

Научный журнал

*Периодичность выхода:
1 раз в квартал*

№ 3, 2012

Учредитель:
ЗАО «АЛКОР»

Главный редактор:
Алексеев С. А.

Редакционно-
издательский совет:
9 человек

Рецензенты:
12 человек

Редакторы:
Ефимова М. В.
Павлова Е. А.

Корректор:
Дудкина Н. А.

Компьютерная верстка:
Попов Д. В.

Адрес редакции:
**Россия, г. Москва,
Ленинский пр-т, д. 30**

Адрес
для почтовой связи:
**Россия, 115551,
г. Москва, а/я 66**

www.sced.ru

E-mail:
info@sced.ru

Тел.: (495) 666-29-30

Свидетельство
о регистрации средства
массовой информации
ПИ № ФС77-43070

© «Нanomатериалы и
нанотехнологии»,
2012

СОДЕРЖАНИЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНООБЪЕКТОВ И НАНОСТРУКТУР

Кужаков П. В. Исследование влияния про-
цесса наноструктурирования поверхно-
сти на спектры пропускания и отражения
бромиды калия 3

Поезжаева Е. В., Смолоногин П. В. Ис-
следование применения деметаллизиру-
ющих нанороботов для восстановления
внутренних дефектов гидроаппаратуры
автомобилей 8

**Систер В. Г., Иванникова Е. М., Лома-
кин С. М.** Сравнительный анализ термо-
стабильности полимерных нанокомпози-
тов на основе полипропилена 13

**Юров В. М., Лауринас В. Ч., Гученко
С. А., Завацкая О. Н.** Теплопроводность
металлических наноструктур 29

**Юров В. М., Лауринас В. Ч., Гученко
С. А., Завацкая О. Н.** Теплота плавления
металлических наночастиц 34

Неволин В. К. Пространственная локализа-
ция свободных квантовых частиц 39

МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

**Мисин В. М., Захаров А. С., Кривандин
А. В., Шаталова О. В., Золотаревский
В. И., Набок А. А.** Морфология резино-
вой крошки регенерата, полученного на
взрывоциркуляционной установке 45

НАНОМЕДИЦИНА

- Бабич О. О., Просеков А. Ю.** Очистка целевого белка и иммобилизация L-фенилаланин-аммоний-лиазы на наночастицы оксида железа 55
- Декунов С. С., Глазова Н. В., Омелянова А. П.** Модификация протеиназ антибиотиками аминогликозидной структуры 60

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОЦЕССА НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НА СПЕКТРЫ ПРОПУСКАНИЯ И ОТРАЖЕНИЯ БРОМИДА КАЛИЯ

П. В. КУЖАКОВ

*ФГУП «НПК «Государственный оптический институт
им. С. И. Вавилова»»,
г. Санкт-Петербург*

Аннотация. Рассмотрено влияние поверхностного структурирования углеродными нанотрубками оптического материала УФ- и ИК-диапазонов спектра – бромида калия – на спектральные характеристики. Коды PACS: 42.70.-а, 42.70.Km, 42.79.-е, 42.79.Wc.

Ключевые слова: наноструктурирование, лазерное напыление наноструктур, углеродные нановолокна.

Наряду с классическими оптическими материалами и методами расчёта их характеристик [1, 2] в последнее время большое внимание уделяется изучению влияния процесса наноструктурирования, в том числе углеродными нанотрубками с целью модификации объёмных и поверхностных свойств материалов УФ- и ИК-диапазонов оптического спектра. В данной статье исследуется влияние углеродных нанотрубок (УНТ) на спектр отражения и пропускания оптического материала бромида калия KBr. В качестве метода нанесения углеродных нанотрубок использовался метод, описанный в работах [3–6]. Формирование слоя на границе раздела поверхность материала – углеродная нанотрубка, позволяет несколько уменьшить потери Френеля в силу малости показателя преломления углеродных нанотрубок $n = 1,1$; потери Френеля могут быть

изменены от единиц процентов (~2,3 и 4,6% от одной до двух необработанных поверхностей оптического материала KBr,) до долей процентов (0,2 и 0,4% от одной и двух обработанных поверхностей оптического материала KBr, соответственно).

Для нормального падения света, с учетом соотношения [7], можно показать:

$$R_{12} = [(n_2 - n_1)/(n_2 + n_1)]^2, \quad (1)$$

при коэффициенте преломления границы воздух-образец: $n_1 = 1$, и коэффициенте преломления границы воздух-образец KBr в рабочей области, например 1,014 мкм: $n_2 = 1,54425$ отражение составит 4,51% без нанесенных нанотрубок.

Зададим показатель преломления n_2 с учетом таковой величины для углеродных нанотрубок, то есть введём $n_3 = 1,1$:

$$R_{12} = [(n_3 - n_1)/(n_3 + n_1)]^2. \quad (2)$$

В этом случае теоретически 0,22% при лазерном напылении нанополучаем коэффициент отражения структур на поверхность подложки.

Таблица 1 – Сравнительные данные по микротвёрдости для чистых и наноструктурированных образцов KBr (нагрузка 10 г)

Изучаемая система/число измерений	Микротвердость, Па × 1010									Сред. значение	Коэффициент микро-увеличения твердости
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
*Чистая матричная структура	0.00875	0.00869	0.00881	0.00869	0.00893	0.00881	0.00905	0.00911	0.00885	0.00885	1.0734, т. е. ~7%
**Наноструктурированная структура	0.00950	0.00943	0.00937	0.00937	0.00937	0.00950	0.00970	0.00957	0.00948	0.0095	

Примечание: * Погрешность измерения для чистой структуры: 2,22778Е-08.

** Погрешность измерения для наноструктурированной системы: 0,000000012.

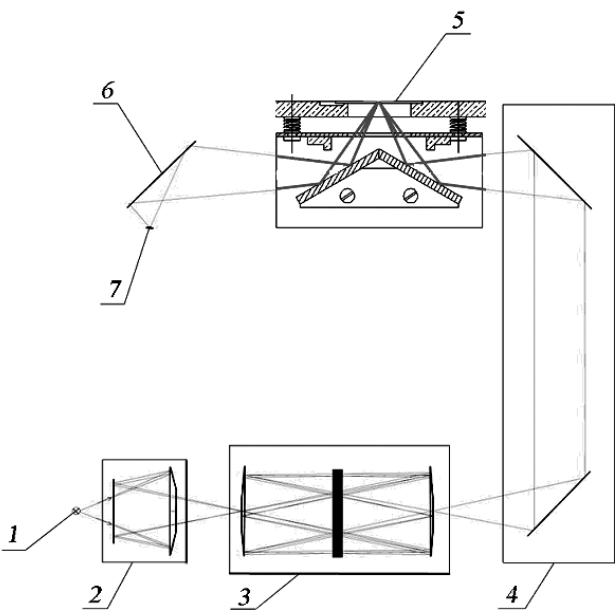


Рисунок 1. Схема Фурье-спектрометра с приставкой зеркального отражения (ПЗО): (1) – источник света, излучающий свет в инфракрасном спектральном диапазоне; (2) – входной оптический узел, направляющий свет в интерферометр; (3) – интерферометр ДКГ, служащий для получения интерференции определенных длин волн; (4) – выходной оптический узел, принимающий луч от интерферометра и направляющий его в кюветное отделение спектрометра; (5) – образец; (6) – фокусирующее зеркало; (7) – фотодетектор

Для экспериментальной проверки данного факта было проведено лазерное напыление УНТ в смеси с углеродными нановолокнами и собрана экспериментальная установка для проверки уменьшения коэффициента отражения. Смесь наноструктур наносилась на поверхность матричного материала KBr с использованием квазинепрерывного щелевого CO₂-лазера с *p*-поляризованным излучением на длине волны 10,6 мкм с мощностью 30 Вт. Углеродные наноструктуры наносились на подложку при приложении поля напряженностью $\sim 100 \text{ В} \times \text{см}^{-1}$. Установка для проверки потерь на отражение собиралась, согласно схеме Фурье-

спектрометра, с приставкой зеркального отражения (ПЗО), как показано на рисунке 1.

Заметим, что ПЗО используется для анализа стеклянных образцов (с напылением и пр.). Основным элементом приставки является призма, обеспечивающая отражение света от поверхности анализируемого образца под определенным углом. На рисунке 2 приведены полученные экспериментально спектры отражения и пропускания для материала на основе KBr до и после нанесения углеродных нанотрубок. Заметим, что изменение отражения, естественно, зависит от угла падения света и имеет своё значение для разных частот.

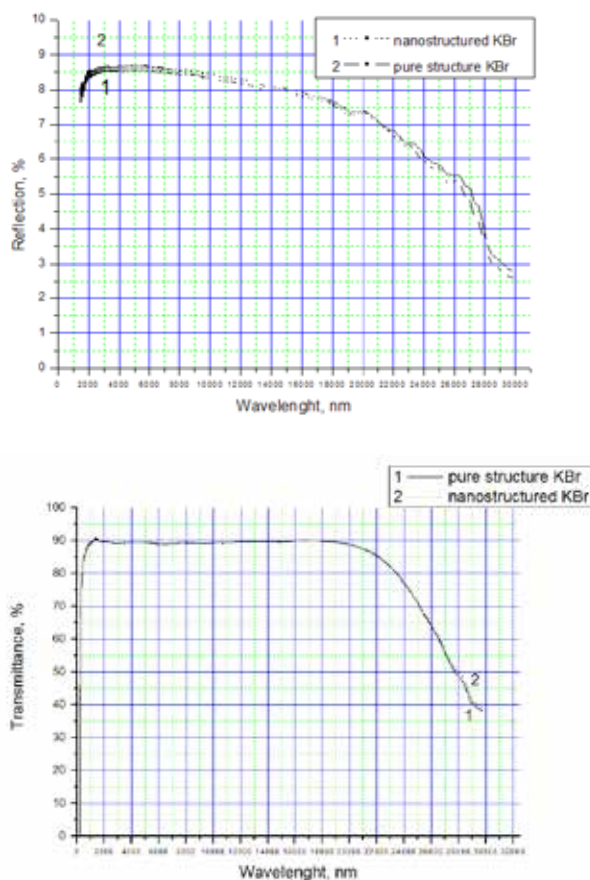


Рисунок 2. Спектр отражения и пропускания оптического материала KBr в инфракрасной области спектра

Отмеченный факт как раз и объясняет увеличение спектра пропускания за счёт нивелирования границы раздела сред с существенно отличающимися по значению показателями преломления.

Итак, обсуждая и анализируя полученные результаты, уже на первом этапе изучения влияния наноструктурирования на бромид калия можно сделать следующие выводы.

1. Процесс наноструктурирования KBr и других «мягких» оптических материалов, применительно к их функционированию в ИК-диапазоне спектра, не всегда однозначно приводит к существенному изменению спектра отражения на разных длинах волн. Однако в указанном спектральном диапазоне (рис. 2) полученное изменение в спектре отражения. Наблюдается выигрыш, связанный с уменьшением отражения при наноструктурировании, поверхности образцов KBr (с толщиной 6,08 мм), подтверждаемый данными графика 2, бывает необходим, скажем, при решении задач, например, таких как регистрация слабых сигналов фоточувствительными датчиками, защищёнными «мягкими» оптическими материалами. Малое изменение в коэффициенте отражения, по-видимому, возможно объяснить двумя причинами: во-первых, использованием смеси углеродных наноструктур, а не одностенных УНТ, дающих рельеф с уменьшением шероховатости поверхности вдвое, как показано ранее в работе [8]; во-вторых, тем фактом, что при диаметре нанотрубок и нановолокон в диапазоне 6–10 нм возможно попадание приповерхностных слоёв матричного материала, при частичной лазерной абляции, внутрь нанотрубок, как было показано ранее

для других систем в работе [9], что нивелирует ожидаемую разницу в показателях преломления и влияет на малые изменения в потерях на отражение; в-третьих, возможным недостатком выверенным углом падения света на наноструктурированную поверхность при нанесении на неё ориентированных УНТ, поскольку отклонение от вертикали при лазерном осаждении может составлять от 10 до 25 градусов.

