устойчивость не ниже 3-го класса.

Исходя из выше приведенных требований, в качестве основы для люминофорной композиции использовали два вида легкоплавкого стекла:

- малосвинцовое состава (в мас.%): 33.8 B_2O_3 – 20.2 ZnO – 26.4 PbO – 10 CaO – 9.6 Na_2O ;
- стекло висмута-боратной системы состава (в мас.%): 30 Bi_2O_3 – 35 B_2O_3 – 15 ZnO – 10 SiO_2 – 10 K_2O с температурой размягчения не более 600°C [8, 9].

Люминофорную композицию готовили смешением компонентов с изопропанолом, далее шликер наносили поливом на стеклянную подложку и высушивали. Стеклянную подложку с покрытием помещали в муфельную печь на керамическую подставку, постепенно нагревали до температуры 600°C и выдерживали при этой температуре в течение 30–60 мин, затем медленно охлаждали до комнатной температуры. Подложками для нанесения покрытий служили гладкие и рифленые стекла [10].

Для улучшения световых и спектрально-люминесцентных характеристик покрытий в состав шликера вводили диффузно-рассеивающий компонент – порошок кварцевого стекла различного гранулометрического состава (средний размер частиц от 20 до 400 мкм).

Последовательность технологических операций приведена на рис. 1.

Тонкую структуру люминофорных покрытий изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Vega II LSH (Tescan).

Возбуждение люминесценции покрытий на ос-

нове $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ производили в области полосы поглощения иона Ce^{3+} , расположенной в синей области светодиода LED-003W-07C-020-030LM-EL-P с длиной волны излучения в диапазоне 440–460 нм. Спектры люминесценции пересчитывали по спектру эталонного холодно-белого светодиода LED-003W-15C.

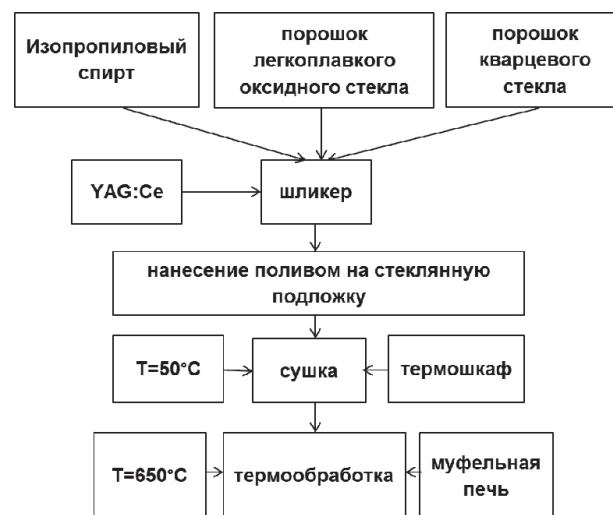


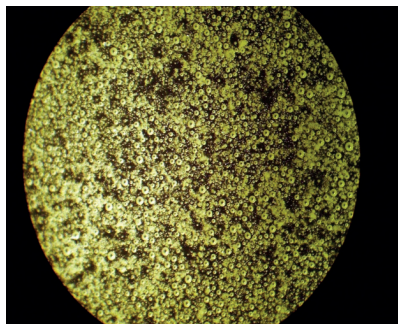
Рис. 1. Последовательность операций получения люминофорных покрытий.

Результаты и их обсуждение

Выполненные нами исследования показали, что использование метода горения нитратных солей обеспечивает получение порошков состава $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0.02\text{--}0.06$) в виде агломератов, состоящих из наночастиц с размерами 10–50 нм (наноструктурированные), ярко-жёлтого цвета, с насыпной плотностью $\rho = 12\text{--}50 \text{ г/дм}^3$.

Установлено, что нанесение полученных наноструктурированных порошков на свинцово-боратные стекла приводит к получению неоднородных покрытий с многочисленными сквозными порами, а висмута-боратные системы дают гладкие сплошные покрытия (рис. 2).

а



б

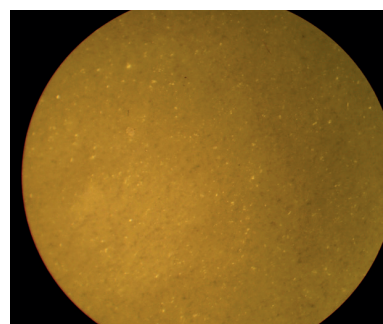


Рис. 2. Вид поверхности люминофорных покрытий в зависимости от состава легкоплавкого стекла: а) покрытие на свинцово-боратном стекле [11]; б) люминофорное покрытие на стекле состава $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--ZnO--SiO}_2\text{--K}_2\text{O}$ [12]. Увеличение 200х.

Стекла системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--ZnO--SiO}_2\text{--K}_2\text{O}$, характеризующиеся низкими температурами растекания, значениями ТКЛР, сопоставимыми с соответствующей величиной ТКЛР стеклянной подложки, и высоким показателем преломления, экологически более приемлемы, поэтому и были выбраны в качестве оптимальных стекол-матриц для изготовления светопреобразующих покрытий [9].

