

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И
ЭЛЕКТРОХИМИИ им. А.Н. ФРУМКИНА**

**ТЕЗИСЫ
КОНФЕРЕНЦИИ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
СЕКЦИИ УЧЕНОГО СОВЕТА ИФХЭ РАН**

**«ФИЗИКОХИМИЯ НАНО- И СУПРА-
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ – 2008»**

**11-12 ноября 2008 года
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н.Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)
119071, Москва, Ленинский просп., 31**

Москва 2008

ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ

**СЕКЦИЯ ФИЗИКОХИМИИ НАНО- И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ
УЧЕНОГО СОВЕТА ИНСТИТУТА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И
ЭЛЕКТРОХИМИИ им. А.Н. ФРУМКИНА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

e-mail: nanosupra@phychе.ac.ru

РЕДКОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА

«ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ»

e-mail: m-protect@phychе.ac.ru

СОВЕТ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ИФХЭ РАН

Конференция проводится при поддержке Дирекции ИФХЭ РАН

ОРГКОМИТЕТ

**Председатель Оргкомитета – Председатель Секции Физикохимии Нано- и
Супрамолекулярных Систем Ученого Совета ИФХЭ РАН,
Главный редактор журнала «Физикохимия Поверхности и Защита Материалов»
Директор ИФХЭ РАН им. А.Н.Фрумкина
академик РАН А.Ю. Цивадзе**

Заместители Председателя:

д.х.н. А.Е. Чалых, д.ф.-м.н. В.И. Ролдугин

Ответственный за выпуск:

Ученый секретарь Конференции – д.х.н. В.А. Котенев

**Члены Оргкомитета – члены Секции физикохимии нано- и
супрамолекулярных систем, Совета молодых ученых ИФХЭ РАН**

**Тезисы конференции размещены
на сайте <http://www.m-ptotect.ru>**

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКОХИМИЯ НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

ФОТОННЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

N	Авторы	Название доклада	Стр.
1	<i>Филиппенко Мария Александровна, аспирант ИФХЭ РАН</i>	Наноструктуры ядро/Ag-оболочка как потенциальные термосенсибилизаторы для лазерной гипертермии опухолей	8
2	<i>Исакова Александра Александровна, аспирант ИФХЭ РАН</i>	Особенности матричного синтеза полианилина в смеси матриц различного типа и исследование свойств образующихся интерполимерных комплексов	9
3	<i>Саполетова Нина Александровна, МГУ, Фак. Наук о Материалах</i>	Электрохимический дизайн фотонно-кристаллических материалов	10
4	<i>Дмитриев Артём Владимирович, аспирант ИФХЭ РАН</i>	Электролюминесцентные структуры на основе органических низкомолекулярных люминофоров	11
5	<i>Белов Александр Сергеевич, аспирант МГУ, лаб.молекул. спектроскопии, каф. физ-химии</i>	Влияние архитектуры светоаккумулирующих систем на скорость и квантовый выход переноса энергии	12

НАНОРАЗМЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ И МАТЕРИАЛЫ

N	Авторы	Название доклада	Стр.
6	<i>Гусельникова А. В., РХТУ им. Менделеева, ИФХЭ РАН</i>	Формирование наночастиц серебра в водных растворах карбоксимециллеллюлозы и эволюция их размеров	14
7	<i>Балахонов Сергей Васильевич, МГУ, Факультет Наук о Материалах</i>	Гидротермальный синтез нановискеров на основе V_2O_5 и исследование их физико-химических свойств	15
8	<i>Гордеева Корнелия Сергеевна, МГУ, Фак. Наук о Материалах</i>	Синтез однодоменных частиц $SrFe_{12}O_{19}$ из стекла состава $14SrO-6Fe_2O_3-12B_2O_3$	16
9	<i>Маслов Михаил Михайлович, аспирант МИФИ</i>	Моделирование углеводородных наноструктур на основе кубана C_8H_8 в рамках неортогональной модели сильной связи	17
10	<i>Калгин Александр Владимирович, аспирант Воронежского Гос. Тех. Университета</i>	Магнитоэлектрический эффект в слоистых композитах $PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ и $Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$	18

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

№	Авторы	Название доклада	Стр.
11	<i>Баранова Елена Каримовна, кхн, ИФХЭ РАН</i>	Модифицирование углеродных материалов наноразмерными частицами металлов и применение этих комплексов на практике	20
12	<i>Горшкова Ольга Владимировна, аспирант ИФХЭ РАН</i>	Исследование фрактальных характеристик углеродных нанотрубок	21
13	<i>Исмагилов Ринат Рамилович, аспирант МГУ каф. физики полимеров и кристаллов</i>	Физикохимические процессы в газоразрядной плазме при осаждении наноуглеродных пленок	22
14	<i>Тюрнина Анастасия Васильевна, аспирант МГУ каф. физики полимеров и кристаллов</i>	Топологические особенности графитных плёнок нанометровой толщины	23
15	<i>Копылов Петр Геннадьевич, аспирант МГУ, каф. физики полимеров и кристаллов</i>	Новый метод получения алмазных микрокристаллов пирамидальной формы	24
16	<i>Погосян Александр Сергеевич, аспирант ИФХЭ РАН</i>	Темплатный синтез углеродных наноматериалов с применением пористого монолитного аэрогеля оксигидроксида алюминия	25
17	<i>Бервено Александр Викторович аспирант, Кемеровский фил. инст-та химии твердого тела и механохимии, СО РАН</i>	Исследование сорбционно-кинетических свойств углеродных молекулярных сит	26

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ

№	Авторы	Название доклада	Стр.
18	<i>Гринь Лилия Владимировна Моск. Гос. Академия Тонкой Хим. Технологии - ИФХЭ РАН</i>	Исследование структурных изменений по спектрам внутреннего трения в наноматериалах	28
19	<i>Пашинин Андрей Сергеевич, аспирант ИФХЭ РАН</i>	Анализ смачивания как метод изучения гетерогенности, топографии поверхности и взаимодействия поверхности с тестовыми жидкостями; получение покрытий для электротехнических резин и изучение их гидрофобных свойств	29
20	<i>Старииков Владислав Анатольевич, аспирант ИФХЭ РАН</i>	Динамические испытания в области сверхмалых деформаций	30
21	<i>Меньшиков Евгений Александрович, ИФХЭ РАН</i>	Атомно-силовая интерференционная микроскопия	31
22	<i>Тюрин Денис Николаевич, аспирант ИФХЭ РАН</i>	Методы интеллектуального поиска и обработки информации в современных нанотехнологиях	32

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКОХИМИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНОВ

N	Авторы	Название доклада	Стр.
1	<i>Логачева Надежда Михайловна, аспирант ИФХЭ РАН</i>	Синтез и исследование мезоморфизма новых окта-(бензо-15-краун-5)-замещенных фталоцианина и фталоцианинатов переходных металлов	35
2	<i>Виноградова Екатерина Викторовна, РХТУ - ИФХЭ РАН</i>	Синтез 5,15-ди-фенил-10,20-ди-бром-порфирина цинка	36
3	<i>Яцук Юлия Петровна, аспирант ИФХЭ РАН</i>	Супрамолекулярные биспорфириновые клетки	37
4	<i>Кириченко Елена Николаевна, аспирант ИФХЭ РАН</i>	Супрамолекулярные комплексы порфиринов	38
5	<i>Плачев Юрий Александрович, ИФХЭ РАН</i>	Флуорензамещенные порфирилаты Ni(II), Pd(II), Pt(II) и Mg(II): синтез, строение и люминесцентные свойства	39

САМООРГАНИЗАЦИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

N	Авторы	Название доклада	Стр.
6	<i>Дубас Анастасия Леонидовна, аспирант ИФХЭ РАН</i>	Самосборка наноразмерных планарных и глобулярных структур на основе эпоксидного олигомера и циклена	41
7	<i>Ефимова Ирина Георгиевна, аспирант каф. физ-химии, Химический институт им. А.М. Бутлерова КГУ, Казань</i>	Самоорганизация наноструктурированных тонких пленок на основе дипептидов L-ALA-L-VAL и L-VAL-L-ALA индуцируемая парообразными органическими соединениями	42
8	<i>Селиванова Александра Владимировна, аспирант, ИФХЭ РАН</i>	Наночастицы палладия, стабилизированные сополимером N-винилимидазола и N-винилкапролактама, как эффективный рециклизуемый катализатор ароматического цианирования	43

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ
СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

N	Авторы	Название доклада	Стр.
9	<i>Беилин Игорь Леонидович , докторант Казанского госу- дарственного технологического университета (КГТУ)</i>	Новые сополимерные продукты на основе цикли- ческих карбонатов и изоцианатосодержащих со- единений	45
10	<i>Колесникова (Сотникова) Елена Федоровна, аспирант «МАТИ» - РГТУ им. К.Э. Циолковского, ИФХЭ РАН</i>	Сравнительная оценка молекулярной массы гли- цидиловых эфиров олигооксипропиленгликолей методами протонного магнитного резонанса и гель-проникающей хроматографии	46
11	<i>Борисевич Анна Александровна, ИФХЭ РАН</i>	Сорбция и диффузия воды в полиакриловой ки- слоте	47
12	<i>Гладких Юлия Юрьевна, аспирант ИФХЭ РАН</i>	Деформационно-прочностные и адгезионные свойства сополимеров этилена с винилацетатом	48
13	<i>Будылин Никита Юрьевич, аспирант ИФХЭ РАН</i>	Сравнительные исследования диффузии и фазо- вых равновесий в системах эпоксидные олигоме- ры-термопласты	49
14	<i>Полозков Ким Александрович, аспирант ИФХЭ РАН</i>	Исследование деструкции ПВХ и фазовых пре- вращений, происходящих в результате этого про- цесса	50

***ОТДЕЛЕНИЕ
ФИЗИКОХИМИЯ НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ***

***СЕКЦИЯ
ФОТОННЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ***

НАНОСТРУКТУРЫ ЯДРО/Ag-ОБОЛОЧКА КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕРМОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ ГИПЕРТЕРМИИ ОПУХОЛЕЙ

М.А. Филиппенко, М.Е. Карцева, В.В. Высоцкий, О.В. Дементьева

Лаборатория поверхностных явлений в полимерных системах
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект д.31, г. Москва 119991, Россия
e-mail: dema_ol@mail.ru

В последние годы большое внимание исследователей привлекают композитные частицы с диэлектрическим ядром и оболочкой из Au или Ag, способные выступать в качестве термосенсибилизаторов в локальной лазерной гипертермии опухолей. Эта способность обусловлена тем, что максимум поверхностного плазмонного резонанса (ППР) таких структур можно настраивать на заданную длину волны (например, смещать его в длинноволновую область) путем изменения (увеличения) отношения диаметра ядра к толщине оболочки. Согласно теоретическим оценкам, по своим оптическим характеристикам композитные частицы с Ag оболочкой существенно превосходят аналогичные структуры с оболочками из Au, однако получить их на практике достаточно сложно.

Возможность синтеза сплошной серебряной оболочки на частицах-ядрах из полистирольного латекса путем доразщивания адсорбированных на ядрах наночастиц Ag в растворе, содержащем ионы Ag^+ и аскорбиновую кислоту, была продемонстрирована нами ранее. Представленная работа является продолжением этих экспериментов и посвящена разработке способов получения композитных частиц ядро/Ag-оболочка, потенциально пригодных для диагностики и терапии опухолей. (При этом были использованы частицы-ядра различных природы и формы).

Основные результаты работы состоят в следующем.

Синтезированы композитные наноструктуры со сферическими ядрами из SiO_2 (или ядрами анизотропной формы из FeOОН) и серебряной оболочкой. Выполнен анализ спектров поглощения таких структур, и установлено, что максимум ППР для них находится в диапазоне 600–900 нм, т.е. имеет место его сильный батохромный сдвиг относительно положения, характерного для резонанса обычных сферических наночастиц серебра.

Выполнены эксперименты по модификации композитных частиц ядро/Ag-оболочка молекулами тиолированного полиэтиленгликоля (ПЭГ) или поливинилпирролидона и исследована их устойчивость в растворе сильного электролита (NaCl).

Показано, что конъюгирование частиц ядро/Ag-оболочка с молекулами тиолированного ПЭГ обеспечивает их пролонгированную циркуляцию в кровяном русле и, как следствие, повышает эффективность их термосенсибилизирующего действия в локальной гипертермии опухолей.

В настоящее время проводятся исследования *in vivo* полученных наноструктур «ядро/оболочка» в локальной лазерной гипертермии.

**ОСОБЕННОСТИ МАТРИЧНОГО СИНТЕЗА ПОЛИАНИЛИНА В СМЕСИ МАТРИЦ
РАЗЛИЧНОГО ТИПА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОБРАЗУЮЩИХСЯ
ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ**

А.А. Исакова, О.Л. Грибкова, А.А. Некрасов, В.Ф.Иванов, А.В.Ванников.

Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,

Ленинский проспект д.31, г. Москва 119991, Россия

Лаборатория Электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах.

Полианилин (ПАНИ), относящийся к классу проводящих полимеров, является уникальным объектом для исследований и перспективным в плане практического применения. В последнее время разработано множество способов модификаций этого полимера с целью улучшения его физико-химических свойств. Одним из них является матричная полимеризация, приводящая к образованию интерполимерных комплексов ПАНИ. Нами разработан способ матричной полимеризации в присутствии полисульфокислот, имеющих различное химическое строение и разную степень жесткости полимерного остова. Было установлено, что гибкоцепная поликислота приводит к значительному ускорению процесса полимеризации по сравнению с низкомолекулярной и жесткой полимерной кислотой.