2. Очевидно, что выбор типа углеродных наноструктур, а также первичная обработка поверхности данных матричных материалов (шлифовка, полировка, др.), ещё до проведения процесса лазерного нанесения с последующим ориентированием углеродных наноструктур в электрическом поле, существенна в получении соответствия между теоретическими расчётами и экспериментальными данными по изучению потерь на отражение.

Работа была выполнена в отделе «Фотофизика сред с нанообъектами» ФГУП «Научно-производственная корпорация «Государственный оптический институт имени С. И. Вавилова». Автор благодарит начальника отдела «Фотофизика сред с нанообъектами» Н. В. Каманину и всех участвующих в данном проекте коллег. Также В. Е. Ваганова и И. В. Мишакова за предоставление для исследований смеси углеродных наноструктур (types MIG and 65BR разработки ГОУ ВПО «Владимирский государственный университет» и Института катализа им. Г. С. Борескова СО РАН).

Работа частично поддержана грантом РФФИ № 10-03-00916 (2010–2012), а также проектом «Нанокоатинг-ГОИ» (2012–2015).

ЛИТЕРАТУРА

1. Уханов Ю. И. Оптические свойства полупроводников. – М. : Наука, 1977. – 366 с.
2. Альперович Л. И. Метод дисперсионных соотношений и его применение для определения оптических характеристик. – Душанбе : Ир. ФОН, 1973. – 46 с.
3. Каманина Н. В., Васильев П. Я., Студёнов В. И. Особенности наноструктурированных покрытий при использовании лазерной технологии и ориентированных углеродных нанотрубок // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37. – Вып. 3. – № 1. – С. 23–29.
4. Нанотрубки, нанесённые на поверхность, увеличивают её прочность и прозрачность / Н. В. Каманина, К. Ю. Богданов, П. Я. Васильев, В. И. Студёнов // Российские нанотехнологии. Исследования и разработки [Электронный ресурс]. – 2009. – Т. 4. – № 9–10. – С. 7. – Режим доступа: www.nanogu.ru.
5. Повышение поверхностной механической прочности «мягких» материалов УФ- и ИК-диапазонов спектра и увеличение их спектра пропускания: модельная система MgF_2 -нанотрубки / Н. В. Каманина, К. Ю. Богданов, П. Я. Васильев, В. И. Студёнов // Оптический журнал. – 2010. – Т. 76. – № 2. – С. 84–86.
6. Nanoobjects – Containing Structures for Aerospace and Laser Switching Systems, Nonlinear Optics and Quantum Optics / N. V. Kamanina, K. Y. Bogdanov, P. Y. Vasilyev, V. I. Studeonov, A. E. Pujsha, A. V. Shmidt, A. V. Krestinin, F. Kajzar. – 2010. – Vol. 40. – P. 277–285.
7. Оптические материалы для инфракрасной техники // Е. М. Воронкова, Б. Н. Гречушников, Г. И. Дистлер, И. П. Петров. – М. : Наука, 1965. – 236 с.
8. Каманина Н. В., Васильев П. Я., Студёнов В. И. Применение нанотехнологий в оптике: о возможном увеличении прозрачности и повышении поверхностной механической прочности материалов УФ- и ИК-диапазонов / Оптический журнал. – 2008. – Т. 75. – № 12. – С. 57–60.
9. Изменение поверхностных свойств тонкоплёночных поляризаторов с углеродными наноструктурами / Н. В. Каманина, С. В. Лихоманова, П. Я. Васильев, В. И. Студёнов, Л. А. Чернозатонский, В. Е. Ваганов, И. В. Мишаков / Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37. – Вып. 24. – С. 49–56.

Кужаков Павел Викторович,
аспирант, мл. науч. сотрудник, ФГУП
«НПК «Государственный оптический
институт им. С. И. Вавилова»: Россия,
199034, г. Санкт-Петербург, Биржевая
линия, 12.

Тел.: (950) 007-70-65
E-mail: kpv_2002@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ДЕМЕТАЛЛИЗИРУЮЩИХ НАНОРОБОТОВ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВНУТРЕННИХ ДЕФЕКТОВ ГИДРОАППАРАТУРЫ АВТОМОБИЛЕЙ

Е. В. ПОЕЗЖАЕВА, П. В. СМОЛОНОВ
ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский
политехнический университет»,
г. Пермь

Аннотация. В статье рассмотрено применение нанороботов, способных доставлять деметаллизирующий материал к поврежденным элементам гидроаппаратуры автомобилей. Проведен анализ динамики перемещения наноробота по каналам гидравлической системы на примере математической модели наноманипулятора. Рассмотрены преимущества применения нанороботов для ремонта гидроаппаратуры.

Ключевые слова: наноробот, деметаллизатор, нанотрубка, гидравлическая система.

Гидравлика автомобиля является одной из важнейших его систем. Гидравлика на автомобилях – это гидроприводы и металлические трубопроводы или резиновые армированные шланги, наносы, клапаны и штуцера. Система охлаждения и система смазки также основаны на законах гидравлики.

Назначение же гидравлической жидкости – обеспечивать надежную «связь» между двумя точками – в этом она похожа на электрокабель. Жидкость в отличие от воздуха нельзя сжать, и потому при нажатии водителя на кнопку или педаль гидро-система обеспечивает мгновенную обратную связь. Это подобно тяге, соединяющей две точки: между командой и ее исполнением не бывает «провалов», благодаря чему система работает надежно и быстро. На некоторых автомобилях гидравлика работает при повышенных температурах, поэтому она усовершенствована

таким образом, чтобы гарантировать стабильную работу в широком диапазоне рабочих режимов. Однако в результате работы гидравлическая система изнашивается. Это заключается в износе внутренних сечений и поверхностей, окислении, загрязнении и завоздушивании рабочей жидкости.

Увеличить срок службы гидроаппаратуры и рабочей жидкости стало возможным с развитием нанотехнологий и наноматериалов.

Одной из важнейших разновидностей наноматериалов являются нанотрубки (нанотубулены). Самые распространенные и изученные углеродные нанотрубки были открыты в лабораториях компании NEC (Япония) при распылении графита в электрической дуге.

Примером использования нанотехнологий в настоящее время является то, что биологи могут «внедряться» в живой организм на уровне

атомов, так стало возможными и восстановление вымерших видов, и создание новых типов живых существ, в том числе биороботов.

Что касается гидравлических систем, то здесь требуется восстановление геометрии изношенных частей гидропривода на микроуровне, т. к. появившиеся зазоры в гидроаппаратуре приводят к нестабильной работе или выходу из строя всей системы. Такая задача под силу только нанороботам. Наноманипуляторы, механические захваты и жгутики должны быть телескопическими и при необходимости складываться в корпус робота для того, чтобы робот смог лучше передвигаться в системе каналов.

Миниатюрные роботы с мультисвязями возможно применять как важное средство поиска и обнаружения изношенных и вышедших из строя деталей гидроаппаратуры автомобиля. Такие нанороботы хорошо подходят для движения по внутренним поверхностям труб маленького диаметра, а также по наклонным и горизонтальным поверхностям, в не предсказанных заранее условиях окружающих сред.

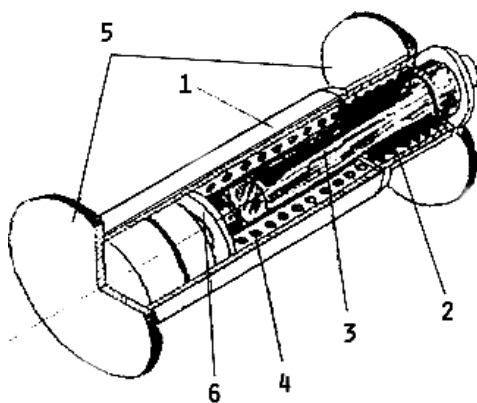


Рисунок 1. Схема модуля робота с электромагнитным двигателем

Движение наноробота осуществляется с помощью отдельных модулей по заданной траектории. Каждый модуль системы (рис. 1) состоит из держателя (катушки) 1; связанного с телом 2; прута с поршнем 3; перемещающегося в мини-катушке 4; соединительных зажимов 5 исполнительного элемента, сделанных из наноматериала, и микропроцессора контроля 6. Такой модуль действует как электромагнитный двигатель. Он обычно состоит из исполнительного элемента и электромагнитной системы с микропроцессором.

Система мультисвязи с представленной структурой включает механический, сенсорный, электрический наномодули. При моделировании система состоит из твердых механических модулей, связанных между собой посредством негибких коротких или упругих связей. Каждый модуль может быть представлен как активная схема управления, пассивная система или некоторая комбинация активных и пассивных систем.

Данный робот может успешно применяться для внутренней диагностики гидросистем автомобиля. Он состоит из трех последовательно связанных модулей идентичного типа, каждый из модулей состоит из упругого кожуха и четырех упругих элементов.

Целью моделирования является анализ стенок каналов и микрозазоров в гидроаппаратуре посредством наноробота, а также анализ потока рабочей жидкости при присутствии управляемого объекта в сосуде с дальнейшим восстановлением гидроаппаратуры на микроуровне. На основе предварительных результатов моделирования был сделан вывод, что диаметр микроробота должен

быть не больше чем $1/3-1/2$ диаметра наименьшего зазора в гидросистеме. Такой диаметр позволяет перемещать микроробот в без существенных нарушений потока рабочей жидкости.

Самым важным результатом применения нанороботов в гидроаппаратуре автомобилей может быть радикальная перемена технологии диагностических действий. Одним из очевидных направлений исследований наноробототехники является повышение автономности роботов, а также улучшение эффективности обработки информации и принятия решений роботом. Это позволит как снизить количество компонентов, входящих в состав робота, так и более эффективно использовать энергетические ресурсы.

Движения робота задаются в кодах значений обобщенных координат по отдельным степеням подвижности. Эти коды преобразуются в управляющие сигналы, отрабатываемые в функции времени приводами робота, в результате синхронизации по времени робот перемещается в рабочем пространстве по некоторой траектории, обеспечивающей выполнение заданной операции. В частности, это может быть обнаружение и устранение нарушений кристаллического строения металла в зоне износа гидроаппаратуры. Таким образом, наноробот, несущий на своем борту деметаллизирующий материал, сам выполняет роль деметаллизатора, носителя состава, растворимого в рабочей жидкости, в котором содержатся соединения или ионы мягких металлов. Эти соединения, попадая в зону трения, заполняют микронеровности и создают защитный слой, восстанавливающий поверхность. Соединение этого материала с основным метал-

лом происходит на механическом уровне. Однако поверхностная твердость и износостойкость полученного слоя ниже соответствующих параметров сплавов стали, чугуна или цветных металлов, из которых изготовлены основные детали гидроаппаратуры, поэтому для создания оптимального слоя необходимо соблюдение двух условий: точная навигация наноробота в гидросистеме и выверенная дозация заполняющего трещины материала. Дозация материала обеспечивается емкостью нанотрубки, переносимой нанороботом к месту ремонта гидроаппаратуры. При этом необходимо решить вопрос ориентации и управления нанороботом.

Динамику перемещения наноробота можно рассчитать, проанализировав систему управления гибким манипулятором, основанную на том, что помимо управляющих моментов, действующих между звеньями наноробота, в систему вводятся дополнительные силы, которые препятствуют рассеиванию значений параметров управления нанороботом.