Измеренные спектры излучения люминофора имели широкую полосу в области 500–700 нм, что соответствовало переходам иона Ce^{3+} из состояния 5d на уровни 4f-оболочки с максимумом примерно при 550 нм (рис. 3).

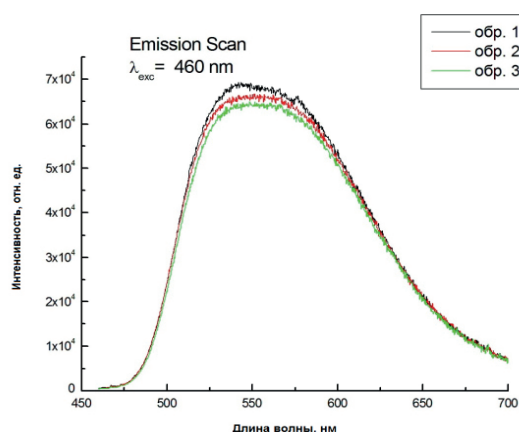


Рис. 3. Спектры люминесценции образцов с разным количеством кварцевого порошка в составе покрытия: № 1 – 0.2 г; № 2 – 0.3 г; № 3 – 0.6 г.

Показано, что квантовый выход люминесценции зависит от размера частиц диффузно-рассеивающего компонента и от его количества. Так, с увеличением размеров частиц от 150 до 400 мкм квантовый выход люминесценции возрастает на 10–15% (рис. 4).

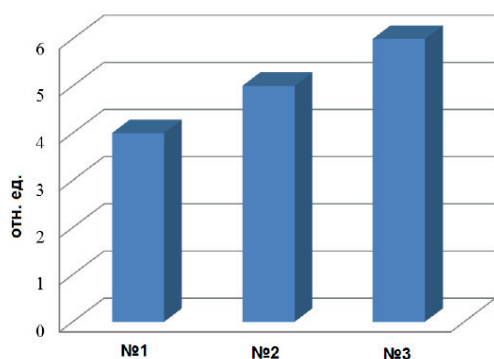


Рис. 4. Зависимость квантового выхода (энергии излучения) люминесценции от размера частиц кварцевого порошка: № 1 – 150 мкм, № 2 – 250 мкм, № 3 – 400 мкм.

Наибольшей интенсивностью люминесценции при возбуждении на длине волны $\lambda=440\text{--}460$ нм об-

ладают люминофорные покрытия, полученные с использованием наноструктурированного порошка иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами церия, и с добавлением в качестве диффузно-рассеивающего компонента порошка кварцевого стекла в количестве 16.7 мас. % со средним размером частиц 400 мкм.

Эффективность переизлучения люминофорных покрытий зависит также от количества диффузно-рассеивающего компонента (рис. 5).

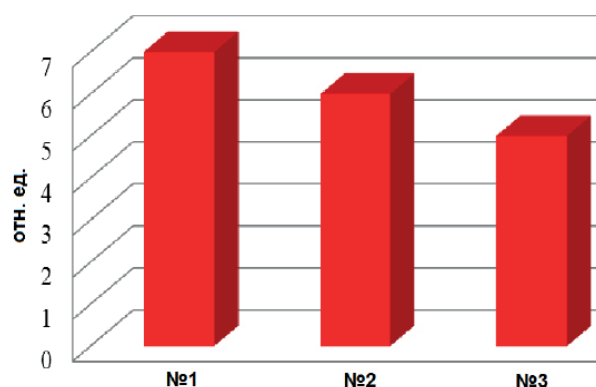
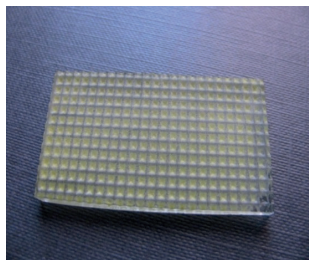


Рис. 5. Зависимость квантового выхода люминесценции от количества порошка кварцевого стекла: № 1 – 0.2 г, № 2 – 0.3 г, № 3 – 0.6 г.

Люминофорные покрытия на основе системы легкоплавкое стекло–гранат–кварцевый порошок были нанесены на гладкие и рифленые стеклянные подложки плоской и полусферической формы (рис. 6), и затем на основе таких удаленных фотолюминесцентных преобразователей излучения изготовили макеты светодиодных светильников белого цвета излучения с оттенками от холодно-белого до теплого (рис. 7).

Предлагаемые конструкции светильников позволяют получить белый рассеянный свет при использовании светодиодов синего цвета излучения и плафона-рассеивателя, выполненного в виде дискретного светопреобразователя – стеклянной пластины с гладкой или рифленой с внутренней стороны поверхностью в форме углублений, заполненных композицией, состоящей из легкоплавкого стекла, диффузно-рассеивающего компонента и наполнителя – агломератов наноразмерных частиц люминофора. Удаление люминофора от нагретого кристалла светодиода в значительной степени уменьшает термическую деструкцию люминофора. Это увеличивает срок службы светильника и позволяет использовать более мощные светодиоды. Введение люминофорного покрытия только в углубления плафона в значительной степени уменьшает расход люминофора при сохранении равномерности светового потока светильника и однородности излучения.