Исследованы электрохимические, спектральные и спектроэлектрохимические свойства образованных ИПК. Показано, что свойства ПАНИ зависят главным образом от химической структуры использованной поликислоты. Установлено, что ПАНИ полученный в смеси поликислот и в присутствии жесткоцепной поликислоты демонстрируют сильное поглощение в области делокализованных носителей заряда. Нами впервые показано, что в смеси гибкой и жесткой поликислот скорость синтеза полианилина ускоряется в несколько раз по сравнению со скоростью синтеза на жесткой матрице. При этом спектральными методами было установлено, что при полимеризации анилина в смеси кислот доминирует жесткоцепная поликислота, т.е. она выступает в качестве блокатора для процесса полимеризации анилина на гибкоцепной поликислоте. Разработанные методы полимеризации могут быть применены для получения полимеров с заданными свойствами.

Полученные комплексы могут быть эффективно использованы для создания высокочувствительных и селективных устройств (сенсоры химических и биологических объектов, сорбенты), антикоррозионных, проводящих, электрохромных покрытий, а также в качестве инжестирующих и излучающих слоев в электролюминесцентных устройствах.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Н.А. Саполетова, К.С. Напольский

Факультет Наук о Материалах МГУ им. М.В.Ломоносова

В настоящее время исследования фотонных кристаллов (ФК) принадлежат к числу молодых и бурно развивающихся направлений физики конденсированных сред, оптики и материаловедения. Фотонные кристаллы – это материалы, структура которых характеризуется строго периодическим изменением коэффициента преломления в масштабах, сопоставимых с длиной волны света. Такие структуры обладают оптической запрещенной зоной, возникновение которой является следствием брэгговского отражения электромагнитных волн на периодическом возмущении профиля диэлектрической проницаемости. Одним из способов создания периодической модуляции диэлектрической проницаемости является получение ФК на основе монодисперсных микросфер, которые при определенных условиях образуют плотнейшую шаровую упаковку (ПШУ). В последнее время получили распространение инвертированные фотонные кристаллы (ИФК), которые получают заполнением пустот синтетических ФК требуемым веществом с последующим удалением матрицы. Эти структуры позволяют получить большой контраст диэлектрических проницаемостей, что необходимо для получения полной запрещенной зоны. Синтез ИФК с комбинированными оптическими и, например, магнитными, люминесцентными, электрохромными, сегнетоэлектрическими и др. свойствами может привести к созданию материалов, не имеющих в настоящее время аналогов, ввиду возможности как прямой, так и/или обратной связи между оптическими свойствами фотонных кристаллов и функциональными свойствами внедренного вещества.

В рамках данной работы была оптимизирована методика получения фотонных кристаллов и инвертированных структур на их основе. На первом этапе работы была разработана новая методика получения ФК на основе полистирольных микросфер (ПМ) на проводящей подложке (ПО), представляющая собой вертикальное осаждение микросфер с приложением потенциала. Было показано, что пленки ФК, полученные методом осаждения ПС микросфер на незаряженные или противоположно заряженные по отношению к микросферам подложки ПО, обладают преимущественно ГЦК структурой. Осаждение микросфер на подложку с противоположным зарядом приводит к образованию дефектной структуры получаемых образцов.

Полученные пленки ФК на проводящих подложках были использованы в качестве матриц для синтеза ИФК путем электрокристаллизации металлов (Ni, Co, Pd) в пустотах ФК из полистирольных микросфер с последующим растворением матрицы в толуоле. Следует отметить, что использованный подход позволяет добиться наиболее полного заполнения пустот ФК требуемым веществом, что не достижимо при использовании стандартных методов пропитки. Хроноамперометрические кривые, получаемые в процессе заполнения пустот ФК содержат информацию как о структуре исходной матрицы, так и о самом процессе заполнения. Также была показана возможность прецизионного контроля толщины получаемого при электроосаждении ИФК.

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

А.Д. Дмитриев

Лаборатория «Электронные и фотонные процессы в полимерных наноматериалах»
Института физической химии и электрохимии РАН им. А.Н.Фрумкина

Органические электролюминесцентные структуры являются ключевыми компонентами в разработке и создании следующего поколения устройств отображения информации (дисплеев), а также принципиально новых твердотельных источников освещения. Успехи в развитии OLED-технологий напрямую связаны не только с уровнем фундаментальных исследований в области материаловедения, но и с совершенствованием технологических методов формирования OLED-структур. Несмотря на достигнутые успехи в синтезе новых высокоэффективных люминофоров, электронно-дырочных проводящих материалов, а также понимании природы процессов на межслойных границах многослойных OLED, структуры и свойств самих слоев, остаётся ряд фундаментальных и технологических проблем, ждущих своего решения. Особое внимание направлено на поиск новых материалов и разработку технологических подходов к получению наноразмерных рабочих слоев и формированию на их основе OLED-структур, обладающих требуемыми свойствами.

В ходе работы получен ряд высокоэффективных светоизлучающих органических металлокомплексов с электронной проводимостью. Методом вакуумной сублимации проведена глубокая очистка синтезированных соединений. При использовании методики термического вакуумного испарения при давлении остаточных газов $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. разработана технология формирования особо тонких инжекционных, транспортных и светоизлучающих слоев толщиной от 2 до 100 нм. Лабораторная технология получения многослойных светодиодных структур адаптирована к замкнутой технологической линии на базе многоцелевого модульного комплекса MBRAUN. Одновременно использован измерительный комплекс, обеспечивающий сбор и обработку данных об основных оптоэлектронных свойствах органических светодиодов, в состав которых включены как полимерные, так и низкомолекулярные функциональные слои. Получены спектры фото- и электролюминесценции, а также вольтамперные и яркостные характеристики OLED-структур. Измерены величины квантовой эффективности светодиодных структур. На основании проведенных исследований получены гибридные многослойные структуры с яркостью излучения, превышающей 3000 кд/м^2 .

**ВЛИЯНИЕ АРХИТЕКТУРЫ СВЕТОАККУМУЛИРУЮЩИХ СИСТЕМ
НА СКОРОСТЬ И КВАНТОВЫЙ ВЫХОД ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ**

А.С. Белов, В.В. Еремин

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, кафедра физической химии

119991, Москва, ГСП - 1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

e-mail: asbelov@list.ru

Процессы переноса и аккумуляции солнечной энергии в живых организмах протекают в высокоорганизованных структурах – фотосистемах, являющихся супра-молекулярными комплексами органических молекул – хромофоров (пигментов) с белком. Высокий квантовый выход этих процессов делает фотосистемы перспективными для создания их искусственных аналогов, предназначенных для преобразования световой энергии в энергию химических связей.

В данной работе для описания динамики переноса энергии от электронно-возбужденного пигмента в фотосистеме к реакционному центру была разработана и использована квантоводинамическая модель, которая на основе данных о пространственном строении фотосистем и с использованием квантовой теории диссипации (теории Редфилда) позволяет рассчитать динамику миграции энергии возбуждения в фотосистеме. Решение уравнений Редфилда позволяет определить заселенности отдельных пигментов внутри фотосистемы и квантовый выход переноса энергии в ее реакционный центр. В нашей работе впервые в явном виде учтены физико-химические свойства белкового окружения, что позволило полностью отказаться от использования в расчетах феноменологических параметров.

Данная модель использована для расчета динамики переноса энергии в двух природных и восьми модельных фотосистемах. Это позволило определить ключевые факторы, определяющие скорость и эффективность переноса энергии. Один из основных результатов работы заключается в следующем: показано, что эффективность начальных стадий фотосинтеза определяется не столько взаимным пространственным расположением хромофоров в фотосистеме, сколько их взаимной ориентацией.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-03-32921).

***ОТДЕЛЕНИЕ
ФИЗИКОХИМИЯ НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ***

***СЕКЦИЯ
НАНОРАЗМЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ И МАТЕРИАЛЫ***

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КАРБОКСИМЕЦИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЭВОЛЮЦИЯ ИХ РАЗМЕРОВ

А.В. Гусельникова, О.Я. Урюпина, В.В. Высоцкий

*Лаборатория физикохимии коллоидных систем
ИФХЭ РАН*

119071, Москва, В-71, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

e-mail: roldugin@phycbe.ac.ru

Наночастицы серебра привлекают к себе повышенное внимание ученых благодаря их необычным электронным, физическим, химическим и оптическим свойствам. Большой интерес представляет синтез наночастиц в среде различных полимеров, которые, с одной стороны, являются стабилизаторами наночастиц, а с другой – придают им новые функциональные особенности, которые могут быть использованы в различных приложениях.

В данной работе проведено исследование влияния условий синтеза на закономерности формирования наночастиц серебра в водном растворе карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), распределение по размерам, эволюцию этого распределения, а также на ζ -потенциал наночастиц и его изменение во времени.

Дисперсии наночастиц серебра были синтезированы в водных растворах КМЦ методом химического восстановления и исследованы методами динамического рассеяния света и УФ-спектроскопии. В результате проведенных нами исследований установлено, что использование КМЦ позволяет получать стабильные системы наночастиц серебра с достаточно узким спектром распределения частиц по размерам, а изменение рН раствора дает возможность варьировать размеры наночастиц в достаточно широких пределах. При 20⁰С увеличение рН приводит к практически линейному уменьшению размера наночастиц. Значение ζ -потенциала в образцах с разным значением рН со временем стремится к одной величине для всех исследованных образцов. При исследовании старения раствора наночастиц серебра, сформированных в растворе КМЦ, было обнаружено, что для большого числа синтезированных наносистем эволюция распределения частиц по размерам идет по законам, отличным от общепринятых для коллоидных систем. Увеличение температуры синтеза наночастиц приводит, как правило, к незначительному увеличению размеров частиц. Установлено, что изменение соотношения компонентов в исследуемом диапазоне концентраций влияет на размер наночастиц незначительно, но сказывается на их эволюции во времени.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОВИСКЕРОВ НА ОСНОВЕ V_2O_5 И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

С.В. Балахонов, Б.Р. Чурагулов

Факультет Наук о Материалах, Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова
e-mail: Balakhonov@inorg.chem.msu.ru

Современное развитие молекулярной наноэлектроники проявляет тенденцию к уменьшению габаритов цифровых микроустройств, основным препятствием чему является сложность уменьшения размеров источников питания, без потери при этом их электрохимических свойств. Пленочные электроды нового поколения на основе V_2O_5 способны заполнять «мертвые» пространства устройств за счет своих компактных размеров, решая тем самым данную проблему.

Цель настоящей работы - разработка методики синтеза вискеро́в на основе оксидов ванадия гидротермальным (ГТ) и гидротермально-микроволновым (ГТ-МВ) методами, а также исследование их физико-химических свойств для выявления возможности применения в качестве электродного материала в литий-ионных аккумуляторах.

Полученные образцы вискеро́в исследовались различными физико-химическими методами диагностики. Методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии установлено, что вискеро́ы представляли собой волокна с толщиной $\sim 50-100$ нм и длиной 3-4 мкм (аспектное отношение достигало 40000/1).

Согласно данным РСМА, РФЭС и ТГА установлен состав вискеро́в $M_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ ($M=Mg^{2+}$, Ba^{2+} , Zn^{2+} , H^+).

На основании резистивных измерений и метода УФ-видимой спектроскопии установлено, что эти кристаллы являются примесными полупроводниками.

Методами гальваностатического циклирования и вольтамперометрии исследованы электрохимические свойства Ва-замещенных вискеро́в [1]. Основным преимуществом данного объекта можно назвать стабильность высокой величины разрядной емкости (~ 140 мАч/г).

Литература:

1. Т.Л. Кулова, А.М. Скундин, С.В. Балахонов, Д.А. Семененко, Е.А. Померанцева, А.Г. Вересов, Е.А. Гудилин, Б.Р. Чурагулов, Ю.Д. Третьяков // *Защита металлов* 2008 **44** (1) 1-4.

**СИНТЕЗ ОДНОДОМЕННЫХ ЧАСТИЦ $SrFe_{12}O_{19}$
ИЗ СТЕКЛА СОСТАВА $14SrO-6Fe_2O_3-12B_2O_3$**

К.С. Гордеева^а, Л.А. Трусов^а, С.Е. Кушнир^а, П.Е. Казин^б, Ю.Д. Третьяков^{а,б}

^а Московский государственный университет, Факультет наук о материалах, Воробьевы горы, МГУ, 1-73,
Москва, Россия, 119991

^б Московский государственный университет, Химический факультет, Воробьевы горы, МГУ, 1-3,
Москва, Россия, 119991

Гексаферрит стронция $SrFe_{12}O_{19}$ является магнитотвёрдым материалом, широко используемым в промышленности для создания постоянных магнитов. Однодоменные частицы гексаферрита обладают высоким значением коэрцитивной силы, поэтому синтез субмикронных частиц $SrFe_{12}O_{19}$ представляет особый интерес. Помимо этого гексаферрит стронция характеризуется высокой термической и химической стабильностью и относительно низкой стоимостью.

Удобным методом синтеза однодоменных частиц гексаферритов является кристаллизация оксидных стекол. Этот способ позволяет путем варьирования состава исходного стекла и условий его термообработки получать кристаллиты гексаферритов требуемых размеров, формы.