На рисунке 2 изображена модель звена наноманипулятора. Она представляет собой гибкий стержень, совершающий плоское движение, на которое не оказывает влияния поле тяжести. Один конец стержня закреплен в точке O . Деформация стержня $w(x, t)$ в каждой точке x оси, соответствующей положению недеформированного стержня, предполагается малой, так что величиной $w^2(x, t)$ можно пренебречь. Обозначим: A – площадь сечения стержня, EI – его постоянная жесткости к прогибу, ρ – его плотность, l – длина, I_H – момент инерции относительно точки O . На свободном конце стержня закреплен груз массы M , порождающий момент инерции

J_M относительно центра масс стержня. Управляющими входными параметрами системы являются момент $T(t)$ относительно точки и точечные управляющие силы $u_j(t)$, приложен-

ные к стержню в точках $\zeta_i = [0, 1]$, $i = 1, \dots, k$. Эти силы порождают действующую в каждой точке стержня с координатой x силу $f(x, t)$.

Движение стержня описывает-

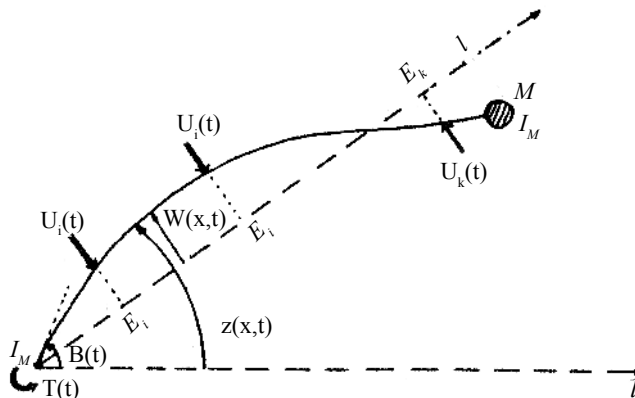


Рисунок 2. Модель звена микроманипулятора

ся следующим уравнением в частных производных:

$$\rho A z''(x, t) + EI(\partial^4/\partial x^4)z(x, t) = f(x, t), \quad (1)$$

где $z(x, t) = x\theta(t) + w(x, t)$, $\theta(t)$ – угол поворота стержня.

Краевые условия имеют вид:

$$z(0, t) = 0; \quad (2)$$

$$EIz''(0, t) - I_H \partial/\partial x z''(0, t) = -T(t); \quad (3)$$

$$EIz'''(l, t) - Mz''(l, t) = 0; \quad (4)$$

$$EIz''(l, t) + I_M \partial/\partial x z''(l, t) = 0. \quad (5)$$

Выберем начальные условия $z(x, 0) = 0$, $z'(x, 0) = 0$.

Решение уравнения движения находится в виде:

$$z(x, t) = \sum \varphi_i(x) q_i(t), \quad (6)$$

где $\varphi_i(x)$ – собственные моды системы, а $q_i(t)$ – гармоники колебаний с частотами ω_i . Функции $\varphi_i(x)$ определяются из уравнения движения, краевых условий ортогональности. Если ряд (1)

ограничить первыми N -слагаемыми и подставить его в уравнение движения, то будет получена следующая система уравнений:

$$S'' = As + [b_1 B_1][J(t), u(t)] = As + Bv, \quad (7)$$

где $s = (q_0 q_1 q_2 \dots q_N)T$.

Перейдем к разработке закона управления с обратной связью в предположении, что имеется полная информация о векторе состояния системы $s(t)$. Искомый закон управления должен быть оптимальным в смысле некоторого квадратичного критерия качества. Требуется, чтобы критерий качества обеспечивал, во-первых, максимально возможную близость траектории движения системы к заданной траектории $z_d(x, t)$ на интервале $[0, t_f]$, причем движение должно происходить с заданной скоростью $z_d(x, t)$.

Во-вторых, заданное конечное положение $z_d(x, t_f)$ должно быть достигнуто с заданной скоростью $z_d(x, t_f)$.

В-третьих, напряжение изгиба стержня и затраты энергии на управление следует поддерживать минимальными. Критерий качества,

отражающий все перечисленные требования и выраженный через вектор состояния $s(t)$, может быть представлен в виде:

$$J(v) = \int_0^T \{ [S - S_d]^T S [S - S_d] + V^T R v \} dt + [S_f - S_{1f}]^T Q [S_f - S_{df}], \quad (8)$$

где S , Q , R – симметрические матрицы, причем S , R – положительно определены, а Q – положительно полуопределена.

Вектор состояния s_d является выходной характеристикой эталонной системы порядка n :

$$h = Hh; S_d = c_d h; h(0) = h_o, \quad (9)$$

согласно которой желаемое состояние системы $z_d(x,t)$, $z'd(x,t)$ является тем состоянием, в котором бы находилась система определения динамики наноробота, если бы она была абсолютно жесткой и определенной.

Таким образом, обеспечение правильного позиционирования наноробота относительно внутренних микродефектов гидроаппаратуры позволяет эффективно использовать способности этого наномеханизма доставлять деме­таллизирующий материал к месту ремонта гидроаппаратуры. В результате становится возможным увеличить ресурс гидроаппаратуры, сохранив при этом чистоту рабочей жидкости и рабочее давление в системе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Поезжаева Е. В. Промышленные роботы : учебное пособие : в 3 ч. – Изд-во ПНИПУ, 2009. – Ч. 3. – 164 с.
2. Гидравлика. Ремонт // Рязанский автомобильный портал [Электронный ресурс]. – <http://auto62.info/category/gidravlika.html> (дата обращения 10.11.2012).
3. Нохрин Д. А. Робототехника. – Государственный комитет по науке и технике. – М., 1987. – № 9. – 21 с.

Поезжаева Елена Вячеславовна,
канд. техн. наук, профессор кафедры
«Механика композиционных материалов
и конструкций», ФГБОУ ВПО «Пермский
национальный исследовательский политех­нический университет»: Россия,
614990, г. Пермь, Комсомольский просп.,
29.

Смолоногин Павел Викторович,
студент, ФГБОУ ВПО «Пермский на­циональный исследовательский политех­нический университет»: Россия, 614990,
г. Пермь, Комсомольский просп., 29.

Тел.: (902) 631-14-11

E-mail: 999spv999@rambler.ru

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

*В. Г. СИСТЕР, Е. М. ИВАННИКОВА, С. М. ЛОМАКИН**

*ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет инженерной
экологии»,*

** ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН»,
г. Москва*

Аннотация. В работе изучена термическая и термоокислительная деструкция нанокompозитов полипропилена на основе органически-модифицированного слоистого алюмосиликата, нанодисперсного карбоната кальция и углеродных нанотрубок. Показано влияние структурных характеристик нанодисперсных добавок на изменение термостабильности нанокompозитов полипропилена.

Ключевые слова: нанокompозиты, нанодисперсный карбонат кальция, полипропилен, слоистый силикат, термическая деструкция, углеродные нанотрубки.

Введение

Полипропилен в настоящее время является наиболее распространенным синтетическим полимером, который, благодаря своим свойствам, широко применяется во многих сферах жизнедеятельности человека. К сожалению, относительно низкие характеристики термо- и огнестойкости ПП серьезно ограничивают условия и диапазон его практического применения. Анализ литературных данных показал, что систематические исследования в области термической деструкции ПП стали проводиться с середины XX века [1–2]. Следует отметить, что хотя общее представление о механизме этого процесса не претерпело существенных изменений, методы исследования постоянно совершенствуются [3–7]. В современном обзоре Bockhorn и др. были рассмотрены радикальные процессы термической деструкции ПП, включающие отдельные стадии иницииро-

вания, продолжения и обрыва цепи, а также рассчитаны эффективные параметры суммарного процесса термической деструкции ПП в изотермических условиях с использованием масспектрометрического анализа [4]. На основании полученных данных была предложена схема механизма термической деструкции ПП, из которой следует, что:

- после разрыва цепи, приводящего к образованию первичных и вторичных радикалов, третичные радикалы формируются посредством реакций перегруппировки;
- последующий β -распад приводит к образованию низкомолекулярных (коротких) вторичных радикалов, а также макромолекулярных фрагментов с концевыми ненасыщенными группами;
- короткие вторичные радикалы посредством внутримолекулярного переноса водорода трансформируют-

ся в молекулы насыщенных углеводородов – алканов. Однако из-за их низкой наблюдаемой концентрации процесс переноса атома водорода играет малозаметную роль в деструкции полипропилена [3].

Ранее сообщалось о значениях величин эффективных энергий активации термодеструкции ПП в интервале 220–270 кДж/моль [3–6]. Так, Chan и Balke применили ТГА для описания кинетической модели термодеструкции ПП [6]. При этом они существенно упростили кинетическую модель процесса термодеструкции ПП, приняв значение эффективного порядка реакции равным единице [6]. Полученные данные позволили представить процесс термодеструкции ПП при температурах меньше чем 404–421 °С (в зависимости от скорости нагрева) как одностадийную реакцию первого порядка с энергией активации 98.3 ± 3.1 кДж/моль [6]. При нагреве выше 420 °С кинетическая модель термодеструкции ПП также была отнесена авторами к одностадийной реакции первого порядка с энергией активации 327.9 ± 8.6 кДж/моль, которая близка к значению энергии С–С связи [6]. По мнению авторов, эти две области разделены относительно узкой переходной зоной. Полученные в работе результаты еще раз подтвердили основное фундаментальное предположение о том, что термическая деструкция полиолефинов, и в частности ПП, имеет ярко выраженный двухстадийный характер. При этом процесс в низкотемпературной области, с невысоким значением энергии активации, в основном инициируется распадом «слабых связей» в ПП, в то время как в высокотемпературной области он определяется разрывом С–С

связей макромолекул ПП по закону случая [6].

В противоположность предыдущим исследованиям Gao и др. показали, что модель реакции первого порядка неприменима для описания термодеструкции ПП [7]. По данным зависимости степени превращения от максимальной скорости деструкции ПП, измеренной в динамических условиях нагрева, был определен эффективный порядок реакции равный 0.35.

В последнее время широкое развитие получил подход к повышению термостабильности и огнестойкости ПП, основанный на использовании полимерных нанокомпозитов [8–10].

В работе Zanetti, Camino и др. изучалась термическая деструкция нанокомпозита ПП на основе органически модифицированного силиката с использованием ТГА [11]. Авторами было сделано предположение, что в процессе термоокислительной деструкции нанокомпозита ПП, сопровождающейся значительным поглощением кислорода, происходит эффективное коксообразование в результате катализа на внутренней поверхности раздела фаз: полимер/слоистый силикат. Результатом каталитических процессов на нанометровых слоях силиката являются реакции окислительного дегидрирования, сопровождающиеся последующим сшиванием, ароматизацией и конденсацией. На основании полученных результатов авторы работы пришли к выводу о том, что в процессе высокотемпературного термоокислительного разложения нанокомпозита ПП на поверхности формируется термостойкий углерод-керамический защитный слой, являющийся эффек-

тивным барьером процессов тепло- и массопереноса на поверхности материала [11]. Исследование процесса термодеструкции нанокомпозитов ПП, содержащих углеродные нанотрубы, также показало характерный рост термостабильности композиций ПП по сравнению с исходным материалом [12].

Для описания процессов термодеструкции в основном применяется метод термогравиметрического анализа (ТГА), однако данный метод, как правило, не в состоянии объяснить сложный многостадийный механизм термодеструкции полимеров. В тоже время динамический ТГА часто используется для изучения термокинетики полимеров, так как дает информацию о глобальных эффективных кинети-

ческих параметрах термодеструкции полимеров.