а



б

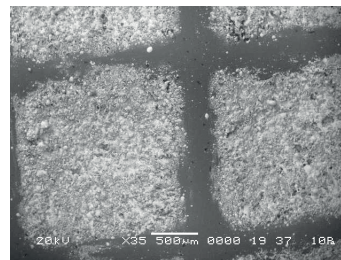


Рис. 6. Общий вид покрытия, нанесенного в углубления рифленой подложки:
а – светопреобразователь; б – РЭМ-изображение люминофорного покрытия.



Рис. 7. Макет светодиодного светильника с полукруглым фотолюминесцентным преобразователем на стеклянной подложке.

Выводы

1. Получены и исследованы люминофорные толсто пленочные покрытия на основе наноструктурированного порошка иттрий-алюминиевого граната, легированного церием, причем в качестве основы для люминофорной композиции использовано легкоплавкое стекло состава $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--ZnO--SiO}_2\text{--K}_2\text{O}$, а в качестве диффузно-рассеивающего компонента – порошок кварцевого стекла с размером частиц от 20 до 400 мкм.

2. Установлено, что наибольшей интенсивностью люминесценции с максимумом при 550 нм и возбуждении на длине волны $\lambda = 440\text{--}460$ нм обладают люминофорные покрытия, полученные с добавлением в качестве диффузно-рассеивающего компонента порошка кварцевого стекла со средним размером частиц 400 мкм в количестве 16,7 мас. %.

3. С использованием люминофорных покрытий на основе системы легкоплавкое стекло–гранат–кварцевый порошок, нанесенных на гладкие и рифленые стеклянные подложки плоской и полусферической формы, изготовлены макеты светодиодных светильников белого цвета излучения с оттенками от холодно-белого до теплого. Технология нанесения компаунда на плафон достаточно проста и совместима с промышленными методами нанесения компаундов и шликерного литья толсто пленочных покрытий, используемыми на предприятиях светотехнической и приборостроительной промышленности.

Список литературы:

1. Narendran N. // *Photonics Spectra*. 2006. V. 7. P. 58–62.
2. Митрофанов А.В., Орловский В.Н., Холодилов В.И. // *Светотехника*. 2008. № 4. С. 51–53.
3. Mueller G.O. Luminescent ceramic for a light emitting device: пат. 7361938 В2 США. № 10/861172; заявл. 03.06.2004; получ. 22.04.2008. 10 с.
4. Fujita S., Sakamoto A., Tanabe S. // *IEEE J. Select. Topics Quant. Electron.* 2008. V. 14. P. 1387–1391.
5. Ohara K., Makumoto S., Goto N. Luminous glass ceramics: пат. 6204211 США. № 09/585442; заявл. 02.06.2000; получ. 20.03.2001. 12 с.
6. ChromaLit™ technology // Intematix [Электронный ресурс]. 2012. Режим доступа: <http://www.intematix.com/technology/chromalit-technology>. Дата доступа: 05.10.2012.
7. Урецкая О.В., Дробышевская Н.Е., Подденежный Е.Н., Добродей А.О. // *Вестник Гомельского гос. техн. ун-та им. П.О. Сухого*. 2013. № 3. С. 50–57.
8. Жереб В.П. Метастабильные состояния в оксидных висмутсодержащих системах. М.: МАКС Пресс, 2003. 162 с.
9. Бобкова Н.М., Трусова Е.Е., Подденежный Е.Н., Урецкая О.В., Колонтаева Т.В. // «Наноструктурные материалы – 2014: Беларусь – Россия – Украина» (НАНО-2014). Материалы IV Междунар. научной конференции. Минск, 7-10 октября 2014 г. Минск, 2014. С. 120–121.
10. Бобкова Н. М. // *Стекло и керамика*. 2009. № 6. С. 12–15.
11. Урецкая О.В., Дробышевская Н.Е., Гришкова Е.И., Подденежный Е.Н., Бобкова Н.М., Трусова Е.Е. // *Материалы. Технологии. Инструменты*. 2012. Т. 17 № 1. С. 75–78.
12. Дробышевская Н.Е., Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Урецкая О.В., Бобкова Н.М., Трусова Е.Е. Люминофорная композиция: пат. 18119 Респ. Беларусь. № а 20111620; заявл. 30.11.2011; опубл. 30.04.14, Афіцыйны бюл. Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2014. № 2 (97). С. 116

References:

1. Narendran N. // *Photonics Spectra*. 2006. V. 7. P. 58–62.
2. Mitrofanov A.V., Orlovskij V.N., Kholodilov V.I. //

Svetotekhnika (Lighting). 2008. № 4. P. 51–53.

3. Pat. 7361938 US: B2 № 10/861172; appl. 03.06.2004; Obt. 22.04.2008. 10 p. Mueller G.O. Luminescent ceramic for a light emitting device.