Настоящая работа посвящена исследованию кристаллизации стекла состава $14SrO-6Fe_2O_3-12B_2O_3$. Целью работы является синтез высокодисперсных частиц гексаферрита стронция стеклокерамическим методом, а также установление влияния условий термообработки на микроструктуру материала и его магнитные свойства.

Путём закалки оксидного расплава было получено стекло состава $14SrO-6Fe_2O_3-12B_2O_3$. Образцы стеклокерамики синтезировали путём отжига стекла при температурах 600 – 900°C в течение 2 часов с последующей закалкой на воздухе. Частицы гексаферрита были выделены путем растворения немагнитной матрицы образцов стеклокерамики в 4% соляной кислоте.

Был определён фазовый состав, микроструктура и магнитные свойства синтезированных образцов, отожжённых при различных температурах. Гексаферрит присутствовал в образцах, отожжённых при температурах 700 - 900°C. Частицы гексаферрита представляли собой гексагональные пластинки. Отношение диаметра к толщине уменьшалось при повышении температуры термообработки. Коэрцитивная сила увеличивалась при увеличении температуры отжига и достигала значения 6500 Э.

МОДЕЛИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ КУБАНА C_8H_8 В РАМКАХ НЕОРТОГОНАЛЬНОЙ МОДЕЛИ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ

М.М. Маслов

Московский инженерно-физический институт (Государственный университет)
Каширское шоссе д.31, г Москва 115409, Россия
e-mail: Mike.Maslov@gmail.com

Сильно деформированные углеводородные молекулы (highly strained hydrocarbons) представляют собой как фундаментальный, так и практический интерес. С момента своего синтеза кубан C_8H_8 (см. рис. 1) интенсивно исследовался теоретически и экспериментально как перспективное энергоемкое вещество. Считается, что кубан и производные от него кластеры могут найти применение в фармацевтике, для создания жидкокристаллических соединений, в качестве основы для накопителей данных и т. д.

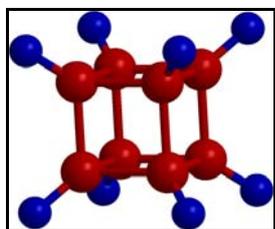


Рис. 1. Молекула кубана C_8H_8

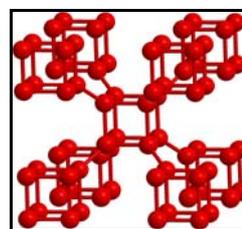


Рис. 2. Фрагмент структуры суперкубана

Целью данной работы было компьютерное моделирование кубана C_8H_8 , метилкубана C_9H_{10} , а также одномерных, двумерных и трехмерных структур, образованных из производных от кубана кластеров на основе специально разработанного для этой цели неортогонального потенциала сильной связи [1]. Детально изучены каналы и продукты распада кубана C_8H_8 [2] и метилкубана C_9H_{10} [3], а их динамика при $T = (1050 - 2100)$ К. Определены энергии активации и частотные факторы в формуле Аррениуса, что позволило найти температурную зависимость времени жизни. Выполнены квантово-химические расчеты одномерных, двумерных и трехмерных структур на основе кубана C_8H_8 . Продемонстрирована принципиальная возможность синтеза таких систем. Рассчитаны энергии связи и длины связей в макроскопических структурах. Показано, что суперкубан (см. рис. 2) не является сверхплотным материалом, как считалось ранее, и обладает плотностью меньше, чем у алмаза [4].

Литература

1. Подливаев А.И., Маслов М.М., Опенов Л.А. Неортогональный метод сильной связи для углеводородных соединений // Инженерная физика. 2007. № 5. С. 42.
2. Лобанов Д.А., Маслов М.М., Подливаев А.И., Опенов Л.А. Термическая устойчивость кубана C_8H_8 // ФТТ. 2009. № 3. в печати.
3. Маслов М.М. Моделирование термического распада молекулы метилкубана C_9H_{10} // Химическая физика. 2009. в печати.
4. Maslov M.M. Theoretical modeling of the cubane-based chains, networks and bulks // J. Phys.: Conf. Ser. 2008. V. 129. P. 012045.

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СЛОИСТЫХ КОМПОЗИТАХ

С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, А.В. Калгин, Е.С. Григорьев

Воронежский государственный технический университет

Слоистые композиты получали из предварительно поляризованного в оптимальных условиях промышленного пьезокерамического материала PZT и марганец-цинкового феррита MZF. Из образцов PZT и MZF алмазной пилой вырезались плоскопараллельные пластины. Используемые в магнитоэлектрических (МЭ) экспериментах образцы PZT и MZF имели толщины 0.3; 0.6 мм и 0.3; 0.6; 0.9; 1.2 мм соответственно. Отношение длины к ширине для PZT составляло 8 мм : 6 мм, для MZF – 6 мм : 6 мм. Пластины пьезокерамики и феррита поочередно склеивались эпоксидным компаундом, соблюдая направление поляризации PZT. Электроды наносились методом вжигания серебряной пасты. Структура исследуемого композита приведена на рис. 1.

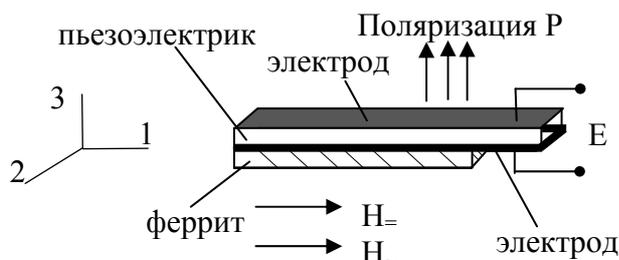


Рис. 1. Схематическое изображение двухслойной структуры.

В ходе работы по изучению МЭ эффекта было выявлено, что на частоте электромеханического резонанса имеет место рост поперечного МЭ коэффициента по напряжению (α_{31}) с увеличением толщины магнестрикционного слоя. Обнаруженная закономерность предположительно объясняется увеличением силы воздействия феррита MZF на пьезокерамику PZT в магнитном поле. Величина α_{31} имеет максимальное значение 45.8 мВ/(см·Э), когда толщина слоя MZF составляет 1.2 мм. Изготовление трёхслойной структуры MZF-PZT-MZF является эффективным методом для существенного увеличения α_{31} , которое достигает 79.6 мВ/(см·Э). Сделанная по модели эффективных параметров оценка величины МЭ связи для двухслойной структуры PZT-MZF даёт удовлетворительное соответствие расчётной и экспериментальной величин.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (грант № 07-02-00228) и CRDF (проект № PG 05-010-1).

***ОТДЕЛЕНИЕ
ФИЗИКОХИМИЯ НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ***

***СЕКЦИЯ
УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ***

МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ И ПРИМЕНЕНИЕ ЭТИХ КОМПЛЕКСОВ НА ПРАКТИКЕ

Е.К. Баранова
МЦАИ РАН, ИФХЭ РАН

Проведенные научные исследования дают возможность получать новые, действительно инновационные вещества и материалы, обладающие биоцидными, каталитическими, магнитными и электрическими свойствами. Это открывает широкие перспективы для практического использования достижений нанотехнологий в различных отраслях. Например, наночастицы меди могут быть использованы как присадки к техническим маслам, наночастицы цинка могут существенно повысить антикоррозионные свойства покрытий, одновременно снизив их стоимость и улучшив эксплуатационные свойства, наночастицы кобальта могут быть использованы при создании быстровысыхающих покрытий (сиккативов) в лакокрасочной промышленности, а наночастицы кобальта и других магнитных металлов (например, железа) могут найти широкое применение везде, где востребованы их магнитные свойства.

Особый интерес представляют наиболее изученные на сегодняшний день биоцидные свойства наночастиц серебра и модифицированных ими материалов – во всех случаях обнаружено наличие высокой антимикробной активности против широкого спектра видов микроорганизмов.

В настоящее время внедряются новые технологии модифицирования углеродных материалов металлическими наночастицами – коллоидными агрегатами металлов диаметром 2-10 нм, обладающими особыми каталитическими, бактерицидными и магнитными свойствами, отличными как от свойств изолированных атомов, так и от массивного металла.

Чистый углерод образует максимальное количество аллотропных модификаций с очень разнообразными физическими свойствами. Чистый углерод может быть эталоном прозрачности и абсолютно черным телом; диа- и парамагнетиком; диэлектриком и металлом; полупроводником и полуметаллом; сверхтвердым и сверхмягким материалом; теплоизолятором и одним из лучших проводников тепла. Все это, само по себе, уже вызывает изумление, не говоря уже о всей многообразии органической химии. А если еще усилить эти свойства наночастицами металлов...

Химия нанотрубок, наряду с проблемами синтеза, очистки и раскрытия нанотрубок изучает также процессы их модифицирования (заполнение внутренней полости различными реагентами и внедрение атомов и молекул в пространство между отдельными трубками, прививка функциональных групп), адсорбцию газов, использование нанотрубок в качестве матриц для формирования других нанообъектов (нанопроволок) из других веществ и влияния химического модифицирования на электронные, магнитные и механические свойства.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФРАКТАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

О.В. Горшкова, А.Е. Чалых, В.К. Герасимов, В.В. Матвеев

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина,
119991, Москва, Ленинский пр., 31 - go-art@mail.ru*

Фрактальный анализ распределения различных углеродных наполнителей и возникновения агрегатов в процессе смешения в полимерных композитах разработан достаточно подробно [1, 2, 3].

Наряду с этим в настоящее время появился новый, очень перспективный, класс углеродных наполнителей – углеродные нанотрубки. Принципиальное значение для решения проблемы их эффективного использования имеет информация об их структурно-морфологической организации. Решение этой задачи подразумевает корректное количественное описание фазовой структуры в максимально возможно широком интервале размеров и связь геометрических характеристик с методами получения полимерных композитов. В связи с этим возникла необходимость разработки методики фрактального анализа нанотрубок и их агрегатов.

Для решения поставленной задачи образцы, углеродного носителя, на котором были синтезированы нанотрубки, исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ЕМ-301, Philips) с использованием одноступенчатых угольно-платиновых реплик. Кроме этого были исследованы агрегаты углеродных наполнителей той же природы.

Электронно-микроскопическое исследование структуры изучаемых систем выявило несколько уровней структурной организации. Были обработаны типичные микрофотографии исходных агрегатов частиц технического углерода с образовавшимися нанотрубками. Агрегаты представляют собой устойчивое образование, состоящее из индивидуальных частиц технического углерода. Средний размер частиц 0,3 мкм. Для получения информации о механизме образования агрегатов и количественной оценки плотности были рассчитаны значения фрактальной размерности по разработанному ранее алгоритму. Полученные значения свидетельствуют о диффузионно-контролируемом «кластер-частичном» механизме образования фрактального объекта. Такие значения фрактальной размерности являются типичными для агрегатов наночастиц технического углерода [2]. Об этом свидетельствуют полученные ранее данные для объектов с углеродными наполнителями.

Еще одним уровнем структурной организации являются клубки нанотрубок, возникшие в процессе синтеза. Для характеристики индивидуальных нанотрубок была разработана методика определения фрактальной размерности. Значения фрактальной размерности характерны для практически плоских объектов

В ходе данной работы были проведены исследования структурно-морфологических характеристик, результаты электронно-морфологических исследований были обработаны в рамках теории фракталов [4].

Литература

1. Фракталы в физике. Пьетронеро Л., Тозатти Э. ред. М.: Мир, 1988.
2. Горшкова О.В., Чалых А.Е., Герасимов В.К., Матвеев В.В. / Исследование фрактальных характеристик для систем, наполненных техническим углеродом // Сб. Тезисов XV Российского симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. Черногловка. 04 - 07 июня 2007 года. Черногловка: ИПТМ РАН, 2007. С. 148.
3. Фионов А.С., Потапов А.А., Колесов В.В., Герман В.А., Горшенев В.Н./Эффекты скейлинга и дробной размерности в полимерных композитах на основе ПВХ пластизолой // Сб. Тезисов IV Всероссийской конференции «Необратимые процессы в природе и технике». Москва. 29-31 января 2007 года. М: ФИАН, 2007. С.44.
4. Mandelbrot B.B. Fractal: Form, chance and dimension San Francisco: Freeman, 1977.

ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЕ ПРИ ОСАЖДЕНИИ НАНОУГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК

Р.Р. Исмагилов, А.П. Волков, П.В. Швец, А.Н. Образцов

Физический факультет МГУ им. Ломоносова, кафедра физики полимеров и кристаллов

В настоящее время нанокристаллические пленочные материалы представляют значительный научный и технический интерес в связи с их уникальными физическими и химическими свойствами. Нами методом газофазного химического осаждения из метан-водородной газовой смеси, активированной разрядом постоянного тока, были получены углеродные пленки (УП), различающиеся составом (от чистого алмаза до графита) и структурными характеристиками (от микро- до нанокристаллического алмаза, от аморфной сажи до высокоупорядоченных наноразмерных кристаллитов графита или углеродных нанотрубок). Как показали многочисленные эксперименты, даже незначительная вариация параметров процесса приводит к существенным отличиям в свойствах УП. Это привело к необходимости контроля *in situ* процессов, протекающих в газовой фазе и на поверхности. Одним из наиболее простых и эффективных методов такого контроля является метод оптической эмиссионной спектроскопии. Особый интерес представляет получение количественной характеристики состава плазмы – определение концентрации атомов и радикалов, участвующих в плазмохимических реакциях при осаждении УП. В рамках данной работы наибольшее внимание уделялось исследованию пространственного распределения интенсивности излучения, соответствующего углеродным димерам C_2 , являющиеся одним из основных элементов, участвующих при формировании УП. Сравнительный анализ параметров плазмы наряду с результатами КРС спектроскопии и РЭМ позволил определить параметры процесса, которые обеспечивают стабильность осаждения УП с заданными характеристиками.