В данной работе проведен сравнительный анализ термоокислительной деструкции нанокомпозитов полипропилена, содержащих слоистые силикаты, углеродные нанотрубы и нанодисперсный карбонат кальция с целью изучения влияния структурных характеристик нанонаполнителей на изменение термостабильности полимерной матрицы ПП.

Экспериментальная часть.
Материалы

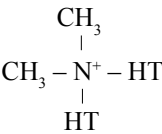
В качестве полимерной матрицы использовали экструзионную марку промышленного полипропилена (ПП) (Московский нефтеперерабатывающий завод), характеристики которой приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики исходного ПП

ПТР, г/10 мин	ρ , г/см ³	$T_{пл}$, С°
0,6	0,91	161

ПТР – показатель текучести расплава, г/10 мин., ρ – плотность г/см³, $T_{пл}$ – температура плавления, С°.

В качестве слоистых наполнителей (слоистых силикатов) для получения нанокомпозитов использовали промышленные продукты Cloisite20A (C20A) и Cloisite15A (C15A) (фирмы «Southern Clay Products», США), представляющие собой природный алюмосиликат слоистого типа – Na⁺-монтмориллонит (ММТ), модифицированный четвертичной алкиламмониевой солью с длинноцепными алифатическими радикалами:



где HT – длинноцепной алкильный радикал (~65% C18; ~30% C16; ~5%

C14). Cloisite20A и Cloisite15A различаются содержанием органического модификатора – соответственно, 95 м экв/100 г и 125 м экв/100 г – и, как следствие, величиной межслоевого расстояния d001. Средний размер исходных (неэкслофированных) частиц порошка ММТ составляет около 6 мкм. Характеристики слоистых силикатов приведены в таблице 2.

С целью улучшения совместимости полимера и слоистого алюмосиликата при смешении в расплаве полимера, повышения интеркаляционной способности полимера и направленного регулирования структуры композитов на основе полиолефинов и слоистых

алюмосиликатов, их механических и функциональных свойств в процессе смешения использовали полярные полимерные компатибилизаторы, в нашем случае – полимеры с привитыми группами малеинового ангидрида (МА). Применяли несколько типов

малеинированных полимеров, различающихся по молекулярной массе и содержанию привитых групп МА. Характеристики использованных малеинированных полимеров приведены в таблице 3.

Таблица 2 – Характеристики слоистых силикатов

Марка	Плотность, г/см ₃	d ⁰⁰¹ , нм	Содержание органического модификатора, %	Средний размер частиц, мкм
Cloisite20A	1,77	2,4	38	6
Cloisite15A	1,66	3,1	43	6

Таблица 3 – Характеристики малеинированных полимеров

Марка малеинированного полимера	Код	Производитель	Содержание МА, %	ПТР, г/10 мин	Плотность, г/см ³	T _{пл} , °C
ПП с привитыми группами малеинового ангидрида ПП-graft-MA						
Exxelor PO2011	МАПП-0,3	Exxon Chemical Crompton	0,3	162	0,91	161
Polybond 3002	МАПП-0,6	Uniroyal Chemical Crompton	0,6	12	0,91	162
Polybond 3150	МАПП-1,3	Uniroyal Chemical Crompton	1,3	43	0,91	159
Licomont AR 504	МАПП-4	Clariant GmbH	4	воск	0,91	138, 150

В качестве углеродсодержащих нанонаполнителей использовали промышленные многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), получаемые пиролитическим методом [Shenzhen Nanotechnologies Co. Ltd.(NTP), Китай]. Этот продукт ха-

рактеризуется низким содержанием аморфного углерода и контролируемыми размерами частиц – разным диаметром *D* и разной длиной *L*, соответственно, разным характеристическим отношением *L/D* (табл. 4).

Таблица 4 – Характеристики многостенных углеродных нанотрубок

Код	<i>D</i> , нм	<i>L</i> , мкм	Плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г	Содержание аморфного углерода, %	Теплопроводность, Вт/м К
МУНТ(K1)	<10	5–15	2	40–300	менее 3	2000
МУНТ(K2)	40–60	1–2	2	40–300	менее 3	2000
МУНТ(K3)	40–60	5–15	2	40–300	менее 3	2000

В качестве наполнителей (нано-дисперсного карбоната кальция) использовали химически осажденный ультрадисперсный карбонат кальция марки «Socal» («Solvay», Бельгия)

двух марок – U1S2 с размером частиц 100 нм и 312V – с размером частиц 60 нм, с поверхностной обработкой гидроксистеариновой кислотой (табл. 5).

Таблица 5 – Характеристики ультратонкого карбонат кальция

Марка	Средний размер частиц, нм	Плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г	Содержание гидроксистеариновой кислоты, %
Socal U1S2	100	2,7	16	3
Socal 312V	60	2,7	24	2,5

Приготовление нанокомпозитов

Композиции получали смешением ПП и наполнителя в расплаве на лабораторном двухроторном смесителе «Брабендер» в присутствии стабилизаторов термоокислительной деструкции полимера при температуре 190 °С и скорости вращения роторов 90 об/мин. В качестве стабилизаторов термоокислительной деструкции полимера в условиях приготовления композитов в расплаве, переработки и эксплуатации в качестве термостабилизаторов использовали 1,1,3-Трис-(6'-метил-3'-трет-бутил-4'-оксифенил)-бутан, или топанол (в количестве 0,3% от веса полимера) в сочетании с додециловым эфиром тиодипропионовой кислоты или дилаурилдитиодипропионатом (ДЛТП) (в количестве 0,5% вес. от содержания полимера). ДЛТП эффективен только при применении в смеси с алкилфенолами и широко используется для стабилизации ПП в смеси с антиоксидантами фенольного типа ДЛТП.

Методы исследования.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Степень дисперсности частиц слоистого силиката, углеродных нанотрубок и ультрадисперсного карбо-

ната кальция в полимерной матрице изучали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (LEO912 AB OMEGA, Германия). Для анализа готовились ультратонкие срезы нанокомпозитов толщиной около 70–100 нм при температуре – 80 °С используя ультрамикротом «Reichert – Jung Ultracut» с алмазным ножом. Микроскопический анализ проводился при ускоряющем напряжении около 100 кВ без химического контрастирования образцов.

Термогравиметрический анализ (ТГА)

Сравнительный анализ термодеструкции полимерных нанокомпозитов на основе слоистых силикатов проводился по данным ТГА в динамических условиях нагревания на воздухе на термоаналитических весах TG 209 |F1 фирмы Netzsch.

Результаты и обсуждение. Исследование структуры нанокомпозитов

Анализ структуры композиций методом просвечивающей электронной микроскопии подтвердил, что в композите на основе исходного ПП остается значительная доля крупных (интеркалированных) частиц

(рис. 1а). В модифицированных композициях наряду с интеркалированными пачками слоистого силиката присутствует значительная доля эксфолиированных частиц, т. е. формируется смешанная интеркалированная/эксфолиированная структура (рис. 1б, 1с). Однако количественно

оценить содержание пачек и эксфолиированных частиц на данном этапе работы не представлялось возможным. При большем увеличении хорошо видно, что присутствующие слоистые частицы структуры интеркалированы полимером (рис. 1б).

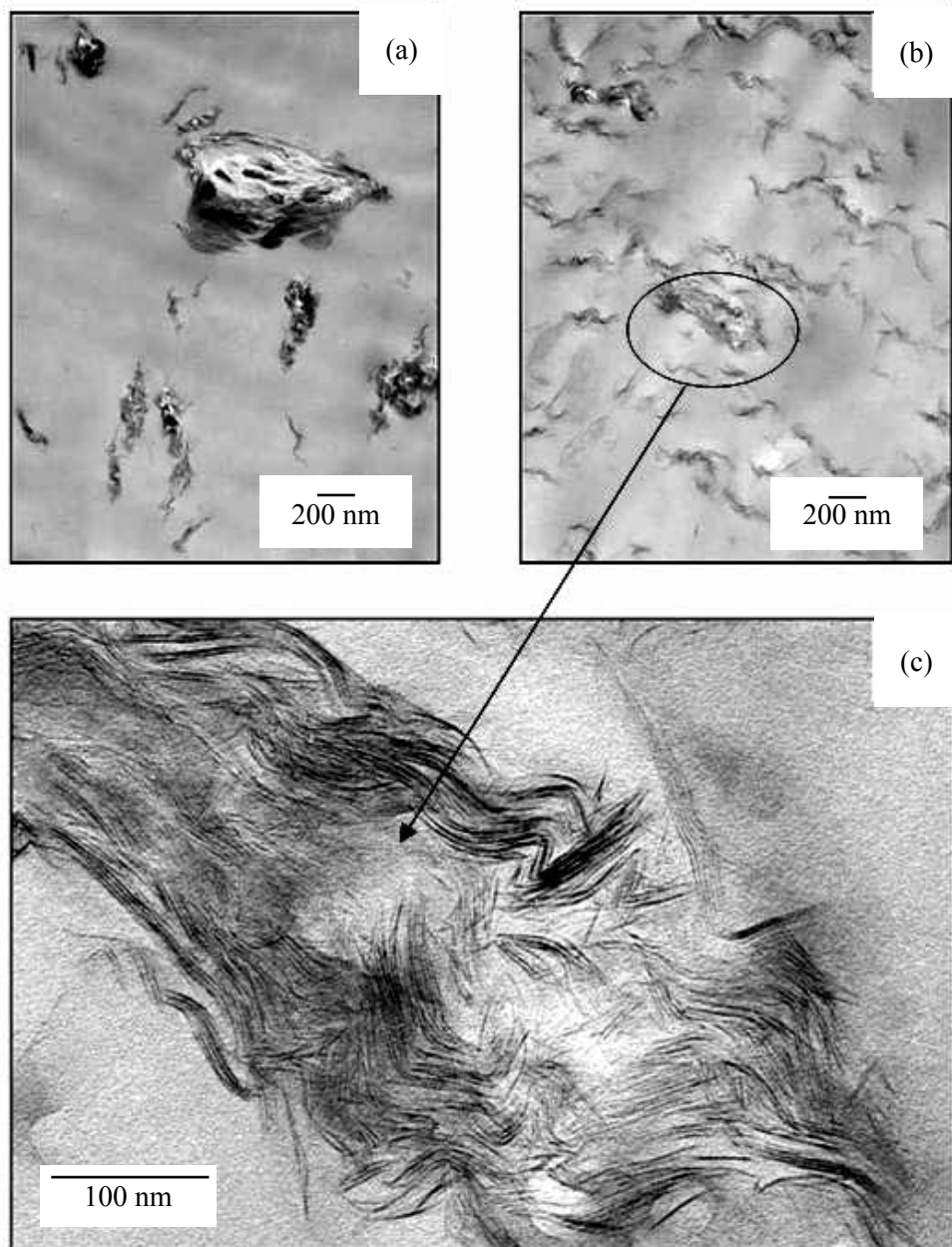


Рисунок 1. ПЭМ фотографии образцов композиций ПП/С20А (а) и ПП/МАПП/С20А (б,с), а, б—низкое увеличение; с — высокое увеличение

Характер распределения МУНТ в нанокompозитах с немодифицированными и модифицированными МУНТ был проанализирован методом просвечивающей микроскопии. Данные ПЭМ показали, что при содержании 1 мас.% МУНТ наполнитель достаточно однородно распределяется в полимере, но с увеличением содержания усиливается тенденция к агрегации частиц. Микрофотографии ПЭМ образцов нанокompозиций ПП с 5 мас.% (2,5 об.%) немодифицированных и

модифицированных МУНТ двух типов (К2 и К3) показаны на рисунке 2. Видно, что при использовании в процессе смешения в расплаве поверхностно модифицированных МУНТ большая доля нанотрубок присутствует в нанокompозите в виде индивидуальных частиц, а количество и размер агрегатов заметно снижается, как результат повышения их органофильности и улучшения термодинамической совместимости с неполярным полимером.