4. Fujita S., Sakamoto A., Tanabe S. // IEEE J. Select. Topics Quant. Electron. 2008. V. 14. P. 1387–1391.

5. Pat.; 6204211; US № 09/585442; appl. 02.06.2000; Obt. 20.03.2001. 12 p. Ohara K., Makumoto S., Goto N. Luminous glass ceramics.

6. ChromaLit™ technology // Intematix [Electronic resource]. 2012. Rezhim dostupa: <http://www.intematix.com/technology/chromalit-technology>. Date of access: 05.10.2012.

7. Ureckaya O.V., Drobyshevskaya N.E., Poddenezhnyj E.N., Dobrodej A.O. // Bull. of the Gomel state technical. Univ named P. O. Sukhoi. 2013. № 3. P. 50–57.

8. Zhereb V.P. Metastabil'nye sostoyaniya v oksidnykh vismutsoderzhashchikh sistemakh (Metastable States in bicontaining oxide systems). M.: MAKS Press, 2003. 162 p.

9. Bobkova N.M., Trusova E.E., Poddenezhnyj E.N., Ureckaya O.V., Kolontaeva T.V. // «Nanostrukturnye materialy – 2014: Belarus' – Rossiya – Ukraina» (NANO-2014) («Nanostructured materials – 2014: Belarus – Russia – Ukraine» (NANO-2014)). Materialy IV Mezhdunar. nauchnoj konferencii (Abstracts of IV International scientific conference). Minsk, 7-10 october 2014 year. Minsk, 2014. P. 120–121.

10. Bobkova N. M. // Steklo i keramika (Glass and ceramics). 2009. № 6. P. 12–15.

11. Ureckaya O.V., Drobyshevskaya N.E., Grishkova E.I., Poddenezhnyj E.N., Bobkova N.M., Trusova E.E. // Materialy. Tekhnologii. Instrumenty (Materials. Technology. Tools.). 2012. V. 17 № 1. P. 75–78.

12. Pat. 18119; Blr. № a 20111620, publ. 30.04.14, appl. 30.11.2011; Official bull. National center intellectual property 2014. № 2 (97). P. 116: Drobyshevskaya N.E., Poddenezhnyj E.N., Bojko A.A., Ureckaya O.V., Bobkova N.M., Trusova E.E. Lyuminoformnaya kompoziciya (The phosphor composition).

Профессору Эдуарду Михайловичу Карташову – 80 лет

16 мая 2015 года исполнилось 80 лет со дня рождения и 55 лет научной и педагогической деятельности Эдуарда Михайловича Карташова – профессора, доктора физико-математических наук, Заслуженного деятеля науки РФ, Почетного работника высшего профессионального образования, Почетного работника науки и техники РФ. В начале своей профессиональной деятельности Эдуард Михайлович получил математическое образование (1954–1959 гг.) на физико-математическом факультете Московского государственного педагогического института им. В.И. Ленина; в 1963–1967 гг. – заочно физическое образование на физическом факультете МГПИ им. В.И. Ленина; в 1973–1977 гг. – образование по механике деформируемого твердого тела в МГУ им. М.В. Ломоносова (факультет повышения квалификации, мехмат, отделение механики). Широкая научно-образовательная база позволила Э.М.Карташову реализовать накопленные знания в различных областях прикладной математики, механики и физики и определила широкий круг его научных интересов. В 1982 году Эдуард Михайлович защитил одну из первых в стране докторских диссертаций по теоретическим проблемам термокинетики процессов хрупкого и квазихрупкого разрушения полимеров, объединив в рамках развитой им теории механический, структурно-кинетический и термодинамический подходы.

Профессор Э.М. Карташов широко известен в России и за рубежом как крупный специалист в ряде научных направлений. В области физики прочности твердых тел им предложена обобщенная структурно-кинетическая теория разрушения полимеров и неорганических стекол в различных режимах испытаний. Исследованиями Э.М. Карташова удалось завершить почти вековую дискуссию о физическом смысле энергетического критерия разрушения Гриффита, описать рост трещины разрушения при механических и тепловых нагрузках и в поверхностно-активных средах, предложить конкретные соотношения для расчета важных параметров и предельных характеристик процесса разрушения материалов, разработать теорию температурной неустойчивости термофлуктуационного механизма разрушения полимерных пленок и волокон в рамках дилатонной теории, развить теорию теплового разрушения полимерных стекол. В области термомеханики профессором Э.М. Карташовым развиты теория теплового удара упругих и вязкоупругих тел, термодинамические основы термомеханики для обобщенного уравнения энергии, предложены новые интегральные соотношения динамической термовязкоупругости на основе реологических моделей Максвелла и Кельвина, обобщающие известные представления Ли-Штернберга, Хилтона, Алфрея.