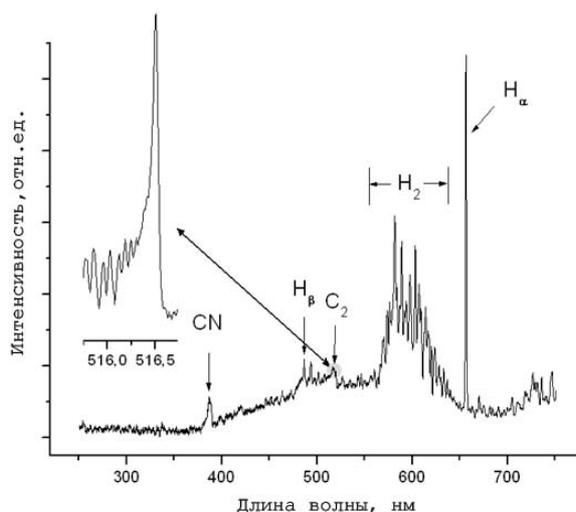


Рис.1. Характерный вид оптического эмиссионного спектра плазмы.

ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГРАФИТНЫХ ПЛЁНОК НАНОМЕТРОВОЙ ТОЛЩИНЫ

А.В. Тюрнина, Е.А. Хестанова, А.Н. Образцов

Физический факультет МГУ им. Ломоносова, кафедра физики полимеров и кристаллов

В последнее время значительно возрос интерес к получению и исследованию атомарно тонких слоев графита, представляющих собой двумерный высокоупорядоченный кристалл. Этот интерес связан с тем, что моноатомные слои графита, называемые также графен (graphene), или пленки, состоящие из нескольких (до 5-6) графеновых слоев обладают рядом необычных свойств. Одним из уникальных свойств графена является баллистический транспорт электронов вдоль слоя атомов, приводящий к возможности наблюдения целого ряда квантово-механических эффектов. Однако, с практической точки зрения, использование этого и других уникальных свойств графена затруднено отсутствием методов его получения, обеспечивающих необходимый уровень повторяемости характеристик, достаточно больших размеров и т.п. требований. Мы представляем результаты исследований, направленных на разработку метода получения графитных пленок нанометровой толщины, а также результаты исследования топологических особенностей полученных графитных пленок.

Для получения графитных пленок использовался метод плазмохимического осаждения. По данным комбинационного рассеяния света, атомно-силовой, электронной и оптической микроскопии плёнки обладают сравнительно гладкой поверхностью и толщиной от 100 до 1 атомных слоёв. На поверхности пленок наблюдается ряд топологических особенностей, для объяснения которых нами предложены соответствующие модели и механизмы. Линейные выступы (Рис. 1а), разделяющие атомарно гладкие участки, является результатом различия в коэффициентах теплового расширения графита и материала подложки (никеля). Кроме этого наблюдаются периодические структуры нанометрового масштаба, по параметрам которых оказалось возможным оценивать толщину плёнки данного участка. Мы также обнаружили спонтанное расщепление графитных пленок, сопровождающееся образованием участков, толщина которых может составлять один или несколько слоёв графена (Рис. 1б).

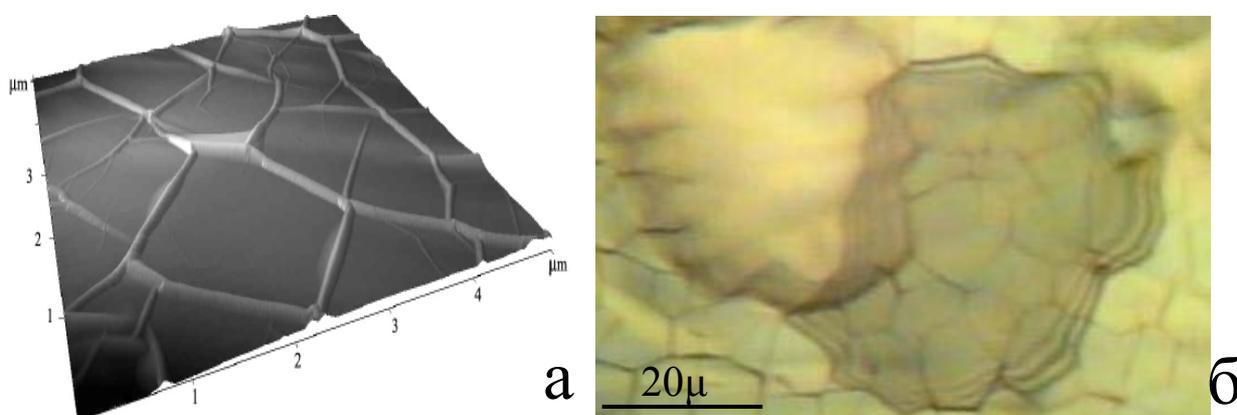


Рис. 1. АСМ изображение тонкой графитной плёнки (а); Микрофотография пузырей с тонкими прозрачными и непрозрачными стенками(б);

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ АЛМАЗНЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ПИРАМИДАЛЬНОЙ ФОРМЫ

М.А. Долганов , П.Г. Копылов *, А.Н. Образцов

Физический факультет, Московский государственный университет, Россия

*Эстонский нанотехнологический центр, Тарту, Эстония

Для ряда практических применений ценностью представляют алмазные кристаллиты, имеющие пирамидальную форму с радиусом закругления вершины в нанометровом диапазоне. Такие кристаллиты могут применяться в частности в наноиндентации, точечной абразивной обработке материалов, сканировании поверхности твердых материалов и биологических объектов с большим разрешением методами атомно-силовой микроскопии (АСМ). Однако существующие методы получения алмазных кристаллитов такой формы не позволяют получить значительного их количества с высоким качеством.

Метод, описанный в данной работе, позволяет получать подобные кристаллиты высокого качества в массовом объеме. Технологический процесс включает в себя два этапа. Первый из них - плазмохимическое осаждение углеродного материала из плазмы, полученной активацией газовой смеси метан-водород в разряде постоянного тока. Получаемый на этом этапе материал содержит две фракции, различающихся степенью упорядоченности. Низкоупорядоченная наноалмазная фракция удаляется на втором этапе технологического процесса посредством окисления на воздухе. Высокоупорядоченная фракция представляет собой совокупность алмазных монокристаллов микронных размеров. Кристаллиты имеют форму правильной четырехугольной пирамиды, имеющие высоту от 5 до 30 мкм, длину стороны основания от 1 до 10 мкм и радиус закругления вершины в диапазоне 1-10 нм (рис.1). Возможность манипуляций над отдельными кристаллитами продемонстрирована на рис.2 на примере зонда для АСМ, полученного путем приклеивания к кремниевому кантилеверу алмазного кристаллита, полученного методом, описанным в работе.

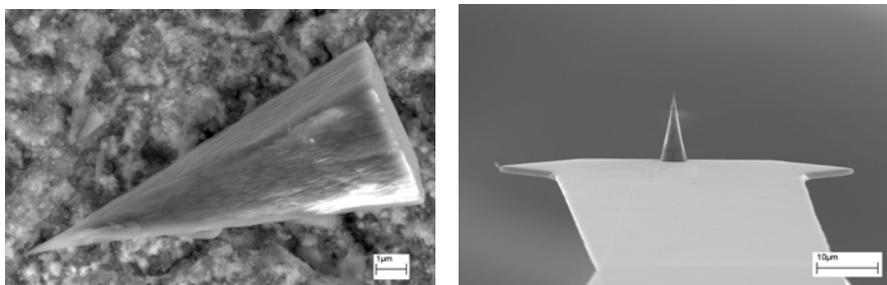


Рис.1 Монокристалл алмаза пирамидальной формы, полученный методом, описанным в работе

Рис.2 Зонд для АСМ, созданный на базе алмазного кристаллита

**ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ С
ПРИМЕНЕНИЕМ ПОРИСТОГО МОНОЛИТНОГО АЭРОГЕЛЯ
ОКСИГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

А.С.Погосян, Н.В.Серебрякова, О.К.Красильникова

Институт физической химии и электрохимии им А.Н.Фrumкина РАН

119991, Москва, Ленинский пр. Д.31

e-mail: vartapet@phychе.ac.ru

В настоящее время большое внимание уделяется синтезу углеродных наноматериалов, перспективных для использования в топливных элементах и системах сохранения водорода. Одним из наиболее перспективных методов получения углеродных наноматериалов является темплатный или матричный синтез. В этом случае формирование структуры нового материала происходит в матрице путем репликации. После пиролиза адсорбированного на поверхности матрицы прекурсора углерода, матрица удаляется. При этом полученный углеродный материал имеет структуру, которая является репликой, т.е. зеркальным отражением исходной матрицы – темплата.

В настоящей работе в качестве темплата использовали, полученный окислением алюминиевой пластинки водяным паром, высокопористый монолитный гидроксид алюминия, представляющий собой монолитный аэрогель, образованный сложным переплетением фибрилл, диаметром 5 нм, и имеющий удельную площадь поверхности по БЭТ от $300 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$.

Пористая структура полученных материалов была оценена из изотерм адсорбции паров азота (77 К) и воды (293 К). Свойства поверхности полученных адсорбентов были исследованы методами колебательной спектроскопии. Спектральные исследования структуры и свойств поверхности полученных углеродных материалов показали, что эти наноматериалы представляют собой однослойные и двухслойные углеродные нанотрубки, структура которых различается в зависимости как от природы, так и от способа нанесения использованного прекурсора углерода. Полученные импрегнированием сахарозы в качестве прекурсора двуслойные нанотрубки имеют средний диаметр около 0.4–0.6 нм, удельную поверхность по БЭТ около $400 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и проявляют полупроводниковые свойства. Импрегнированием фурфурилового спирта получены однослойные углеродные трубки диаметром 1.8 нм с удельной поверхностью до $580 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, обладающие как полупроводниковыми, так и металлическими свойствами.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННО-КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ

А.В. Бервено, В.П. Бервено

КемГУ, КФ ИХТТМ, СО РАН

Углеродные молекулярные сита (УМС) используются для выделения газов (O_2 , N_2 из воздуха; водорода, CO из синтез-газа). Для устойчивого получения УМС с требуемыми свойствами необходимо знание закономерностей формирования их текстуры, а также связи её характеристик с сорбционными, кинетическими свойствами.

Эффективность разделения газов в углеродных молекулярных ситах определяется шириной щелевых пор, размером молекул аренов, боковые поверхности которых являются стенками пор в элементарных нанотекстурных фрагментах (ЭНТФ).

Были изучены УМС из изотропного каменноугольного пека, полученные при разных температурах активации. Для выяснения роли электронообменных свойств молекул аренов – стенок пор УМС во взаимодействии с молекулами сорбатов в данной работе рассмотрели их связь с сорбционно-кинетическими характеристиками. Сорбционные свойства УМС анализировали по данным газовой хроматографии водорода, монооксида углерода, гелия. Оценивали значения удельных удерживаемых объёмов газов и коэффициентов селективности (K_p) разделения H_2 и CO . K_p оценивали из отношения удельных удерживаемых объёмов CO/H_2 . Изменение удерживаемых объёмов газов, K_p газов (H_2/CO) напрямую зависит от межплоскостного расстояния, размеров и электронно-обменных свойств молекул в ассоциатах аренов - ЭНТФ углеродной матрицы УМС. Полученные данные сопоставляли с межплоскостным расстоянием, определяющим ширину пор, и электронно-обменными свойствами, определяющими энергию взаимодействия ЭНТФ УМС с сорбированными молекулами, которые оценивали с помощью квантово-химического моделирования.

В результате работы были сделаны следующие выводы:

1.Изменение коэффициента селективности газов соответствует изменению удерживаемых объёмов H_2 и CO , He .

2.Увеличение температуры получения УМС сопровождается монотонным ростом ширины и некоторым уменьшением высоты элементарных текстурных фрагментов, составляющих их матрицу, а также увеличением селективности разделения газов.

3.Быстрое увеличение селективности разделения H_2 и CO в УМС800 в сравнении с УМС700 объясняется изменением электронодонорной и электроноакцепторной способности молекул аренов, составляющих стенки пор в ассоциатах аренов - ЭНТФ углеродной матрицы УМС, за счёт электронообменного взаимодействия молекул водорода и монооксида углерода с π -электронами ЭТФ.

***ОТДЕЛЕНИЕ
ФИЗИКОХИМИЯ НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ***

***СЕКЦИЯ
МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ***

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПО СПЕКТРАМ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ В НАНОМАТЕРИАЛАХ

Л.В. Гринь , А.Н. Кабанская, В.А. Ломовской

Российская Академия Наук

Институт Физической химии и Электрохимии

им. А.Н. Фрумкина

Московская Государственная Академия Тонкой Химической Технологии им. М.В. Ломоносова

Анализ температурных зависимостей диссипативных потерь в различных структурных системах позволяет сделать следующие выводы:

1 – если система состоит из одной структурной подсистемы, то на спектре $tg\delta - f(T)$ для этой системы будет наблюдаться возрастающий (при повышении температуры) фон внутреннего трения;

2 – данный фон внутреннего трения аналитически может быть описан дифференциальным уравнением модели Максвелла;

3 – физико-механические и физико-химические характеристики (вязкость, упругость, энтальпия и т.д.) системы полностью определяются этими же характеристиками единственной структурной подсистемы;

4 – вязкость η и упругость G системы, рассматриваемой в данном случае с позиции сплошного тела, совпадают соответственно с диссипативным γ и силовым K параметрами агрегатной структурной подсистемы;

5 – если система состоит из нескольких структурно-кинетических подсистем, то каждая из них квазиавтономно реагирует на внешнее силовое воздействие, что проявляется в виде набора локальных диссипативных процессов на спектрах потерь, наблюдающихся при разных температурах.