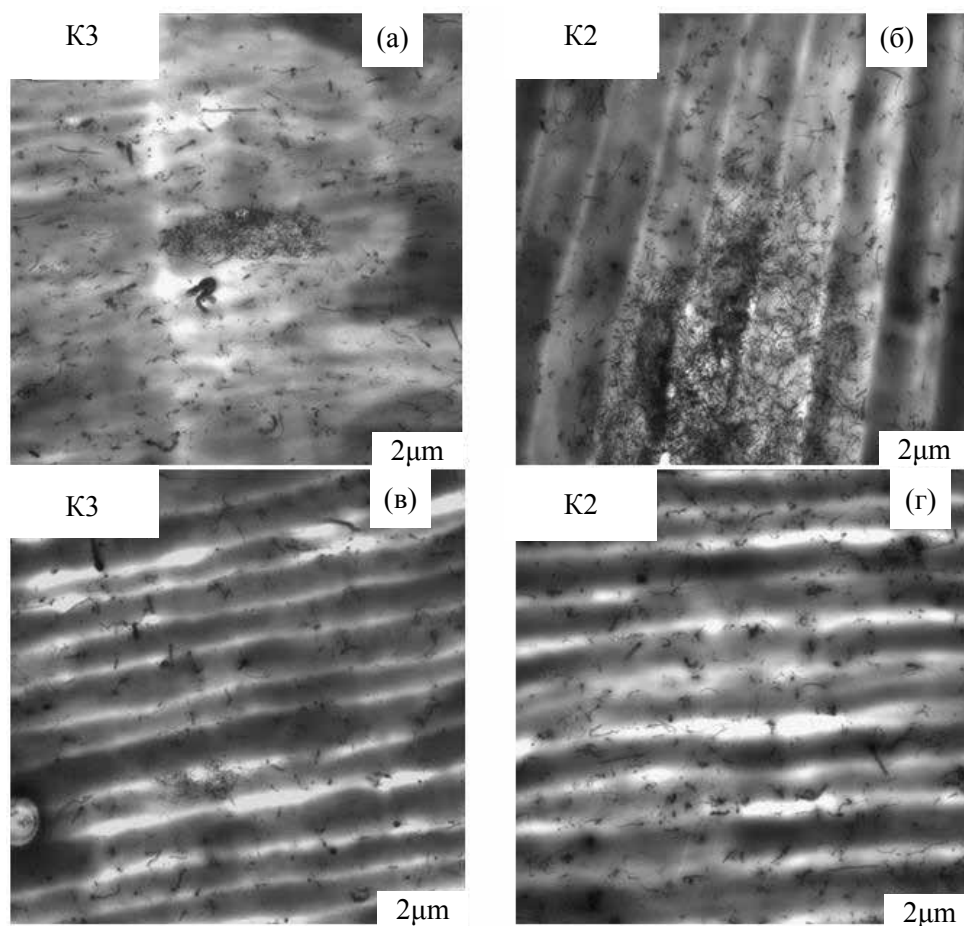


Рисунок 2. ПЭМ микрофотографии нанокompозитов ПП с 5 мас.% (2,5 об.%) немодифицированных (а, б) и модифицированных (в, г) МУНТ К3 (а, в) и МУНТ К2 (б, г)

Характер распределения частиц наполнителя в нанокompозитах с изодиаметричными наноразмерными частицами нанокarbonата кальция марки «Socal» двух марок – с размером частиц 100 нм (U1S2) и 60 нм (312V) в отсутствие и присутствии ПАВ был проанализирован методом просвечи-

вающей микроскопии. На рисунке 3 приведены типичные ПЭМ микрофотографии нанокompозиций ПП/нано- CaCO_3 марки U1S2 с 5 (а) и 15 (б) об.% наполнителя с ТФС в качестве ПАВ. Из рисунка 3 видно, что с увеличением содержания наночастиц увеличивается доля агломератов.

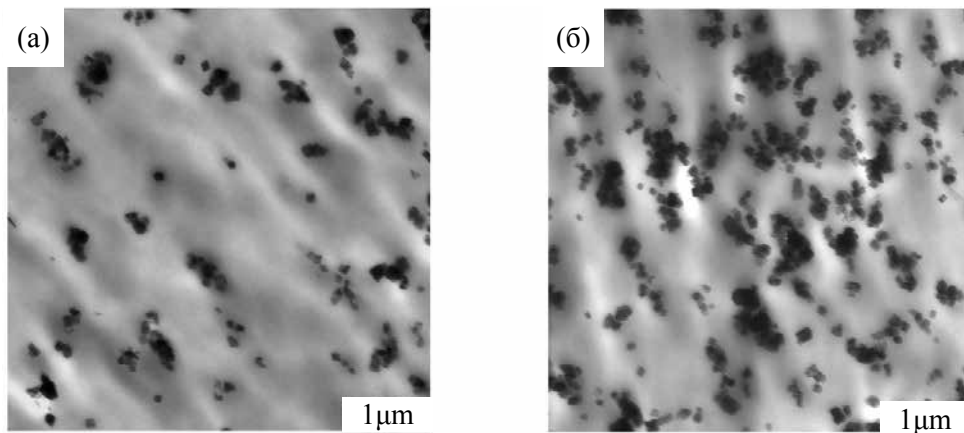


Рисунок 3. ПЭМ микрофотографии нанокompозиций ПП/нано- CaCO_3 U1S2 с 5 (а) и 15 (б) об.% наполнителя с теломером фторированного спирта (ТФС) в качестве ПАВ

**Сравнительный анализ
термоокислительной деструкции
нанокompозитов ПП.**

**Термодеструкция нанокompозитов
ПП, содержащих нанодисперсный
карбонат кальция**

Термостабильность нанокompозитов ПП/нано- CaCO_3 определялась в условиях динамического ТГА в инертной среде аргона и на воздухе. Скорость нагрева образцов составляла 20°/мин. В работе была изучена зависимость термической и термоокислительной стабильности нанокompозитов ПП/нано- CaCO_3 от концентрации вводимого нанокarbonата, его модификации, а также от строения нанонаполнителей, в качестве которых использовался нано- CaCO_3 «Socal» с размером частиц 100 нм (U1S2) и 60 нм (312V).

При термодеструкции образцов в аргоне не наблюдалось никаких отличий в основных показателях ТГА, что говорит в пользу инертной структуры наполнителя и об отсутствии диффузионных затруднений, вызванных испарением летучих продуктов деструкции в тиксотропных образцах нанокompозитов.

Сравнение ТГ кривых, полученных при термоокислительной деструкции нанокompозитов ПП/нано- CaCO_3 (Socal U1S2) и исходного ПП на воздухе, показали стабилизационный эффект, выражающийся в росте температуры максимальной скорости термоокислительной деструкции. На рисунке 4 представлены характерные ТГ и ДТГ кривые нанокompозитов ПП/нано- CaCO_3 (Socal U1S2), полученные в процессе динамических

испытаний на воздухе. Из данных, представленных на рисунке 4, виден нелинейный характер зависимости температуры максимальной скорости ($T_{\text{мс}}$) термодеструкции ПП/нано- CaCO_3 (Socal U1S2) от концентрации введенного нанокarbonата. Так, при введении 5% об. нано- CaCO_3 (Socal

U1S2), температура максимальной скорости термодеструкции возрастает на 45° по сравнению с исходным ПП, для нанокompозита с 10% об. нано- CaCO_3 наблюдается увеличение этого параметра на 56° , а при введении 15% об. нано- CaCO_3 данное значение повышается до 62° .

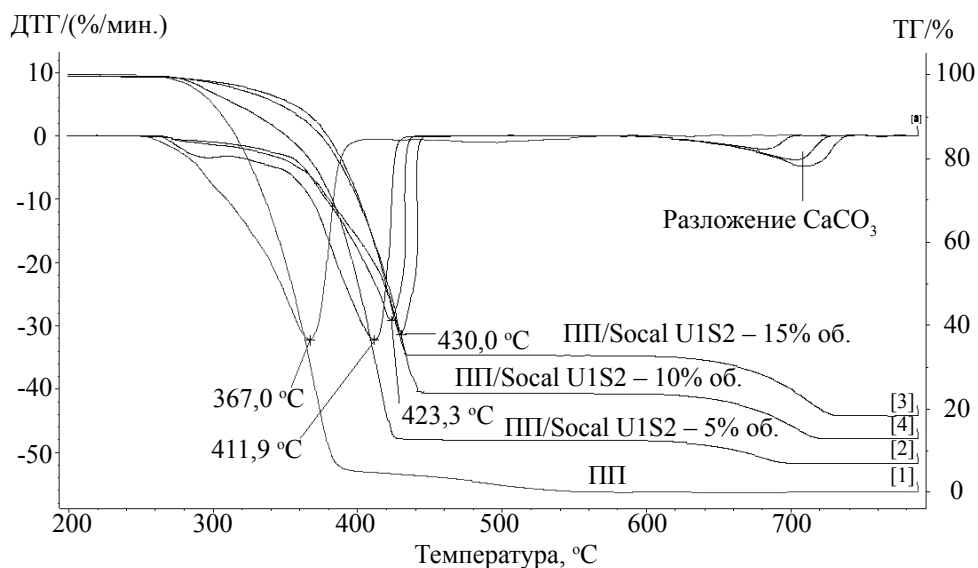


Рисунок 4. ТГ и ДТГ кривые нанокompозитов ПП/нано- CaCO_3 (Socal U1S2), полученные при термоокислительной деструкции образцов на воздухе со скоростью нагревания $20^\circ\text{C}/\text{мин}$

Аналогичные исследования были проведены для ПП/нано- CaCO_3 «Socal» (312V) с меньшим размером частиц – 60 нм. Температурная зависимость максимальной скорости деструкции ПП/Socal U1S2 от концентрации введенного нанокarbonата 312V носит нелинейный характер. Характерным признаком нелинейности является тот факт, что при увеличении концентрации нанонаполнителя с 5 до 15 об.% значение $T_{\text{макс}}$ меняется очень незначительно, что, возможно, объясняется процессом теплопередачи, ускоряющим термодеструкцию на границе раздела фаз ПП/нано- CaCO_3 .

Эффект термоокислительной стабилизации, обнаруженный нами в системах ПП/нано- CaCO_3 , заслуживает определенного внимания, поскольку увеличение $T_{\text{мс}}$ на $50\text{--}60^\circ\text{C}$ невозможно объяснить за счет химического влияния инертного наполнителя CaCO_3 на полимерную матрицу в процессе термоокислительного разложения. Нанокarbonат кальция разлагается при температуре около 700°C , поэтому никакого влияния ни он, ни продукты его разложения на полимер, полностью деструктирующий до 450°C , оказать не в состоянии (рис. 4). По-видимому, решающее значение на стадии пиролиза поли-

мерных нанокомпозитов ПП/нано- CaCO_3 ($T > 400^\circ\text{C}$) играют диффузионные ограничения, свойственные тиксотропной структуре нанокомпозита, а также адсорбционные свойства нанокarbonата.

С целью оценки роли влияния размера добавок CaCO_3 в композициях с ПП на их поведение в условиях термоокислительных испытаний нами были проведены исследования ТГА для микрокомпозитов ПП/ CaCO_3 , где размер частиц вводимого CaCO_3 составлял в среднем 20 мкм. Показано, что при введении 5–15% об. микро- CaCO_3 в ПП температура максимальной скорости термодеструкции возрастает незначительно по сравнению с нанодобавками CaCO_3 .