Отдельно следует выделить работы Эдуарда Михайловича по аналитической теории теплопроводности и диффузии, в которых он продолжает развивать научное направление академика Алексея Васильевича Лыкова по тепло- и массопереносу. Широко известны книги Э.М. Карташова «Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел» (М.: Высшая школа, 1979, 1985, 2001), «Диффузия в химико-технологических процессах» (совместно с С.П. Рудобаштой, М.: Химия, 1993, 2010), «Аналитическая теория теплопроводности и прикладной термоупругости» (совместно с В.А. Кудиновым, М.: URSS, 2012), «Математические модели теплопроводности и термоупругости» (совместно с В.А. Кудиновым, Самара: Либроком, 2013); «Аналитические решения задач тепломассопереноса и термоупругости для многослойных конструкций» (совместно с В.А. Кудиновым, М.: Высшая школа, 2005) и др.

К числу широко известных научных достижений профессора Э.М. Карташова в аналитической теории явлений переноса относятся развитые им аналитические методы и новые модельные представления, которые позволили получить точные решения ряда проблем, ранее считавшихся открытыми: обобщенная проблема Стефана для областей невырожденного типа; краевые задачи для уравнений параболического типа со свободной границей; проблема Жевре-Грина для уравнений параболического и гиперболического типов в цилиндрических и нецилиндрических областях; спектральные задачи и теория интегральных преобразований в многослойных средах; новые интегральные соотношения для аналитических решений краевых задач нестационарного теплопереноса в областях с движущимися границами и для уравнений гиперболического типа. Им разработаны обширные таблицы интегральных преобразований Фурье-Ханкеля для областей канонического типа с улучшением сходимости рядов в формулах обращений, а также дуальных интегральных уравнений и парных сумматорных рядов для областей с разнородными граничными условиями на линиях на плоскости и в пространстве (твердые тела с трещинами). Указанные таблицы оказали существенную помощь широкому кругу специалистов при изучении различных физических процессов методами математического моделирования и вошли в теплофизику как «Таблицы Карташова».

Профессор Э.М. Карташов является автором и соавтором свыше 600 научных работ, в том числе 38 книг



(монографии, учебники и учебные пособия), изданных в центральных издательствах РФ («Высшая школа», «Химия», «Машиностроение», «Юрайт», «Абрис», «URSS»), а также за рубежом, 15 крупных обзоров, 3 открытий, 12 авторских свидетельств. Многие книги Э.М. Карташова выдержали по 3-5 переизданий в связи с потребностью высших учебных заведений РФ. Он основал научную школу по математическому моделированию, в рамках которой подготовил 9 докторов наук и 24 кандидата наук.

Э.М. Карташов награжден орденом «Знак почета», медалями РФ, дважды за открытия – медалью имени Нобелевского лауреата П. Капицы, почетным знаком РАЕН «За заслуги в развитии науки и экономики России», золотой медалью лауреата РАЕН за развитие нового направления в науке о прочности и фундаментальную монографию «Структурно-статистическая кинетика разрушения полимеров» (совместно с Б. Цоем и В.В. Шевелевым), международной премией, дипломом и Золотой медалью имени академика А.В. Лыкова за «Выдающиеся достижения в области тепломассопереноса». Э.М. Карташов – двукратный победитель конкурса «Выдающиеся ученые России», семикратный соросовский профессор по математике. Он избран академиком РАЕН, академиком Международной академии наук высшей школы и других международных академий.

Эдуард Михайлович – участник, член оргкомитета, руководитель секций многих конференций, международных конгрессов и симпозиумов. Он входит в состав редколлегии журналов: «Тепловые процессы в технике», «Инженерно-физический журнал», «Известия РАН, серия «Энергетика» и ряда отраслевых журналов, является членом трех диссертационных советов, членом национального комитета по тепло- и массопереносу РФ, членом УМО по теплотехнике. В течение 30 лет он заведовал кафедрой высшей и прикладной математики МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 15 лет был деканом естественно-научного факультета, 15 лет членом экспертного совета ВАК РФ.

Редколлегия журнала «Тонкие химические технологии», коллеги по работе поздравляют Эдуарда Михайловича с юбилеем и желают ему доброго здоровья и дальнейших успехов в его многогранной деятельности.

Профессору Юрию Валентиновичу Левинскому – 80 лет

25 мая 2015 года исполнилось 80 лет профессору, Заслуженному деятелю науки РФ Юрию Валентиновичу Левинскому.

Левинский Ю.В. в 1958 году окончил с отличием кафедру «Порошковая металлургия» Московского института цветных металлов и золота им. М.И. Калинина. По распределению был направлен во Всесоюзный институт авиационных материалов (ВИАМ), где занимался исследованием процессов порошковой металлургии и получением порошков тугоплавких соединений. С 1972 по 1976 год работал доцентом в Институте стали и сплавов (МИСиС), а с 1976 года и по настоящее время – в Московском университете тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова (МИТХТ) доцентом, профессором, заведующим кафедрой химии и технологии композиционных и порошковых материалов, переименованной затем в кафедру химии и технологии наноразмерных и композиционных материалов. Сейчас Юрий Валентинович работает профессором на кафедре химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова.