Исследование физико-механических и физико-химических характеристик различных по химической природе и структуре материалов (или систем) по реакции этих систем на внешнее силовое поле механическое воздействие основаны на анализе параметров переходных функций. В этих исследованиях одной из основных целей является определение соответствия между внутренним структурным строением системы и её реакцией на внешнее воздействие.

**АНАЛИЗ СМАЧИВАНИЯ КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННОСТИ,
ТОПОГРАФИИ ПОВЕРХНОСТИ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОВЕРХНОСТИ С
ТЕСТОВЫМИ ЖИДКОСТЯМИ; ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ
ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ РЕЗИН И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ГИДРОФОБНЫХ СВОЙСТВ**

А.С. Пашинин

Лаборатория поверхностных сил

Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской Академии Наук

Методом цифровой обработки видеоизображений сидящей капли на исследуемой поверхности изучены динамики изменения углов смачивания дистиллированной водой и водными растворами электротехнических силиконовых резин - чистых и покрытых гидрофобизирующим составом.

Исследование силиконовых резин позволило обнаружить многоэтапный процесс установления квазиравновесной формы капли. Впервые обнаружено, что динамика краевого угла определяется двумя процессами, идущими параллельно: изменением режима смачивания от гетерогенного к гомогенному и взаимодействием тестовой жидкости с материалом подложки. Впервые отмечен переход режимов смачивания при краевых углах менее 120 градусов. Также установлено, что растеканию капли, вызванному вторым процессом, присущ барьерный характер.

При этом показано, что краевой угол является характеристикой, чрезвычайно чувствительной к процессу внедрения молекул воды в силиконовую матрицу. Установлено, что гидрофобное покрытие препятствует этому процессу, значительно снижая интенсивность гидрофилизации подложки.

Исследовано поведение краевого угла на необработанных резинах и резинах с покрытием в атмосферных условиях. При этом, с одной стороны, показано, что гидрофобность необработанных резин в условиях эксплуатации не обусловлена выделением из материала изолятора на его поверхность гидрофобных молекул мономеров. Мы установили, что ее причиной является увеличение шероховатости поверхности, вызванное осаждением загрязнений. Вследствие этого такая гидрофобность носит метастабильный характер. С другой стороны, в ходе климатических испытаний продемонстрирована устойчивость покрытий к деградации краевого угла.

Наконец, получены гидрофобные покрытия, устойчивые воздействию к воздействию воды и спиртов.

ДИНАМИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ В ОБЛАСТИ СВЕРХМАЛЫХ ДЕФОРМАЦИЙ

Н.Б. Урьев, Ю.С. Свистунов, В.А. Стариков

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4*

В работе с помощью прецизионного реометра Нааке RS1 исследовалось влияние изменения частоты и амплитуды колебаний на реологические свойства нанодисперсных систем с различным содержанием дисперсной фазы на основе высокодисперсного аэросила. Осцилляция создавалась за счет попеременного вращения внутреннего цилиндра измерительной системы по и против часовой стрелке с заданной частотой и амплитудой.

Для систем с концентрацией дисперсной фазы меньше ККС характерно незначительное влияние изменения частоты (при неизменной амплитуде). При переходе через ККС наблюдается существенное изменение вязкости при изменении частоты (на 2 порядка для суспензий 3, 4% мас. гидрофобного аэросила в вазелиновом масле).

При этом следует отметить, что рост комплексного модуля с увеличением частоты осцилляции происходит менее интенсивно для суспензий с содержанием 3, 4% мас. аэросила по сравнению с суспензиями 1 и 2% мас. аэросила.

Дальнейшее увеличение концентрации дисперсной фазы (после ККС) не оказывает существенного влияния на характер зависимости реологических свойств структурированных нанодисперсных систем от частоты.

Для исследованных структурированных нанодисперсных систем в области линейной вязкоупругости при заданной частоте характерно установление динамического равновесия между разрушением и образованием контактов с соответствующими значениями вязкости и комплексного модуля, которые незначительно меняются до τ_k . При переходе через τ_k наблюдается лавинообразное разрушение структуры с резким ростом деформации и выходом за границы области линейной вязкоупругости.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-03-32232).

АТОМНО-СИЛОВАЯ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННАЯ МИКРОСКОПИЯЕ.А. Меньшиков^{1,2}, О.И. Виноградова¹, И.В. Яминский²¹ Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,² Физический факультет МГУ им. Ломоносоваe-mail: emenshikov@gmail.com

Совмещение принципов интерференционной и атомно-силовой микроскопии в одном приборе позволяет скомпенсировать недостатки каждого из методов, а возможность проведения совмещенных исследований на микро- и нано-уровнях предоставляет широкие возможности при исследовании материалов.

Одним из примеров применения прибора являются исследования поверхностных процессов при деформациях изгиба полимерных пленок. Исследования такого рода могут быть полезны при разработке и создании кантилеверных биосенсоров, а также при исследовании механики полимеров и процессов, происходящих в полимерных пленках при изгибе, таких как изменение шероховатости или процессы крейзования. При совмещенных исследованиях интерференционная микроскопия позволяет измерить величину деформации образца, а атомно-силовая микроскопия - исследовать процессы, происходящие на его поверхности.

На базе атомно-силового микроскопа Фемтоскан создан прототип атомно-силового интерференционного микроскопа (рис. 1). Поданы заявки на получение патента на изобретение.

Основными областями применения прибора являются:

- Материаловедение (исследование прозрачных пленок и нанообъектов)
- Исследование поверхностных процессов (комплексобразование, изменение шероховатости)
- Кристаллография(исследование поверхности кристаллов и процессов роста)
- Биология (исследование клеток, бактерий)
- Метрология

Характеристики разработанного прототипа приведены в таблице

	АСМ	ИМ
Разрешающая способность по горизонтали, нм	1-10	1500 / 750*
Разрешающая способность по вертикали, нм	0.1	160
Размер кадра, мкм ²	4x4	1600x1200 / 800x600*
Максимальное разрешение изображений, пкс ²	512x512	2048x1536
Скорость получения кадров, с-1	0.01	15

*- при использовании дополнительной линзы



Рис.1 Атомно-силовой интерференционный микроскоп

МЕТОДЫ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОГО ПОИСКА И ОБРАБОТКИ ИНФОРМАЦИИ В СОВРЕМЕННЫХ НАНОТЕХНОЛОГИЯХ С САМООРГАНИЗУЮЩИМИ ТЕМАТИЧЕСКИМИ КАРТАМИ КОХОНЕНА

Д.Н. Тюрин, В.А.Котенев

Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,

В последние годы наметилась устойчивая тенденция использования научных разработок в областях лингвистики, искусственного интеллекта и нейрокомпьютинга для реализации поисковых систем. Такая ситуация приводит к созданию поисковых систем нового поколения на новой аппаратной платформе.

В настоящей работе представлена поисковая система с улучшенным отображением смыслового содержания документов на основе самоорганизующихся тематических карт Кохонена (рис.1).

Ключевым архитектурным отличием является наличие сетевых роботов. Сетевые роботы - это программы, которые, исходя из некоторого начального множества ссылок, рекурсивно сканируют Web-страницы, извлекая из них новые ссылки.

Собранные роботами документы складываются в хранилище. Хранилище содержит большое количество объектов данных (Web-страниц). Основные качества хранилище это масштабируемость, эффективная поддержка двух режимов доступа: случайного - для того, чтобы быстро найти конкретную страницу по ее идентификатору, и потокового - для того, чтобы вынуть значительную часть всей коллекции.

Для повышения эффективности поиска используются индексные структуры. За создание этих структур отвечает модуль индексирования.

Получение и выполнение запросов пользователей - это задача модуля "поисковая машина". В основном, поиск осуществляется по индексным структурам, но может - и напрямую по документам в хранилище.

В поисковой системе по результату поиска получается множество документов (рис.1).

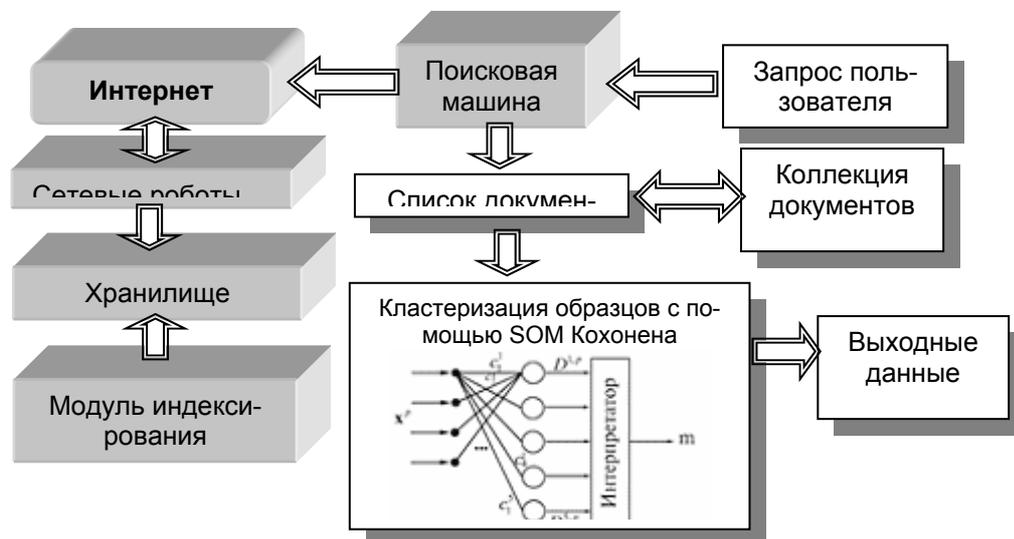


Рис.1 Поисковая система с улучшенным отображением смыслового содержания документов

Для улучшения отображения смыслового содержания документов эффективным является использование нейросетевых интеллектуальных информационных технологий, в частности самоорганизующихся тематических карт Кохонена.

Нейросетевая модель относится к алгебраической модели поиска. Суть таких моделей сводится к представлению документов и запросов в виде векторов. Каждому терму t_i в документе d_j и запросу q сопоставляется некоторый неотрицательный вес w_{ij} (w_i для запроса). Таким образом, каждый документ и запрос может быть представлен в виде k - мерного вектора:

$$d_j \stackrel{\text{def}}{=} (w_{1j}, w_{2j}, \dots, w_{kj}),$$

где k - общее количество различных термов во всех документах.

Сокращение количества данных путём категоризации или группировки их сходных элементов называется кластеризацией данных. Алгоритм функционирования самоорганизующихся карт (Self Organizing Maps - SOM) представляет собой один из вариантов кластеризации многомерных векторов - алгоритм проецирования с сохранением топологического подобия.

В соответствии с правилом обучения Кохонена сеть активизирует нейрон-победитель i^* , где обновляются все j -е нейроны внутри определенной области соседства $N_{i^*}(d)$: $j \in N_{i^*}(d)$, где $N_{i^*}(d) = \{j, d_{ij} \leq d\}$ - множество нейронов с индексами j лежащих внутри области с радиусом d от нейрона-победителя i^* .

Для топологического упорядочивания нейронов выходного слоя в сети Кохонена вводятся признак расстояния между нейронами $r = |i^* - j|$ и функция соседства $\lambda(r) = \lambda(|i^* - j|)$, где i^* - индекс нейрона-победителя; j - индекс текущего нейрона.

Правило соревновательного обучения, предложенное Кохоненом, учитывает расстояние соседей от нейрона-победителя:

$$\Delta w_k = \eta \lambda(r) (x - w_k)$$

Влияние функции соседства $\lambda(r)$ на закон обучения приводит к тому, что ближайшие по установленному индексу к нейрону-победителю соседи «подтягивают» свои коэффициенты, формируя топологию локальных зон подобия близких данных.

В представленной системе отображение топологической структуры организуется в виде пространственной структуры – решётки с узлами – нейронами, координаты которых задают тип пространственной топологии – топологическую функцию. Для этого каждому нейрону внутри слоя назначается определённая пространственная координата, соответствующая топологической позиции (рис. 2).

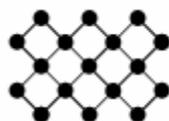


Рис. 2 Пространственная структура сети Кохонена

Итерационный алгоритм обучения сети Кохонена последовательно повторяет два основных этапа: выявление нейрона-победителя, «улавливающего» центр своего кластера, наиболее близкого по топологии входному образу; «подтягивание» весов нейрона-победителя, как соответствующего узла топологической сети, к своему кластеру путем вычисления взвешенной суммы координат своего узла и центра обучающего класса.

В представленной в данной работе системе с помощью самоорганизующихся карт Кохонена можно выявить и исследовать зависимости между различными характеристиками входных образов и выделить сегменты, объединив их по схожим признакам. **Конкретные документы при этом связываются со своими областями карты, причем к каждой области может относиться множество близких по смысловому содержанию документов - тематический класс.** Полученные карты тематических классов могут использоваться для анализа закономерностей в больших наборах данных и документов, полученных поисковой машиной в результате запроса пользователя поисковой системе. Также важно, что при этом могут быть обнаружены неожиданные скопления близких документов и содержащихся в них данных, последующая интерпретация которых пользователем может привести к получению нового знания об исследуемой системе, исследуемой проблеме.