Увеличение температуры максимальной скорости разложения составило всего 3° для композита, содержащего 5% об. микро- CaCO_3 , 11° для композита с 10% об. микро- CaCO_3 и 15° для композита с 15% об. микро- CaCO_3 . Только при введении 50% об. микронаполнителя CaCO_3 значение температуры максимальной скорости разложения приблизилось к аналогичному значению для нанокомпозита ПП, содержащего 5% об. нано- CaCO_3 .

Концентрационная зависимость максимальной скорости термоокислительной деструкции для микро- и нанокомпозитов ПП/ CaCO_3 представлена на рисунке 5.

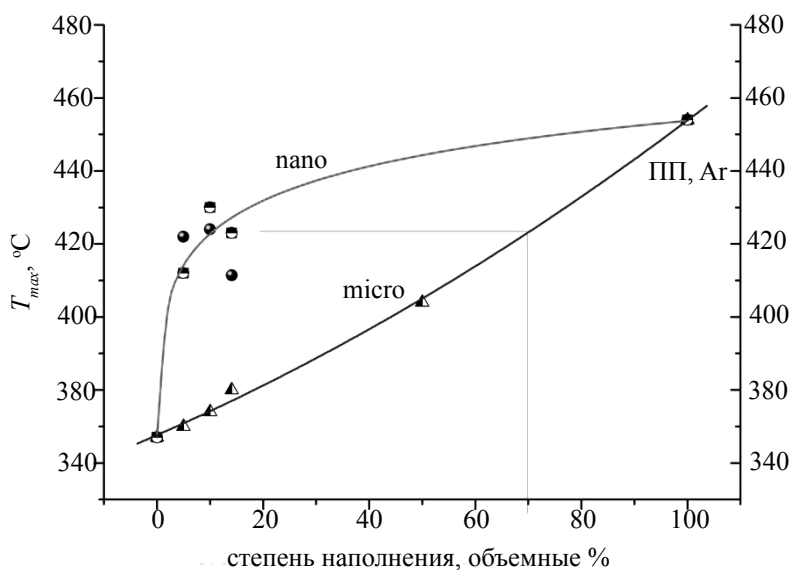


Рисунок 5. Зависимость максимальной скорости термоокислительной деструкции микро- и нанокомпозитов ПП/ CaCO_3 от концентрации вводимых в ПП добавок CaCO_3

Граничными значениями температуры максимальной скорости разложения на графике служат величины $T_{\text{макс.}}$ для исходного ПП, полученные на воздухе и в инертной

среде аргона. На рисунке 5 отчетливо видно, что в случае нанокомпозитов ПП/ CaCO_3 концентрационная зависимость $T_{\text{макс.}}$ носит ярко выраженный нелинейный характер, тогда как

в случае с микродобавками CaCO_3 наблюдается монотонный рост $T_{\text{макс}}$ при увеличении степени наполнения полимерной матрицы. Этот экспериментальный факт является фундаментальным подтверждением влияния размера частиц, вводимых в качестве добавок, на природу термоокислительной деструкции ПП. Таким образом, подтверждается исходная гипотеза о нелинейном характере поведения нанонаполненных полимерных нанокомпозитов в условиях температурных воздействий. Важно подчеркнуть, что стабилизационный эффект, достигнутый в случае нанокомпозитов ПП с 5 об.% CaCO_3 , соответствует значению, которое может быть получено для композитов ПП с 70 об.% микро- CaCO_3 , в которых содержание неорганического наполнителя составляет более 80% масс.

В результате проведенных сравнительных исследований термической и термоокислительной деструкции нанокомпозитов и ПП на основе CaCO_3 можно сделать следующие выводы.

1. Нанонаполнители CaCO_3 не оказывают никакого влияния на термическую деструкцию нанокомпозитов ПП/нано- CaCO_3 .

2. В ходе термоокислительной деструкции нанокомпозитов ПП/нано- CaCO_3 введение нанонаполнителей CaCO_3 приводит к эффекту стабилизации, выражающемуся в увеличении температуры максимальной скорости разложения на 50–60 °С.

3. При сравнительном анализе микро- и нанокомпозитов ПП получено экспериментальное подтверждение влияния размера частиц, вводимых в качестве добавок, на природу термоокислительной деструкции ПП,

которое проявляется в нелинейном характере поведения нанонаполненных полимерных нанокомпозитов в условиях температурных воздействий.

4. Структура компатибилизаторов/ПАВ не оказывает влияния на основные показатели термической и термоокислительной деструкции нанокомпозитов ПП/нано- CaCO_3 .

Термодеструкция нанокомпозитов ПП, содержащих многостенные углеродные нанотрубы

Методом ТГА ранее нами была изучена сравнительная термическая и термоокислительная стабильность нанокомпозитов ПП/МУНТ с различным содержанием МУНТ [12]. Испытывались ПП/МУНТ с как с исходными МУНТ, так и с нанотрубками, модифицированными трет-бутиламином. Результаты, полученные в рамках термодеструкции ПП/МУНТ в инертной среде аргона, не показали существенных различий основных параметров термодеструкции. Однако испытания, проведенные в присутствии кислорода на воздухе, выявили общую тенденцию к стабилизации ПП нанодобавками МУНТ. Было установлено, что введение всего 1% масс. МУНТ приводит к повышению как температуры начала, так и температуры максимальной скорости разложения нанокомпозитов МУНТ по сравнению с ПП.

Обобщенные данные ТГА ПП/МУНТ (табл. 6) показывают, что введение МУНТ (в таблице приведены значения, полученные для различных образцов МУНТ: K1, K2 и K3) приводит к увеличению термостабильности нанокомпозитов ПП/МУНТ: температуры начала разложения ($T_{\text{нр}}$) и температуры максимальной скорости разложения ($T_{\text{макс}}$). В среднем уве-

личение всех температурных характеристик для ПП/МУНТ составляет 30 : 70 °С по сравнению с исходным ПП.

Таблица 6 – Основные результаты ТГА термодеструкции композиций ПП

Материалы	Навеска m_0 , мг	Масса остатка, % вес. 1000 °С	$T_{н.р.}$	$T_{м.с.}$
ПП	4.004	-	322.6 °С	366.0 °С
(К1) (ПП + 5% вес. МУНТ – мод. трет-бутиламино)	2.812	-	371.5 °С	410.7 °С
(К1) (ПП + 1% вес. МУНТ)	5.145	0.24	357.1 °С	396.1 °С
(К2) (ПП + 1% вес. МУНТ)	4.128	0.57	344.0 °С	388.5 °С
(К2) (ПП + 3% вес. МУНТ – мод. трет-бутиламино)	7.558	-	373.7 °С	418.2 °С
(К3) (ПП + 1% вес. МУНТ – мод. трет-бутиламино)	4.564	0.01	355.3 °С	398.7 °С
(К3) (ПП + 5% вес. МУНТ – мод. трет-бутиламино)	2.643	0.28	346.6 °С	397.4 °С
(К2) (ПП + 3% вес. МУНТ)	4.861	-	354.2 °С	406.5 °С
(К3) (ПП + 5% вес. МУНТ)	8.983	0.02	384.8 °С	423.7 °С
(К2) (ПП + 1% вес. МУНТ – мод. трет-бутиламино)	4.381	0.58	341.4 °С	386.3 °С
(К3) (ПП + 3% вес. МУНТ)	5.816	0.55	357.4 °С	403.8 °С
(К1) (ПП + 3% вес. МУНТ)	2.527	0.47	352.2 °С	391.8 °С
(К1) (ПП + 5% вес. МУНТ)	3.881	1.03	375.9 °С	414.0 °С
(К1) (ПП + 1% вес. МУНТ – мод. трет-бутиламино)	4.058	0.35	371.1 °С	407.0 °С
(К1) (ПП + 3% вес. МУНТ – мод. трет-бутиламино)	7.538	0.33	382.2 °С	419.1 °С
(К2) (ПП + 5% вес. МУНТ)	3.511	0.10	351.5 °С	402.3 °С
(К3) (ПП + 1% вес. МУНТ)	7.288	0.25	355.5 °С	401.0 °С
(К2) (ПП + 5% вес. МУНТ – мод. трет-бутиламино)	5.131	0.62	358.6 °С	409.5 °С
(К3) (ПП + 5% вес. МУНТ – мод. трет-бутиламино)	3.885	1.02	349.1 °С	399.9 °С

Как видно из таблицы 6, органическая модификация поверхности МУНТ не приводит к существенным изменениям в показателях термоокислительной деструкции. Вместе с этим наблюдается характерная нелинейная зависимость основных параметров термоокислительной деструкции от концентрации введенных МУНТ.

Более детальный анализ графиков ТГА позволяет утверждать, что повышение термостабильности композиций достигается уже при введении 1% вес. МУНТ в ПП, тогда как при дальнейшем увеличении концентрации МУНТ этот показатель возрастает нелинейно. На рисунках 6 и 7 представлены значения температуры

начала разложения ($T_{пр.}$) и температу- ния ($T_{макс.}$) испытанных образцов ПП/
ры максимальной скорости разложе- МУНТ.

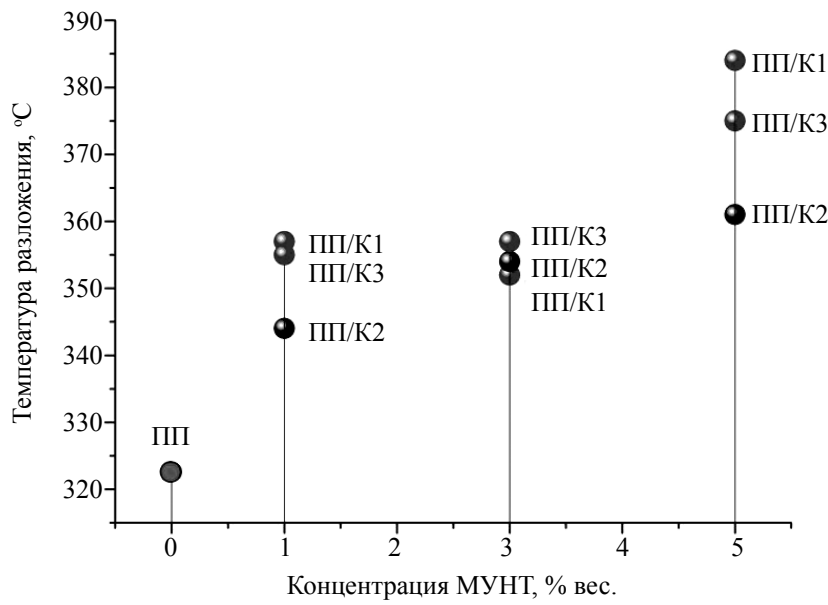


Рисунок 6. Зависимость температуры начальной скорости разложения нанокompозитов ПП/МУНТ от концентрации введенных в нанокompозиты углеродных нанотруб