Левинский Ю.В. в 1964 г. защитил кандидатскую, а в 1980 г. докторскую диссертации. Основные темы обеих диссертаций – взаимодействие элементов внедрения (углерода, водорода, азота, кислорода) с тугоплавкими металлами и использование результатов этих исследований для решения различных технологических задач.

Наиболее краткое и в то же время достаточно полное представление о научных интересах и достижениях Левинского Ю.В. дает перечень опубликованных им единолично или в соавторстве книг и глав в книгах. Это «Азотирование тугоплавких металлов» (1972), «Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами» (1974), «Диаграммы состояния металлов с газами» (1975), «Внутреннее окисление и азотирование сплавов» (1979) «Р–Т–х-диаграммы состояния двухкомпонентных систем» (1982), «Физика и химия твердого тела» (1986) «Процессы массопереноса при спекании» (1987), «Карбид титана» (1987), «Константы взаимодействия металлов с газами» (1987), «Р–Т–х-диаграммы состояния двойных металлических систем» (том 1, том 2, 1990), «Гидридные системы» (1992), «Pressure Dependent Phase Diagrams of Binary Alloys» (Vol. 1, Vol. 2, 1997), «Intermetallic Compounds. Vol 3. Principles and Practice» (2002), «Металлические порошки и порошковые материалы» (2005), «Внутреннеокисленные и внутреннеазотированные материалы» (2007), «Гидридно-кальциевые порошки металлов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов» (2012), «Р–Т–х-диаграммы состояния двойных металлических систем» (2014), «Теоретические основы процессов спекания металлических порошков» (2014).

В течение многих лет Левинский Ю.В. выполняет большой объем учебной работы. За более чем 40-летний период преподавания им подготовлен обширный методический материал и прочитаны лекции по 15 курсам различных разделов металловедения, порошковой металлургии, физики и химии тугоплавких соединений, наноматериалов.

Коллеги и ученики сердечно поздравляют Юрия Валентиновича и желают ему крепкого здоровья и дальнейших успехов в научной работе и подготовке квалифицированных кадров.



Профессору Олегу Наумовичу Тёмкину – 80 лет

Известный ученый в области кинетики и металлокомплексного катализа профессор Олег Наумович Тёмкин 31 мая 2015 года отметил свое 80-летие.

О.Н. Тёмкин окончил МИТХТ им. М.В. Ломоносова в 1958 году и с тех пор работает на кафедре Химии и технологии основного органического синтеза (ХТООС), пройдя путь от ассистента до профессора, доктора химических наук, руководителя научного направления в области химии ацетилена и его производных.



Олег Наумович Тёмкин – прекрасный педагог, блестящий лектор. Начав преподавать около пятидесяти лет назад, он участвовал в подготовке нескольких тысяч специалистов в области технологии основного органического и нефтехимического синтеза. Является автором оригинальных курсов лекций по металлокомплексному катализу и теории механизмов сложных реакций. Под его руководством защищено 45 кандидатских диссертаций, три сотрудника лаборатории Тёмкина О.Н. стали докторами химических наук и профессорами. О.Н. Тёмкин являлся сороковским профессором.

Профессор О.Н. Тёмкин является руководителем научной школы, успешно работающей в области кинетики и металлокомплексного катализа и признанной мировым научным сообществом. Результаты научных исследований обобщены в монографиях «Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов» (1968 г., совместно с Р.М. Флидом), «Ацетилен: Химия. Механизмы реакций. Технология» (1991 г., совместно с Г.К. Шестаковым и Ю.А. Трегером), «Chemical Reaction Networks: A Graph Theoretical Approach» (CRC Press, 1996 г., в соавторстве с А.В. Зейгарником и Д.Г. Бончевым), «Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты» (ИКЦ «Академкнига», 2008 г.).

Работы, выполненные в лаборатории кинетики и катализа кафедры ХТООС под руководством О.Н. Тёмкина, внесли значительный вклад в создание теоретических основ металлокомплексного катализа. В последние годы научные исследования О.Н. Тёмкина поддерживаются грантами РФФИ, федеральных целевых программ, целевыми программами Московского правительства.

Список научных публикаций профессора О.Н. Тёмкина включает 7 авторских и коллективных монографий, более 350 научных статей и обзоров. Он соавтор более 60 авторских свидетельств и патентов.

О.Н. Тёмкин активно участвует в научно-организационной работе, является членом двух диссертационных советов МИТХТ, Научно-технического совета МИТХТ, Научного совета по катализу РАН, членом редколлегии журнала «Кинетика и катализ» РАН, экспертом в РФФИ и в РНФ, консультантом Объединённого центра исследований и разработок компании «Роснефть», председателем оргкомитетов Всероссийской школы молодых ученых по каталитической химии. Активно участвовал в создании и реализации государственных научно-технических программ «Наукоемкие химические технологии», «Новые принципы и методы создания химических веществ и материалов».