***ОТДЕЛЕНИЕ
ФИЗИКОХИМИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СИСТЕМ***

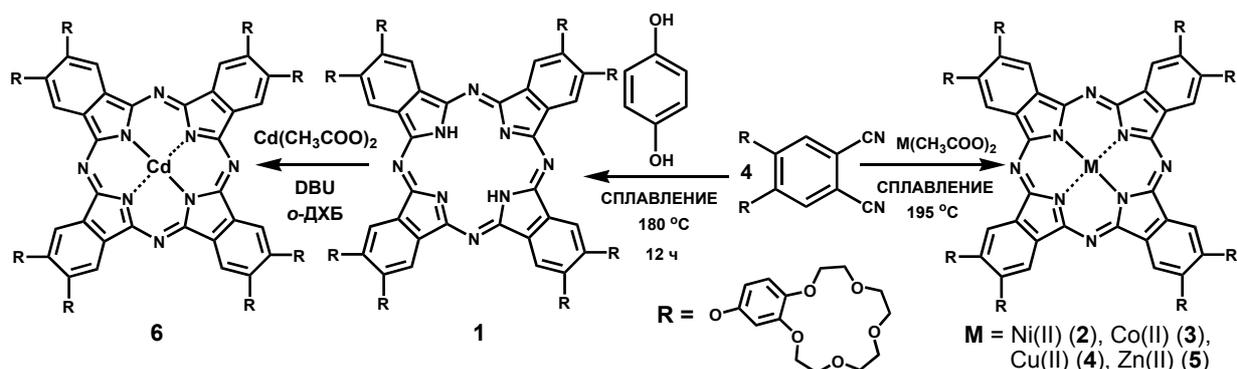
***СЕКЦИЯ
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНОВ***

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЗОМОРФИЗМА НОВЫХ ОКТА-(БЕНЗО-15-КРАУН-5)-ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНА И ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Н.М. Логачева, В.Е. Баулин, О.Б. Аكوпова, А.Ю. Цивадзе

Лаборатория новых физико-химических проблем
Институт Физической Химии и Электрохимии им А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4, г. Москва, 119991, Россия
e-mail: nad_log@mail.ru

В последнее время интенсивно развиваются исследования по молекулярному дизайну фталоцианинов и их комплексов с металлами, способными формировать колончатые и нематические мезофазы. Интерес к таким веществам связан в первую очередь с их необычными физико-химическими свойствами и перспективой применения в качестве нанообъектов, материалов для опто- и микроэлектроники, в нелинейной оптике и др. Нами были синтезированы не известные ранее окта-(бензо-15-краун-5)-замещенный фталоцианин (**1**) и металлокомплексы **2 – 6** (схема 1).



Соединения **1 – 6** выделяли хроматографически на нейтральном Al_2O_3 с использованием в качестве элюента смеси хлороформ – метанол. Строение синтезированных соединений подтверждено методами ЭСП, MALDI-TOF масс-спектрометрии, ЯМР ^1H -спектроскопии для **1**, **2**, **5**, **6** и ЭПР-спектроскопии для **3** и **4**.

Мезоморфизм соединений **1 – 6** был спрогнозирован, а затем изучен с помощью ДСК и термополяризационной микроскопии. В результате этих исследований было обнаружено, что у безметального фталоцианина (**1**) имеются два энантиотропных мезоморфных фазовых перехода. При первом фазовом переходе наблюдается ячеисто-полосчатая текстура, во время второго фазового перехода появляются пальцеобразные домены, характерные для колончатой мезофазы. У фталоцианинатов никеля (**2**) и цинка (**5**) был зафиксирован один фазовый переход, предположительно, в нематическую фазу. Комплексы кобальта (**3**) и меди (**4**) обладают латентным (скрытым) мезоморфизмом, поскольку для них температуры фазового перехода в мезофазу лежат выше температуры его деструкции. Комплекс кадмия (**6**) мезоморфными свойствами не обладает.

СИНТЕЗ 5,15-ДИ-ФЕНИЛ-10,20-ДИ-БРОМ-ПОРФИРИНАТА ЦИНКА**Е.В. Виноградова, Ю.Ю. Енакиева, Ю.Г. Горбунова*, А.Ю. Цивадзе***Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН**Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,**Ленинский проспект д.31, г. Москва 119991, Россия***e-mail: yulia@igic.ras.ru*

Синтетические порфирины и их металлокомплексы нашли применение в различных областях, таких как электролюминесценция, контролируемый полимерный синтез, нелинейная оптика, сенсорика, оптоэлектроника, фотодинамическая терапия рака, гомогенный катализ и т.д. [1].

Композиты на основе порфиринов применяют для получения красного излучения светоиспускающих диодов. Особый интерес в данном контексте вызывают высокоупорядоченные полимерные ансамбли на основе транс-замещенных порфиринов. Удобными прекурсорами для создания таких систем являются ассиметричные 5,15-ди-арил-10,20-ди-бром-замещенные порфирины, обладающие двумя центрами функционализации. Несмотря на большое количество работ, связанных с синтезом и изучением свойств порфиринов различного строения, 5,15-ди-арил-замещенные порфирины изучены сравнительно мало.

В данной работе был осуществлен синтез 5,15-дифенил-порфирина с последующей функционализацией мезо-положений бромом (схема 1). Также был получен комплекс цинка с синтезированным порфирином для последующих исследований влияния металла-комплексообразователя на свойства высокоупорядоченных полимерных электролюминесцентных материалов, прекурсором для которых является синтезированное соединение.

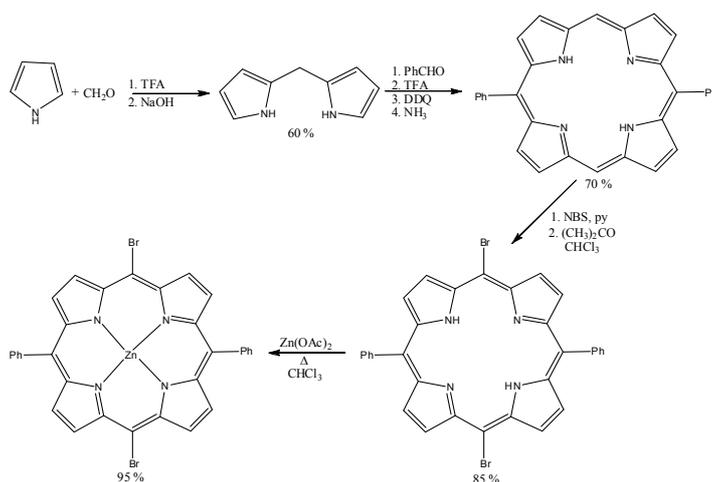


Схема 1. Синтез 5,15-дифенил-10,20-дибром-порфирина цинка.

Строение всех полученных соединений было подтверждено рядом физико-химических методов - ЭСП, ^1H ЯМР-спектроскопией, MALDI-TOF масс-спектрометрией.

[1] The Porphyrin Handbook. (Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press: San Diego, 2000; Vols. 1-10; 2003, Vols. 11-20.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ БИСПОРФИРИНОВЫЕ КЛЕТКИ

Ю. П. Ящук, В. С. Тюрин

Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН
 Институт Физической Химии и Электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
 119991, Москва, Ленинский просп., 31.
 e-mail: Jullietta85@yandex.ru

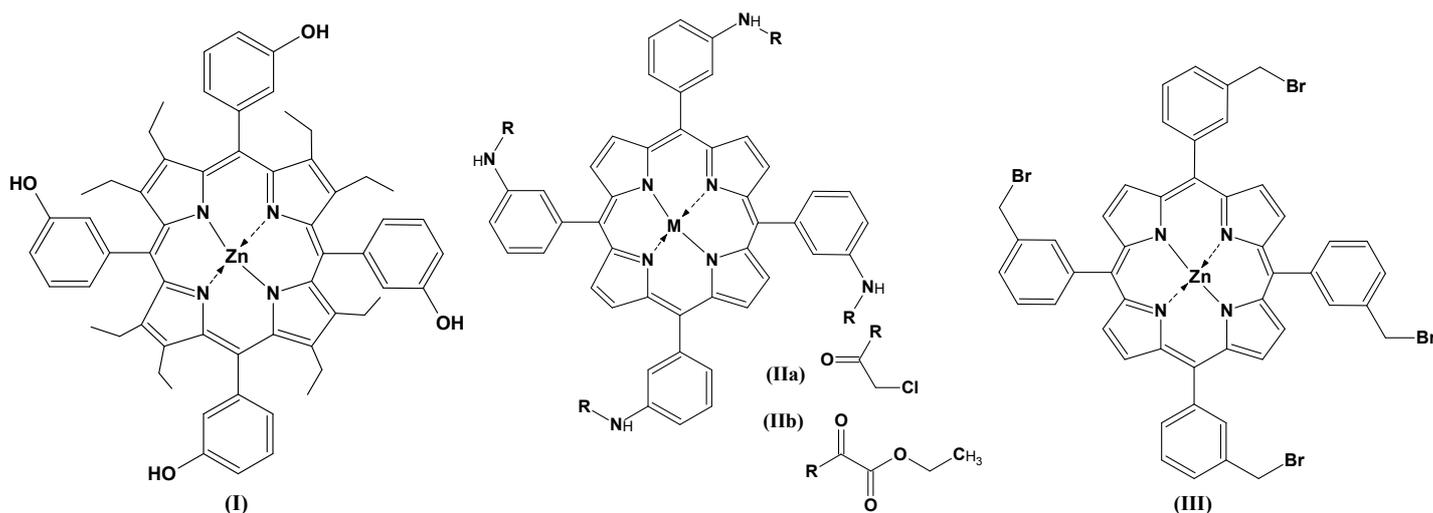
Координационные структуры, содержащие металлопорфирины, представляют собой особую группу структурно-организованных систем, молекулярные компоненты которых обладают уникальной селективностью, а условия их образования и стабильность зависят от природы металла и свойств исходного металлопорфирина, лежащего в основе супрамолекулы.

Целью данной работы является создание супрамолекулярной клетки, состоящей из двух металлопорфириновых фрагментов, соединенных посредством аксиальной координации бидентатного лиганда, а также периферийных центров связывания с катионами металла.

Первоначально были осуществлены попытки синтеза целевой структуры на основе тетракис-мезо-(3-гидроксифенил)порфиринатоцинк. При взаимодействии данного металлопорфирина с катионами лантана и 4,4'-бипиридином было зафиксировано обратимое образование супрамолекулярных димеров различного строения.

С целью получения более устойчивых димерных ассоциатов, дальнейший выбор структурных компонентов формируемой системы был сделан в пользу металлопорфиринов содержащих более сильные лигандные центры на периферии макроцикла и обладающих хорошей растворимостью в неполярной среде.

В ходе работы получен ряд функциональных производных тетрафенилпорфирина: тетракис-мезо-(3-гидроксифенил)октаэтилпорфиринатоцинк (I), производные тетракис-мезо-(3-аминофенил)порфирина (IIa,b), тетракис-(α -бром-*m*-толуол)порфиринатоцинк(III).



Строение ранее не описанных полученных соединений было изучено методами ПМР-спектроскопии, ЭСП, MALDI-TOF-масс-спектрометрии.

На основе полученных металлопорфиринов был разработан дизайн и пути синтеза координационно-связанных димеров в соответствии с поставленной задачей.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПОРФИРИНОВ

Е. Н. Кириченко, В. С. Тюрин

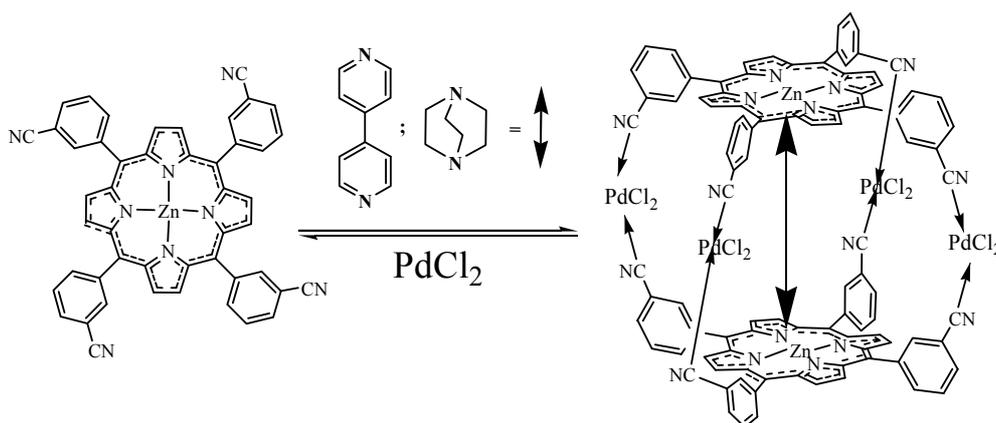
Институт Физической Химии и Электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

119991, Москва, Ленинский просп., 31.

E-mail: kirichenko_ elena@mail.ru

Супрамолекулярные структуры на основе металлопорфиринов являются интересными и перспективными объектами для создания супрамолекулярных устройств и наноструктурированных материалов. Это связано с необычным строением порфириновых систем, и как следствие, их уникальными электронно-оптическими, физико-химическими и другими свойствами.