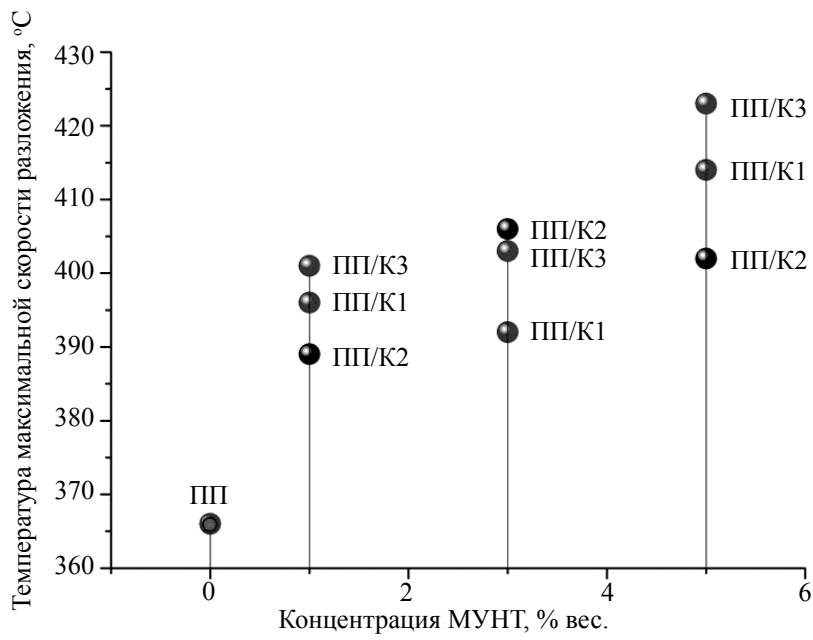


Рисунок 7. Зависимость температуры максимальной скорости разложения нанокompозитов ПП/МУНТ от концентрации введенных в нанокompозиты нанотруб

В настоящее время природа эффекта термоокислительной стабилизации, вызываемого малыми добавками МУНТ в полимерные композиции, является предметом всестороннего изучения. Хорошо известно, что углеродные аналоги МУНТ, фуллерены, имеют высокую степень сродства к электрону, так, например, для C_{60} она составляет 2.65 эВ. Из этого следует их потенциальная способность выступать в роли акцепторов радикальных реакций [13]. На основании данных ТГА и хемилюминесценции полученных в процессе термоокислительной деструкции композиций МУНТ с различными полимерными матрицами (ПП, ПЭ, ПС) было предположено, что, по аналогии с фуллеренами, наноуглеродные добавки МУНТ также могут рассматриваться в качестве высокотемпературных антиоксидантов [14]. Для композиций ПП/МУНТ был определен стабилизационный эффект добавок МУНТ, выражающийся в росте значения температуры максимальной скорости деструкции ПП/МУНТ ($T_{мс}$) по сравнению с исходным ПП. Так, при введении 9% масс. МУНТ в композицию с ПП значение $T_{мс}$ возрастало на 50°, а при введении 16.7% масс. МУНТ на 60° [14].

Проведенный сравнительный анализ результатов термической и термоокислительной деструкции нанокompозитов и ПП/МУНТ позволяет сделать следующие выводы.

1. Нанонаполнители МУНТ практически не влияют на термическую деструкцию нанокompозитов ПП/МУНТ.

2. В процессе термоокислительной деструкции нанокompозитов ПП/МУНТ введение нанонаполнителей $CaCO_3$ приводит к эффекту стабили-

зации, выражающемся в увеличении температуры начала разложения до 30–50 °С, а максимальной скорости разложения на 30–60 °С, в зависимости от концентрации введенных нанотруб.

3. Анализ концентрационной зависимости температуры начала разложения и температуры максимальной скорости разложения ПП/МУНТ показывает нелинейный характер влияния количества введенных нанотруб на основные показатели термоокислительной деструкции.

4. Различия в структурных характеристиках испытанных МУНТ не представляют собой существенные факторы, определяющие основные критерии повышения термоокислительной стабильности нанокompозитов.

5. Наноуглеродные добавки МУНТ могут рассматриваться в качестве нового класса высокотемпературных антиоксидантов, повышающих основные эксплуатационные характеристики полимеров.

Заключение

Комплексные исследования термоокислительной деструкции полимерных нанокompозитов на основе анизотропных слоистых силикатов [15], многостенных углеродных нанотруб, а также изодиаметрических нанокarbonатов кальция во всех случаях показали нелинейный характер влияния концентрации вводимых нанодобавок на основные параметры термоокислительной стабильности. На рисунке 8 представлен итоговый график, отражающий зависимость максимальной скорости термоокислительной деструкции полимерных нанокompозитов от природы и количества вводимых нанодобавок.

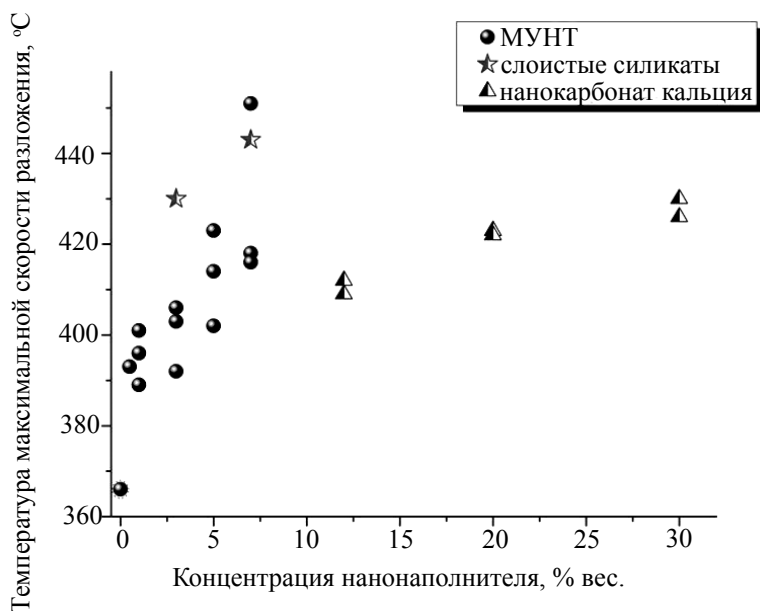


Рисунок 8. Зависимость температуры максимальной скорости разложения нанокompозитов ПП от концентрации различных нанонаполнителей

Из представленных на рисунке 8 значений видно, что химическая структура нанонаполнителей влияет на эти параметры в первую очередь. Так, значительный вклад в рост стабильности полимеров в условиях температурного воздействия вносят добавки углеродных нанотруб (МУНТ) – высокотемпературных антиоксидантов, а также каталитически-активные промоторы карбонизации – слоистые силикаты. Нанокarbonатные добавки проявляют аналогичные свойства термостабилизаторов в полимерных нанокompозитах при концентрациях, на порядок превышающих концентрации МУНТ и слоистых силикатов, что объясняется их инертным (химическим) поведением по отношению, радикальным процессам термоокисления полимеров. Тем не менее характер наноразмерных добавок нанокarbonатов кальция отчетливо проявляется в нелинейности термических характеристик, что наглядно

было продемонстрировано при сравнении с микрокомпозитом ПП/ CaCO_3 (рис. 5).

ЛИТЕРАТУРА

1. Wall L. A. Factors influencing the behavior of polymers exposed to high-energy radiation // J. Polym. Sci. – 1955. – V. 17. – № 1. – P. 141.
2. Grassie N. // Chemistry of Vinyl Polymer Degradation, Butterworth. – London, 1956.
3. Bockhorn H. A. Hornung A., Hornung U. Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 1999. – V. 48. – No. 2. – P. 93.
4. Ballice L., Reimert R. Classification of volatile products from the temperature-programmed pyrolysis of polypropylene (PP), atactic-polypropylene (APP) and

- thermogravimetrically derived kinetics of pyrolysis // Chemical Engineering and Processing. – 2002. – V. 41. – P. 289.
5. Murty M. V., Rangarajan P., Grulke E. A. Thermal degradation/hydrogenation of commodity plastics and characterization of their liquefaction products // Fuel Processing and Technology. – 1996. – V. 49. – P. 75.
6. Chan J. H., Balke S. T. The thermal degradation kinetics of polypropylene: Part III. Thermogravimetric analyses // Polymer Degradation and Stability. – 1997. – V. 57. – № 1. – P. 135.
7. Gao Z., Kaneko T., Amasaki I. A kinetic study of thermal degradation of polypropylene // Polymer Degradation and Stability. – 2003. – V. 80. – № 2. – P. 269.
8. Giannelis E. Polymer layered silicate nanocomposites // Adv Mater. – 1996. – V. 8. – № 1. – P. 29.
9. Gilman J. W., Kashiwagi T., Nyden M. R. Flammability Studies of Polymer Layered Silicate Nanocomposites: Polyolefin, Epoxy, and Vinyl Ester Resins // Chemistry and Technology of Polymer Additives. – Chapter 14 / Ak-Malaika S., Golovoy A., Wilkie C. A. – Blackwell Science Inc. ; Malden MA, 1999. – P. 249.
10. Zanetti M., Lomakin S., Camino G. Polymer layered silicate nanocomposites // Macromol Mater Eng. – 2000. – V. 279. – № 1. – P. 1.
11. Zanetti M., Camino G., Reichert P. Thermal Behaviour of Poly(propylene) Layered Silicate Nanocomposites // Macromolecular Rapid Communications. – 2001. – V. 22. – № 1. – P. 176.
12. The effect of multi-walled carbon nanotubes addition on the thermo-oxidative decomposition and flammability of PP/MWCNT nanocomposites / A. D Rakhimkulov, S. M. Lomakin, I. L. Dubnikova, A. N. Shchegolikhin, E. Y. Davidov, R. Kozlowski // Journal of Materials Science. – 2010. – 45 (3). – P. 633–640
13. Krusic P. J., Wasserman E., Keizer P. N. Radical Reactions of C₆₀ // Science. – 1991. – Vol. 254. – P. 1183–1185
14. Zeinalov E. B., Kobmehl G. Fullerene C₆₀ as an antioxidant for polymers // Polymer Degradation and Stability. – 2001. – Vol. 71. – Issue 2. – Pp. 197–202.
15. Ломакин С. М., Дубникова И. Л., Березина С. М. Термическая деструкция и горение нанокомпозита полипропилена на основе органически-модифицированного слоистого алюмосиликата // Высокомолекулярные соединения. – 2006. – Т. 48. – С. 90–105. – (А).
- Систер Владимир Григорьевич**,
д-р техн. наук, профессор, член-корреспондент РАН зав. кафедрой «Инженерная экология городского хозяйства», ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет инженерной экологии»: Россия, 105066, г. Москва, ул. Старая Басманная, 21/4.
- Иванникова Елена Михайловна**,
канд. техн. наук, доцент кафедры «Инженерная экология городского хозяйства», ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет инженерной экологии»: Россия, 105066, г. Москва, ул. Старая Басманная, 21/4.
- Ломакин Сергей Модестович**,
канд. хим. наук, зав. лабораторией «Химическая стойкость полимеров», ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН»: Россия, 119334, г. Москва, ул. Косыгина, 4.
- Тел.: (499) 267-19-70
E-mail: vgs001@mail.ru

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР

В. М. ЮРОВ, В. Ч. ЛАУРИНАС, С. А. ГУЧЕНКО, О. Н. ЗАВАЦКАЯ
*РГКП «Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова»,
г. Караганда, Казахстан*

Аннотация. В работе приведены значения коэффициента теплопроводности для наноструктур большинства металлов периодической системы элементов. Показано, что полученные результаты могут быть перенесены и на сплавы металлов. Полученные значения коэффициента теплопроводности представляют практический интерес при теплофизических расчетах в различных отраслях науки и техники.

Ключевые слова: наноструктура, металл, теплопроводность.

Характерной чертой наноматериалов является зависимость их физических свойств от размера хотя бы в одном направлении.

Размерные эффекты в последние годы являются предметом интенсивных исследований в связи с развитием нанонауки в целом [1–4]. Принято различать два вида размерных эффектов. Первый связан с внутренними свойствами малых частиц – температура и теплота плавления, теплоемкость и др. Второй – с откликом частицы на внешнее поле (теплопроводность, электропроводность, диэлектрическая и магнитная проницаемости и др.).