О.Н. Тёмкин – Заслуженный деятель науки РФ, Почетный работник высшего профессионального образования, Почетный профессор МИТХТ им. М.В. Ломоносова, награжден медалью «В память 850-летия Москвы», нагрудным знаком «За отличные успехи в работе», нагрудным знаком «Отличник нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР».

Олег Наумович обладает редкими человеческими качествами: огромной эрудицией и широким диапазоном интересов, глубокой культурой и интеллигентностью, высокой восприимчивостью к новым идеям и большим трудолюбием, способностью воспринимать мнения, альтернативные собственному, оптимизмом и верой в возможности науки.

Профессорско-преподавательский коллектив, научные сотрудники, студенты и аспиранты сердечно поздравляют Олега Наумовича с юбилеем и желают ему крепкого здоровья, творческих успехов, благополучия!

МОЛОДЕЖЬ В НАУКЕ

67-я научно-техническая конференция студентов МИТХТ

В этом году, по традиции накануне Дня химика, 30 мая в МИТХТ им. М. В. Ломоносова состоялась 67-я научно-техническая конференция студентов МИТХТ, посвященная 70-летию Победы в Великой Отечественной войне.



Открыл конференцию проректор по науке и инновационной деятельности В.Р. Флид. С приветственным словом выступили советник ректората А.К. Фролкова и проректор по учебной работе А.В. Тимошенко.

Также с приветствием к участникам конференции обратился член Московского городского совета ветеранов, ветеран Великой Отечественной войны Виктор Павлович Гаевский, который долгие годы преподавал в МИТХТ.

Профессор кафедры ХТБАС, д.х.н. Грин Михаил Александрович выступил с пленарным докладом «Достижения в области создания новых лекарственных веществ», а студент 3 курса Лобанов Николай Валерьевич представил доклад «МИТХТ в годы Великой

Отечественной войны 1941–1945 гг. Нисон Ильич Гельперин».

На конференции было заслушано более 500 докладов на 35 секциях. Студенты представили результаты своей научно-исследовательской работы, которую они проводили не только на базе Университета, но и в рамках научно-образовательных центров (НОЦ), созданных в МИТХТ.

В 2014-15 году активно велась работа в НОЦ с такими организациями как ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, ИБХ им. акад. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, ИБХФ им. Н.М. Эмануэля РАН, ИСПИМ им. Н.С. Ениколопова РАН, ИМЕТ им. А.А. Байкова, ИМГ РАН-НИИОПП РАМН, ИФХЭ РАН, НИИЦ «Синтез», Ассоциация «АСПЕКТ», ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», ФГУП «ГНИИХТЭОС», ОАО «ВНИИХТ» и др., на базовых кафедрах в ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, ИМБ им. В.А. Энгельгардта РАН, ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, ИБГ РАН, ФГУП МНИИПИ и др.

Впервые, при поддержке Музея МИТХТ, была организована работа секции «История МИТХТ», на которой были представлены доклады об участии студентов, выпускников и ученых МИТХТ в Великой Отечественной войне.



Второй раз подряд большой интерес экспертов вызвали доклады молодых инноваторов, сделанные на секции «УМНИК». По результатам выступлений было отобрано 3 НИР, авторы которых направлены МИТХТ для участия в финале конкурса «Московский молодежный старт – 2015» (Летний финал), аккредитованного по программе «УМНИК». Надо отметить, что студенты и аспиранты МИТХТ неоднократно становились победителями данной программы.

В этом году впервые в научно-технической конференции приняли участие студенты других вузов (НИУ ВШЭ, Военная академия РХБЗ, РУДН) и учащиеся московских школ (лицей № 1568 им. Пабло Неруды, школа № 2054 ЦАО г. Москвы).



XXV Менделеевский конкурс студентов-химиков

С 2005 года наш университет является головной организацией по проведению Менделеевского конкурса научных работ студентов в номинации «Химические технологии», организаторами которого являются: Российская академия наук, Министерство образования и науки РФ, Химический факультет МГУ, Некоммерческое партнерство «Содействие химическому и экологическому образованию», Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева, журнал «Химия и жизнь».



Конкурс проводится по двум номинациям «Исследования по химии» (физическая и аналитическая химия, неорганическая химия и материаловедение, органическая и элементоорганическая химия, химия полимеров и коллоидных систем) и «Исследования по химической технологии» (общая химическая технология, основной и нефтехимический синтез, технология неорганических материалов, технология полимеров и материалов на их основе, технология биологически активных соединений).

В жюри конкурса работают известные ученые, профессора и преподаватели, а также талантливые молодые аспиранты и сотрудники из числа победителей конкурсов прошлых лет. В разные годы жюри возглавляли: ака-

демик Ю.А. Золотов (1990–2003 гг.), академик И.И. Моисеев (2004–2005 гг.), академик С.М. Алдошин (2006–2009 гг.), академик А.Ю. Цивадзе (2010–2012 гг.). В настоящее время председатель жюри – академик Егоров Михаил Петрович, директор ИОХ им. Н.Д.Зелинского РАН.