Целью данной работы является создание самоорганизующихся молекулярных ансамблей на основе металлокомплексов порфиринов. Целевой структурой является металлопорфириновый димер, составные единицы которого удерживаются посредством координации функциональных групп порфириновых структур с катионами металла, образуя, таким образом, супрамолекулярную клетку.



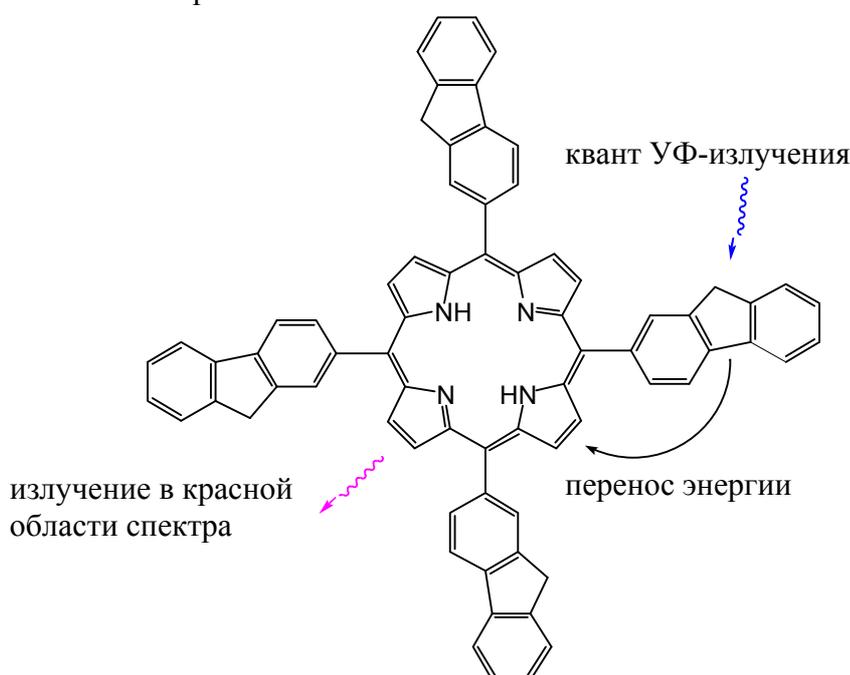
Была рассмотрена способность к процессам самосборки тетраakis-мезо-(3-цианофенил)порфиринатоцинка. Был синтезирован димерный комплекс данного порфиринатоцинка, в котором цианогруппы координировались хлоридом палладия (II), образуя четыре внешних координационных центра между двумя порфириновыми структурами. Таким образом, образовывалась молекулярная клетка, имеющая внутреннюю полость, способную к образованию обратимых координационных связей с экзобидентатными лигандами. В качестве таких лигандов были исследованы 4,4'-бипиридин и DABCO. Образование димерного комплекса и координация внутри супрамолекулярной клетки лиганда были подтверждены данными УФ- и ЯМР-спектров.

ФЛУОРЕНЗАМЕЩЕННЫЕ ПОРФИРИНАТЫ Ni(II), Pd(II), Pt(II) И Mg(II): СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Ю.А. Плачев, А.Ю. Чернядьев А.Ю. Цивадзе

Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН
Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Ленинский пр. д.31, г. Москва 119991, Россия
e-mail: platc@mail.ru

Флуорензамещенные порфирины представляют интерес как соединения с достаточно высоким квантовым выходом флуоресценции (22%). Флуореновые фрагменты в таких соединениях не проявляют собственных люминесцентных свойств, а выполняют функцию “антенн”, то есть передают энергию поглощенного УФ-излучения порфириновому люминофору, из которого реализуется флуоресценция в красной области спектра.



С целью анализа влияния природы металла, связанного с тетрапиррольным циклом флуорензамещенного порфирина, на люминесцентные свойства порфиринового люминофора, нами были получены новые флуорензамещенные порфирилаты d-элементов (никель, палладий, платина) и p-элементов (Mg). Строение новых соединений установлено по данным ЯМР спектроскопии и электронной спектроскопии поглощения. Проведен сравнительный анализ спектров флуоресценции порфирилатов металлов и исходного флуорензамещенного порфирина. Порфирилаты палладия и платины проявляют относительно слабые люминесцентные свойства, порфирилат никеля не проявляет люминесцентных свойств, что может объясняться совпадением энергетических положений переходов флуоресценции порфиринового люминофора и d-d переходов иона Ni^{2+} (поглощение). Порфирилат магния проявляет высокую интенсивность флуоресцентного свечения, квантовый выход флуоресценции составляет 69%. В силу слабых люминесцентных свойств порфирилатов палладия, платины и никеля (отсутствие люминесцентных свойств) и высоких коэффициентов поглощения в видимой и УФ-области спектра данные соединения могут быть перспективны в качестве активных компонентов фотовольтаических устройств, в которых флуоресценция является нежелательным побочным процессом. Порфирилат магния может представлять интерес как активный компонент электролюминесцентных устройств, обеспечивающий свечение в красной области спектра.

***ОТДЕЛЕНИЕ
ФИЗИКОХИМИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СИСТЕМ***

***СЕКЦИЯ
САМООРГАНИЗАЦИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ***

**САМОСБОРКА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛАНАРНЫХ И ГЛОБУЛЯРНЫХ СТРУКТУР
НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА И ЦИКЛЕНА**

А.Л. Дубас, М.А. Калинина, В.В. Арсланов, В.В. Высоцкий

Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский проспект д.31, г.

Москва 119991, Россия

Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем.

Создание и изучение наноразмерных глобулярных и капсулированных наноразмерных полимерных систем, которые могут быть использованы в качестве реакторов для синтеза и иммобилизации наночастиц, а также, для формирования функциональных ансамблей на твёрдых поверхностях, имеет большое фундаментальное и прикладное значение.

В данной работе были впервые подробно изучены смешанные растворы эпоксидного олигомера и макроциклического тетраамина (циклена) и показано, что взаимодействие компонентов при смешении приводит к образованию нестабильных наноразмерных дисперсных структур («предфазы») в объёме раствора. Обнаружен эффект спонтанной генерации мелкодисперсной фазы и капсулирования наноразмерных частиц в глобулярных структурах на основе эпоксидного олигомера и циклена, инициируемый разбавлением системы органическими растворителями. Изучено влияние различных способов активации реакции полимеризации в монослое Ленгмюра (термическая и механическая активация, УФ- и УЗ-облучение) на структуру монослоев. Впервые получен двумерный полимер на основе эпоксидного олигомера и циклена с высокой прочностью, иммобилизованный на поверхности сквозной подложки-носителя методом Ленгмюра-Блоджетт.

Таким образом, использование спонтанной самоорганизации позволило получить микросистемы с заданными на наноуровне структурой и свойствами. В результате исследования влияния различных факторов на процесс формирования ПЛБ, была разработана методика получения монослоёв микро- и нанокапсул на основе эпоксидного олигомера и циклена.

САМООРГАНИЗАЦИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ДИПЕПТИДОВ L-ALA-L-VAL И L-VAL-L-ALA ИНДУЦИРУЕМАЯ ПАРООБРАЗНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

**И.Г. Ефимова^a, М.А. Зиганшин^a, В.В. Горбачук^a, Д.В. Солдатов^b, С. А. Зиганшина^c
Бухараев А.А.^c**

^a Химический институт им. А.М. Бутлерова КГУ, Казань.

^b Университет Гёльфа, Канада.

^c Физико-технический институт им. Е.К. Завойского, Казань.

iefimova@ksu.ru

В последние несколько лет в литературе значительно возрос интерес к исследованию физико-химических свойств новых материалов на основе дипептидов, что объясняется способностью дипептидов к самоорганизации с образованием упорядоченных нанопористых структур со свойствами подобными свойствам цеолитов.

В настоящей работе исследовались рецепторные свойства дипептидов L-аланил-L-валина и L-валил-L-аланина, находящихся в тонких пленках, по отношению к паровым органическим соединениям («гостям») с помощью метода кварцевых микровесов (QCM). Изменение морфологии поверхности тонких пленок дипептидов в результате связывания паров органических соединений изучалось с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Было обнаружено, что дипептиды L-аланил-L-валин и L-валил-L-аланин в тонком слое способны связывать гидрофильные (спирты C₁-C₄) и гидрофобные (алканы C₆-C₇ и арены C₆-C₇) «гости» подобно пористому сорбенту (цеолиту). Было установлено, что связывание паров метанола и нитрометана дипептидом L-аланил-L-валином происходит обратимо, при этом в АСМ эксперименте не наблюдалось изменения морфологии поверхности пленки дипептида.

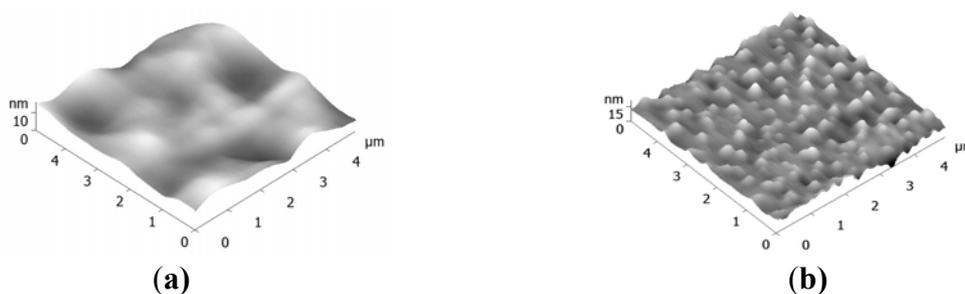


Рис. 1. 3D АСМ изображение тонкой пленки дипептида L-аланил-L-валин (а) до и (б) после связывания паров пиридина и последующей осушки пленки в токе теплого воздуха.

Связывание паров пиридина и толуола тонкой пленкой дипептида L-аланил-L-валин приводило к образованию «наноостровов» на поверхности пленки (рис.1). При этом после удаления связавшегося «гостя» сорбционная емкость биоцеолита по данным QCM-эксперимента уменьшалась более чем в 10 раз. По-видимому, при связывании паров пиридина и толуола происходит полиморфный переход из спиральной нанотрубчатой упаковки дипептида в β-слоистую структуру.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 08-03-01107 и BRHE (REC007)

Конференция Молодых Ученых, 11-12 ноября 2008 г.
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ им. А.Н. ФРУМКИНА РАН

НАНОЧАСТИЦЫ ПАЛЛАДИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ СОПОЛИМЕРОМ N-ВИНИЛИМИДАЗОЛА И N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА, КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ РЕЦИКЛИЗУЕМЫЙ КАТАЛИЗАТОР АРОМАТИЧЕСКОГО ЦИАНИРОВАНИЯ

А.В. Селиванова, Е.А. Тарасенко, В.С. Тюрин, И.П. Белецкая

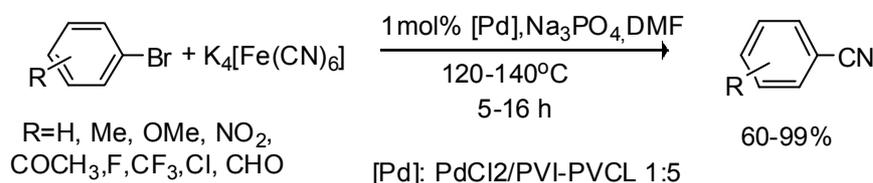
ИФХЭ РАН, Москва, Россия

e-mail: al_vs@list.ru

В последние годы большое внимание в органическом синтезе уделяется наночастицам переходных металлов, используемым в качестве катализаторов различных химических реакций.

К проблемам, которые особенно волнуют исследователей, относится вопрос сочетания высокой активности таких катализаторов с возможностью их легкого отделения от продукта реакции, а также возможностью их регенерации и рециклизации. Одним из способов получения катализаторов на основе наночастиц металла, удовлетворяющих таким требованиям, является стабилизация этих частиц с помощью полимеров. Нами была предложена и исследована полимерная система – носитель каталитических наночастиц, а именно, поли(N-винилимидазол) (PVI) и его статистический сополимер с N-винилкапролактамом (PVI–PVCL).

Используя лигандно-донорную способность имидазольных звеньев, нами были получены комплексы PVI и PVI-PVCL с дихлоридом палладия. Последующие исследования показали, что данные комплексы эффективно катализируют реакции Хека, в ходе которых Pd (II) восстанавливается до Pd(0), образующего устойчивые наночастицы палладия, стабилизируемые полимером. При этом полимерная система с наночастицами легко отделяется от низкомолекулярных продуктов реакции осаждением и может быть использована многократно. Каталитические свойства наночастиц палладия, иммобилизованных на N-винилимидазольных полимерах, были исследованы также и в реакции цианирования арилгалогенидов:



В течение пяти последовательных циклов активность катализатора оставалась неизменной.

***ОТДЕЛЕНИЕ
ФИЗИКОХИМИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СИСТЕМ***

***СЕКЦИЯ
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ
СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ***

***НОВЫЕ СОПОЛИМЕРНЫЕ ПРОДУКТЫ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ
КАРБОНАТОВ И ИЗОЦИАНАТОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ*****И.Л. Беилин***Казанский государственный технологический университет.*

Методы физико-химии, нано- и супрамолекулярных систем уже более полувека сохраняют лидирующее место в области синтеза новых полимерных материалов и являются надежным инструментом как для совершенствования уже существующих способов синтеза, так и для разработки новых методов получения полимеров сложного строения или состава. В настоящее время, когда круг доступных мономеров в значительной степени исчерпал свои возможности, а потребность в полимерах с новым комплексом свойств неуклонно возрастает, прогресс в области новых полимерных материалов может быть достигнут путем развития методов получения полимерных цепей, включающих последовательности из мономеров различной химической природы, в частности статистические сополимеры и полимеры блочной природы.

На основании современных методов исследования впервые показана принципиальная возможность анионной сополимеризации циклических карбонатов с алифатическими и ароматическими моно- и диизоцианатами в условиях анионного инициирования. Установлено, что сополимеризация протекает по двойной N=C- связи изоцианата и опережает гомополимеризацию и циклизацию последнего. Благодаря высокой активности, образующиеся в условиях анионного инициирования анионные центры изоцианатного характера способны к раскрытию карбонатного цикла и вовлечению его в сополимеризацию с изоцианатом. Показано, что в результате сополимеризации циклических карбонатов с моно- и диизоцианатами образуются сополимеры с преимущественным чередованием амидных и эфирных звеньев. Предложен механизм взаимодействия. Синтезированные сополимерные продукты на основе моноизоцианатов имеют линейное строение и обладают высокой степенью кристалличности с достаточно большой и сложной элементарной ячейкой низкой сингонии. Бифункциональные изоцианаты образуют разветвленные и частично сшитые аморфные структуры.

Установлено, что сочетание амидных и эфирных составляющих приводит к одновременной реализации в продукте высоких эластических и прочностных свойств, что открывает возможности получения целой гаммы новых сополимеров с широким практическим применением (конструкционные материалы, покрытия, пленки и волокна). Важной является установленная нами возможность получения готовых изделий (в том числе полимерных пленок) методом химического формования. Обнаружено, что изменяя условия синтеза и соотношение исходных компонентов можно существенно варьировать все свойства образующихся сополимерных продуктов в зависимости от цели и назначения (прозрачные, стойкие к механическим, температурным, химическим и атмосферным воздействиям).

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ ОЛИГООКСИПРОПИЛЕНТРИОЛОВ МЕТОДАМИ ПРОТОННОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА И ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ***Е.Ф. Колесникова**, *Е.С. Жаворонок**, *А.Е. Чалых**, *А.В. Панов******* Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН**** Российский химико-технологический Университет им. Д.И. Менделеева*

В последние годы в химии реакционноспособных эпоксидных связующих наметилась тенденция, связанная с использованием разветвленных полифункциональных олигомеров. Применение таких продуктов, определение их свойств, выбор условий формирования пространственных сеток и оценка их совместимости с линейными эпоксидными олигомерами (ЭО) настоятельно требует корректного определения молекулярных масс этих компонентов. Данная проблема осложняется полифункциональностью и различной природой концевых функциональных групп таких олигомеров. Целью настоящей работы являлось определение соотношения эпоксидных и гидроксильных функциональных групп, а также молекулярной массы разветвленных алифатических эпоксидных олигомеров на основании данных метода протонного магнитного резонанса и сравнение результатов с величинами, полученными методом гель-проникающей хроматографии.

В качестве объектов исследования использовались глицидиловые эфиры олигооксипропилентриолов различной молекулярной массы (Лапроксид 503М, 603 и 703).

Спектры ^1H ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker WP-200 с рабочей частотой на протонах 200 МГц. Образцы растворяли в дейтерированном хлороформе и исследовали при температуре 303 К.

Гель-хроматограммы снимали на хроматографе Waters с рефрактометрическим детектором и двумя колонками PL-GEL 5u MIXC, 300x7,5 мм, откалиброванными по полистирольным стандартам. В качестве элюента использовали тетрагидрофуран со скоростью подачи 1 мл/мин. Расчет среднечисловой (M_n), среднемассовой (M_w) и z-средней молекулярной массы (M_z), а также коэффициента полимолекулярности $P=M_w/M_n$ проводили с помощью программы Z-lab.

Получены спектры ^1H ЯМР и дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения. По данным метода ^1H ЯМР определено мольное соотношение гидроксильных и эпоксидных функциональных групп, методом титрования определена массовая концентрация эпоксидных групп. на основании полученных данных предложен способ расчета среднечисловой молекулярной массы разветвленных полифункциональных олигомеров. показано, что результаты находятся в хорошем количественном согласии с данными гель-проникающей хроматографии.

СОРБЦИЯ И ДИФФУЗИЯ ВОДЫ В ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЕ

А. А. Борисевич, А.Е. Чалых

Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина РАН,
Лаборатория структурно-морфологических исследований

В работе получены и проанализированы данные по сорбции и диффузии паров воды полиакриловой кислотой (ПАК). Исследовали порошки и пленки ПАК различных молекулярных масс (ММ) для сравнения получена информация о сорбционных свойствах пространственно сшитых образцов ПАК. Образцы ПАК охарактеризованы методами ТГА И ДСК. Получены деформационно-прочностные параметры пленок ПАК с различным содержанием воды.

Исследования проводили в интервале температур от 25 до 45 °С на вакуумных весах Мак-Бена с чувствительностью спирали 1, 86 мг/мм в интервале относительных давлений пара (P/P_S) от 0,2 до 0,95. Была использована интегральная методика проведения эксперимента. Измерения сорбционной емкости порошков проводили эксикаторным методом.

Получены кинетические кривые сорбции. Показано, что они относятся к типу фиговских и псевдонормальных. Рассчитаны и проанализированы концентрационные зависимости коэффициентов диффузии, их зависимость от температуры. Значения коэффициентов диффузии изменялись в диапазоне от $\sim 10^{-8}$ до $\sim 10^{-7}$ см²/С.

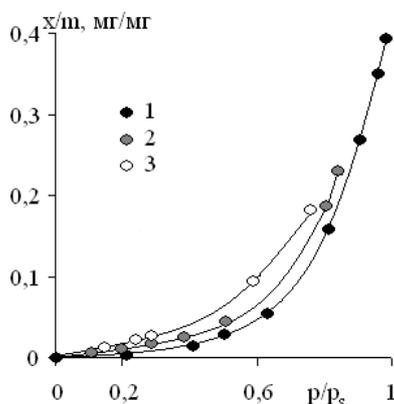


РИС. 1. Изотермы сорбции пленок ПАК при разных температурах: 1 – 25; 2 – 35; 3 – 45 °С.

Построены изотермы сорбции при различных температурах (рис.1). Установлено, что они вогнуты относительно оси абсцисс. При $P/P_S=0,75$ наблюдается переход раствора полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Показано, что сорбционная емкость ПАК не зависит от ММ линейного полимера и увеличивается с ростом температуры. Сорбционную емкость можно регулировать введением сшивок и изменением термической предыстории образцов. Изотермы сорбции проанализированы в рамках моделей двойной сорбции и гидратных чисел.

ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ И АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ**Ю. Ю. Гладких , А.Е. Чалых**

Лаборатория структурно-морфологических исследований ИФХЭ РАН

Настоящая работа посвящена анализу адгезионных свойств сополимеров этилена с винилацетатом.

Показано, что прочность адгезионных соединений сополимеров с различными субстратами (сталь, стекло, ПЭТФ) изменяется с изменением состава сополимера по кривым с максимумом, положение которого соответствует содержанию винилацетата от 25 до 70%. Такой характер зависимости не зависит от температурно-временных условий формирования адгезионных соединений.

Представлены данные по изменению поверхностной энергии сополимеров также в зависимости от их состава. Показано, что при переходе от полиэтилена к поливинилацетату поверхностная энергия уменьшается от 36 до 28 мдж/м², а потом возрастает.

Высказано предположение, что существенный вклад в изменение адгезионных характеристик сополимеров при их расслаивании вносят деформационно-прочностные характеристики адгезива.

Традиционными методами определены кривые деформации-напряжения сополимеров при различных скоростях деформирования и температурах. Измерения проводили на пленках, толщина которых изменялась от 80 до 100 мкм. Пленки были получены методом прессования при температуре выше их температуры плавления. Методом ДСК для всех пленок были определены термохимические характеристики, температура стеклования, плавления и степени кристалличности. Были определены остаточные деформации после снятия нагрузки.

По кривым деформация-напряжение рассчитаны модули упругости, предел текучести, деформации и прочности при разрушении. Полученные результаты сопоставлены с литературными данными. Рассчитана работа деформации и прослежено влияние состава сополимера на величину пластической деформации. Показано, что деформационно-прочностные характеристики для всех составов сополимеров изменяются с увеличением скорости деформирования. Наблюдение за характером разрушения адгезионного соединения сополимеров показали, что в зоне расслаивания происходит значительная деформация адгезива, а формирование трещины и ее распространение в зоне деформации зависит от состава сополимера и скорости деформирования. По предложенной ранее теоретической модели оценен вклад деформационных характеристик адгезива в работу расслаивания адгезионного соединения.

**СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИФФУЗИИ И
ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ ЭПОКСИДНЫЕ
ОЛИГОМЕРЫ - ТЕРМОПЛАСТЫ**

Н.Ю. Будылин¹, А.В. Шапагин¹, А.Е. Чалых¹, А.Е. Бухтеев¹, С.А. Осипчук¹

М.Ю. Яблокова², А.А. Потеряев²

¹*Институт физической химии и электрохимии РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 31*

²*МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 1*

Одним из активно развивающихся направлений полимерного материаловедения является модификация реактопластов термопластами, например, эпоксидных полимеров (ЭО) – полисульфонами, полиэфиримидами (ПЭИ), поликарбонатом, полистиролом (ПС) и др. При этом выбор отверждающейся системы на температурно-концентрационном поле фазовой диаграммы и знание изменения коэффициентов взаимодиффузии в этих условиях с ростом степени конверсии позволяет получать фазовую структуру, как с микро, так и с нано дисперсностью.

В настоящей работе на примере систем ЭО – ПС и ЭО – ПЭИ проведено комплексное изучение растворимости и взаимодиффузии в широком диапазоне молекулярных масс компонентов, температур и составов растворов.

Исследования проводились методом оптической интерферометрии. По полученным интерферограммам были построены концентрационные профили, определены составы сосуществующих фаз, построены диаграммы фазового состояния. Показано, что смешение компонентов исследованных систем подчиняется диффузионным закономерностям. Методом Матано-Больцмана рассчитаны коэффициенты взаимодиффузии. Рассчитаны кажущиеся энергии активации диффузии в системах ЭО-ПС, ЭО-ПЭИ.

Показано, что процессы трансляционной диффузии в системах реактопласт-термопласт с диффузионных позиций подчиняются традиционным закономерностям, исследованным ранее для систем полимер – растворитель. Существенных различий в процессе диффузии реактопластов в гибкоцепные и жёсткоцепные термопласты не обнаружено. Специфика – в численных значениях диффузионных и энергетических констант.

Установлено, что исследуемые системы в широких температурно-концентрационных диапазонах полностью совместимы. Это позволяет технологам свободно варьировать температуру отверждения и концентрацию компонентов смесей для получения отвержденных систем с заданной фазовой структурой.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСТРУКЦИИ ПВХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ,
ПРОИСХОДЯЩИХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ЭТОГО ПРОЦЕССА****А.Е. Чалых , К.А. Полозков , В.В. Матвеев , А.Д. Алиев**

ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина

Общеизвестно, что основной проблемой ПВХ является его весьма низкая стабильность. Под действием тепла, УФ-света, кислорода, излучений и др. он легко деструктурирует с образованием последовательностей двойных ненасыщенных С=С связей в остове цепи.

Низкую стабильность ПВХ связывают с возможным присутствием в составе макромолекул лабильных группировок, активирующих распад полимера, отличных от последовательностей из нормальных винилхлоридных звеньев. Подавляющее большинство исследователей считает, что такими группировками являются: а) атомы хлора, связанные с третичными атомами углерода С-Сl (А_т); б) вицинальные атомы хлора в составе макромолекул ~СН₂.СНСl-СНСl-СН₂~ (А_в); в) концевые ненасыщенные группы типа ~СН=СН₂ и/или ~ССl=СН₂; г) β-хлораллильные группы; д) кислородсодержащие пероксигруппы.

Цель настоящей работы – анализ фазовых превращений, сопровождающих термодеструкцию ПВХ. Предварительный расчет параметров растворимости ПВХ и эластомера, цепи которого построены из полиеновых звеньев, показал, что деструкция должна сопровождаться процессом расслаивания системы – сегрегацией звеньев эластомера. Для доказательства этого эффекта нами проведены структурно – морфологические исследования.

Исследования проводились на пленках ПВХ, полученных из 1%-х растворов в ТГФ и ДХЭ. Полученные образцы отжигались при температурах 180 – 250 °С в течение 5-120 минут.

Для исследования полученных образцов были использованы следующие методы: электронная микроскопия, рентгено - структурный микроанализ, ТГМ, ДСК.

По данным рентгеновского микроанализа были построены кривые дегидрохлорирования ПВХ, которые были использованы для расчета энергии активации процесса.

Данные электронной микроскопии показали, что в отожженных образцах действительно появились новые слабоконтрастные фазовые образования, которые с учетом осмиривания можно идентифицировать как последовательности двойных связей.

Метод ДСК показал появление второй температуры стеклования в исследуемых образцах, что также свидетельствует об образовании лабильных фаз.

Таким образом, мы пришли к выводу, что в процессе термодеструкции ПВХ образуется блок сополимер ПВХ и эластомера, что должно учитываться при анализе растворимости ингредиентов в ПВХ.