В 2007 году Российским химическим обществом им. Д.И. Менделеева и Некоммерческим партнерством «Содействие химическому и экологическому образованию» была учреждена Менделеевская медаль «Будущее российской химии» – высшая награда студентам. За 9 лет этой медалью были награждены 11 студентов, в том числе 3 студента МИТХТ.

Начиная с 2005 года, ежегодно издается сборник тезисов докладов студентов. Конкурс стал настоящей школой, позволяющей участникам приобрести навыки участия в стендовой сессии, выступления с устными докладами, участия в научных дискуссиях. Перед студентами во время конференции выступают с лекциями ведущие ученые-химики и представители химической отрасли по самым актуальным направлениям химической науки и технологии.

Менделеевский конкурс признан одним из самых престижных соревнований молодых химиков-исследователей и пользуется заслуженным авторитетом у студентов и преподавателей вузов. В течение 25 лет конференция проводилась как в Москве и Подмосковье (Воскресенск, Пушкино, Звенигород), так и в других городах России: Иваново, Волгоград, Уфа, Самара, Белгород, Санкт-Петербург, Архангельск, Дубна, Казань, Томск. За все годы в нем приняли участие более 2000 студентов из 130 вузов России и стран СНГ.

Большинство участников Менделеевских конкурсов и в дальнейшем достигают значительных успехов в научной карьере. Среди них уже много кандидатов и докторов наук. В декабре 2011 г. избран членом-корреспондентом РАН А.В. Лукашин – победитель Менделеевского конкурса 1994 года.

В этом году XXV юбилейная Менделеевская конференция молодых ученых (заключительный этап XXV Менделеевского конкурса студентов-химиков) проходила при поддержке компании СИБУР на базе Национального исследовательского Томского политехнического университета.

В конференции приняло участие 99 человек из 24 городов России, Украины и Казахстана.

В этом году в конкурсную комиссию поступило 203 работы из 59 вузов из 40 городов. К участию в I туре было допущено 198 работ. Все работы прошли независимое рецензирование экспертами. На основе оценок экспертов жюри на II (очный) тур конкурса были приглашены авторы 115 работ из 38 вузов. На устные доклады были приглашены 35 участников.



По результатам конкурса было вручено: 72 грамоты, 5 специальных дипломов, 11 дипломов III степени, 9 дипломов II степени, 5 дипломов I степени.

Генеральный спонсор мероприятия – компания СИБУР вручила денежные награды победителям: в размере 30 000 рублей участникам конкурса, получившим дипломы I степени, 15 000 рублей – участникам конкурса, получившим дипломы II степени, и 10 000 рублей – участникам конкурса, получившим дипломы III степени.

Медалями «Будущее российской химии» были удостоены 2 участника конкурса.

Все студенты-химики, принявшие участие в XXV Менделеевской конференции, а также члены жюри побывали в Корпоративном научном центре СИБУРа в Томске (НИОСТе) с экскурсией, которая продолжалась свыше двух часов.

Гостей встречали директора по научным направлениям НИОСТа: Руслан Зотов («Нефте- и газохимия») и Павел Лемпорт («Химия и переработка полимеров»), которые рассказали о наиболее приоритетных задачах научного центра в Томске на примере деятельности профильных подразделений.

Сотрудники подразделения по подбору персонала компании СИБУР встретились с участниками конференции и обсудили карьерные возможности в СИБУРе. По результатам 8 человек приглашены на собеседование в компанию.



VI научно-техническая конференция и школа молодых ученых «Наукоемкие химические технологии»

Студенты и аспиранты МИТХТ постоянно участвуют во всероссийских и международных конференциях, выставках, олимпиадах по различным дисциплинам.

Осенью этого года (11–12 ноября 2015 г.) пройдет VI научно-техническая конференция и школа молодых ученых «Наукоемкие химические технологии».

На конференции «Наукоемкие химические технологии» будут рассмотрены вопросы новых принципов создания современных химических технологий по приоритетным направлениям развития науки и технологий.

С пленарными докладами выступят ведущие российские и зарубежные ученые.

В рамках конференции организована работа следующих секций:

1. Теоретические основы химических технологий и технология глубокой переработки нефти и получения органических веществ.
2. Технология лекарственных препаратов и биологически-активных веществ.
3. Технология получения неорганических материалов и нанотехнологии.
4. Полимеры и нанокompозиты на их основе – технологические принципы и методы синтеза, модификации и переработки.

Сборник тезисов докладов будет представлен в Национальной электронной библиотеке (e-library), а публикации будут индексироваться в РИНЦ.

Также на конференции будут отбираться участники (возраст до 27 лет) программы «УМНИК», проводимой Фондом содействия развитию малого предпринимательства в научно-технической сфере.

А.Н. Ковалева, В.Д. Юловская

Подписано в печать 25.06.2015
Уч.-изд. листов 12.25

Формат 60×90/8
Тираж 500 экз.

Печать цифровая
Заказ 320

Отпечатано с оригинал-макета в типографии ООО «Генезис».
119571, Москва, пр. Вернадского, 86. Тел.: +7(495)434-83-55. www.copycentr.ru