В работах [5, 6] и ряде других нами получена формула, которая описывает зависимость физического свойства твердого тела от его размера r :

$$A(r) = A_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{r}\right). \quad (1)$$

Здесь A_0 – физическое свойство массивного образца; $A(r)$ – физическое свойство малой частицы или тонкой пленки; d – размерный параметр. Для размерного параметра

нами получена формула [5, 6]:

$$d = \frac{2\sigma v}{RT}. \quad (2)$$

Здесь σ – поверхностное натяжение массивного образца; v – молярный объем; R – газовая постоянная; T – температура.

При $r < d$ формула (1) теряет физический смысл ($A(r) \rightarrow \infty$), поэтому доопределим функцию $A(r)$ в этой области так, чтобы в точке $r = 0$ функция $A(r)$ обращалась в ноль. Это условие выполняется, когда функция (1) представима в виде:

$$A(r) = A_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{d+r}\right). \quad (3)$$

Экспериментальное определение размерной зависимости физических свойств наноструктур представляет собой сложную задачу и выполнимую не для всякого химического соединения и не для всякого физического свойства [1, 4, 7, 8]. Поэтому даже качественная их оценка имеет важное практическое значение при разработке новых наноматериалов для различных отраслей науки и техники. Как показано нами в работах [9, 10],

уравнения (1)-(3) имеют универсальный характер и справедливы для размерной зависимости многих свойств наноструктур, включая и теплофизические.

В таблицах 1–10 представлены

результаты расчета по формуле (3) коэффициента теплопроводности наноструктур более 50 чистых металлов ($A(r) = \lambda(r)$). Значения λ_0 взяты из справочника [11], а значения d из нашей работы [10].

Таблица 1 – Коэффициент теплопроводности наноструктур щелочных металлов

Металл	λ_0 , Вт/(м·К)	d, нм	$\lambda(r)$, Вт/(м·К) $r = 1$ нм	$\lambda(r)$, Вт/(м·К) $r = 10$ нм	$\lambda(r)$, Вт/(м·К) $r = 50$ нм
Li	84,8	1,4	35,3	74,4	82,3
Na	142,0	2,1	45,8	117,4	136,3
K	79,0	3,7	16,8	57,7	73,6
Rb	58,2	4,2	11,2	41,0	53,7
Cs	35,9	5,2	5,8	23,6	32,5

Таблица 2 – Коэффициент теплопроводности наноструктур щелочно-земельных металлов

Металл	λ_0 , Вт/(м·К)	d, нм	$\lambda(r)$, Вт/(м·К) $r = 1$ нм	$\lambda(r)$, Вт/(м·К) $r = 10$ нм	$\lambda(r)$, Вт/(м·К) $r = 50$ нм
Be	182	1,8	65	154	176
Mg	165	3,1	40	126	155
Ca	98	7,0	12	58	86

Таблица 3 – Коэффициент теплопроводности наноструктур подгруппы бора

Металл	λ_0 , Вт/(м·К)	d, нм	$\lambda(r)$, Вт/(м·К) $r = 1$ нм	$\lambda(r)$, Вт/(м·К) $r = 10$ нм	$\lambda(r)$, Вт/(м·К) $r = 50$ нм
Al	207	2,2	65	170	198
Ga	33	0,9	17	30	32
In	88	1,6	34	76	85
Tl	47	2,4	14	38	45

Таблица 4 – Коэффициент теплопроводности наноструктур подгруппы углерода

Металл	λ_0 , Вт/(м·К)	d, нм	$\lambda(r)$, Вт/(м·К) $r = 1$ нм	$\lambda(r)$, Вт/(м·К) $r = 10$ нм	$\lambda(r)$, Вт/(м·К) $r = 50$ нм
Si	167	4,9	28	112	152
Ge	60	4,0	12	43	56
Sn	65	2,0	22	54	63
Pb	35	2,6	10	28	33

Таблица 5 – Коэффициент теплопроводности наноструктур подгруппы меди

Металл	λ_0 , Вт/(м·К)	d, нм	$\lambda(r)$, Вт/(м·К) $r = 1$ нм	$\lambda(r)$, Вт/(м·К) $r = 10$ нм	$\lambda(r)$, Вт/(м·К) $r = 50$ нм
Cu	395	2,3	120	321	378
Ag	418	3,1	102	319	394
Au	310	3,3	72	233	291

Таблица 6 – Коэффициент теплопроводности наноструктур подгруппы цинка

Металл	λ_0 , Вт/(м·К)	d, нм	$\lambda(r)$, Вт/(м·К) $r = 1$ нм	$\lambda(r)$, Вт/(м·К) $r = 10$ нм	$\lambda(r)$, Вт/(м·К) $r = 50$ нм
Zn	111	1,5	44	97	108
Cd	93	1,9	32	78	90
Hg	8	0,83	4	7	8

Таблица 7 – Коэффициент теплопроводности наноструктур подгруппы хрома

Металл	λ_0 , Вт/(м·К)	d, нм	$\lambda(r)$, Вт/(м·К) $r = 1$ нм	$\lambda(r)$, Вт/(м·К) $r = 10$ нм	$\lambda(r)$, Вт/(м·К) $r = 50$ нм
Cr	67	3,8	14	49	62
Mo	162	6,5	22	98	143
W	130	8,4	14	71	111

Таблица 8 – Коэффициент теплопроводности наноструктур подгруппы марганца

Металл	λ_0 , Вт/(м·К)	d, нм	$\lambda(r)$, Вт/(м·К) $r = 1$ нм	$\lambda(r)$, Вт/(м·К) $r = 10$ нм	$\lambda(r)$, Вт/(м·К) $r = 50$ нм
Mn	8	2,8	2	6	8
Tc	51	5,1	8	34	46
Re	50	7,1	6	29	44

Таблица 9 – Коэффициент теплопроводности наноструктур подгруппы железа

Металл	λ_0 , Вт/(м·К)	d, нм	$\lambda(r)$, Вт/(м·К) $r = 1$ нм	$\lambda(r)$, Вт/(м·К) $r = 10$ нм	$\lambda(r)$, Вт/(м·К) $r = 50$ нм
Fe	75	3,1	18	57	71
Co	71	2,8	19	55	67
Ni	92	2,7	25	72	87

Таблица 10 – Коэффициент теплопроводности наноструктур лантаноидов

Металл	λ_0 , Вт/(м·К)	d, нм	$\lambda(r)$, Вт/(м·К) $r = 1$ нм	$\lambda(r)$, Вт/(м·К) $r = 10$ нм	$\lambda(r)$, Вт/(м·К) $r = 50$ нм
Ce	11	5,4	2	7	10
Pr	13	6,0	2	8	12
Nd	17	6,4	2	10	15
Sm	13	6,3	2	8	12
Eu	14	8,3	2	8	12
Gd	11	7,6	1	6	10
Tb	11	7,5	1	6	10
Dy	11	7,6	1	6	10
Ho	16	7,8	2	9	14
Er	15	7,8	2	9	14
Tm	17	7,4	2	9	14
Yb	35	6,5	5	21	31
Lu	16	8,2	2	7	14

Приведенные в таблицах 1–10 значения коэффициентов теплопроводности могут служить справочным руководством для теплофизических расчетов элементов космической и авиационной техники, конструкционных материалов. Поскольку в большинстве случаев величина поверхностного натяжения является аддитивной:

$$\sigma_{\text{см}} = X_1\sigma_1 + X_2\sigma_2 + \dots + X_n\sigma_n + \dots, \quad (4)$$

где X_i – концентрация i -й компоненты смеси, то из (2) следует:

$$d_{\text{см}} = \frac{2}{RT}(X_1\sigma_1v_1 + X_2\sigma_2v_2 + \dots). \quad (5)$$

Молярный объем металла v приведен в справочниках, величина σ – в нашей работе [10]. Таким образом, по формуле (5) определяется параметр $d_{\text{см}}$ и по формуле (3) можно определить теплопроводность сплава при нанометровом его размере.

Работа выполнена по программе МОН РК 055 «Научная и/или научно-техническая деятельность», подпрограмма 101 «Грантовое финансирование научных исследований». Контракт № 58.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андриевский Р. А., Глезер А. М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. – Ч. 1. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые равновесия. Кинетические явления // Физика металлов и металловедение. – 1999. – Т. 88. – № 1. – С. 50–73.
2. Сергеев Г. Б. Нанохимия. – М. : Изд-во МГУ, 2003. – 288 с.
3. Погосов В. В. Введение в физику зарядовых и размерных эффектов. – М. : Физматлит, 2006. – 328 с.
4. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М. :

- Физматлит, 2007. – 416 с.
5. Юров В. М. Поверхностное натяжение твердых тел // Вестник КарГУ. – 2007. – № 1 (45). – С. 23–29. – (Физика).
6. Jurov V. M. Superficial tension of pure metals // Eurasian Physical Technical journal. – 2011. – Vol. 8. – № 1 (15). – Р. 10–14.
7. Гладких Н. Т., Дукарев С. В. Поверхностные явления и фазовые превращения в тонких пленках. – Харьков : ХНУ, 2004. – 276 с.
8. Макаров Г. Н. Экспериментальные методы определения температуры и теплоты плавления кластеров и наночастиц // УФН. – 2010. – Т. 180. – № 2. – С. 185–207.
9. Юров В. М., Ибраев Н. Х., Гученко С. А. Экспериментальное определение поверхностного натяжения наночастиц и нанопленок // Известия вузов. – 2011. – Т. 54. – № 1/3. – С. 335–340. – (Физика).
10. Юров В. М., Лауринас В. Ч., Гученко С. А. Размерные эффекты и поверхностное натяжение чистых металлов // Успехи современного естествознания. – 2012. – № 7. – С. 88–93.
11. Таблицы физических величин : справочник / под ред. академика И. К. Кикоина. – М. : Атомиздат, 1976. – 1008 с.
- Юров Виктор Михайлович**, канд. физ.-мат. наук, доцент, директор Научно-исследовательского центра, РГКП «Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова»: Казахстан, 470074, г. Караганда, ул. Университетская, 28.
- Лауринас Витас Чеславасович**, канд. физ.-мат. наук, доцент, зав. кафедрой «Спектроскопия конденсированного состояния», РГКП «Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова»: Казахстан, 470074, г. Караганда, ул. Университетская, 28.
- Гученко Сергей Алексеевич**, мл. научн. сотрудник Научно-исследовательского центра, РГКП «Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова»: Казахстан, 470074, г. Караганда, ул. Университетская, 28.
- Завацкая Ольга Николаевна**, инженер Научно-исследовательского центра, РГКП «Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова»: Казахстан, 470074, г. Караганда, ул. Университетская, 28.

Тел.: (721-2) 51-30-95
E-mail: exciton@list.ru

ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

В. М. ЮРОВ, В. Ч. ЛАУРИНАС, С. А. ГУЧЕНКО, О. Н. ЗАВАЦКАЯ
*РГКП «Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова»,
г. Караганда, Казахстан*

Аннотация. В работе приведены значения теплоты плавления для наночастиц большинства металлов периодической системы элементов. Показано, что с уменьшением размера частиц эта величина может уменьшаться на 20 и более процентов по сравнению с массивным образцом. Полученные значения теплоты плавления представляют практический интерес при расчетах фазовых диаграмм состояния наночастиц металлов.

Ключевые слова: наночастица, металл, теплота плавления.

Особенностью наночастиц является размерная зависимость их физических свойств: электрических, магнитных, тепловых, оптических и других. Это позволяет получать новые материалы с широким спектром физических свойств, изменяя технологически размеры и структуру наночастиц и наноструктурных материалов.

Возможное понижение температуры плавления малых частиц с уменьшением их размера была высказана Дж. Томсоном еще в конце XIX века и затем теоретически рассмотрена П Павловым [1]. В дальнейшем появилось большое число теоретических и экспериментальных работ, обзор которых приведен в [2–8].

Макроскопическое вещество имеет четко определенную температуру плавления при данном давлении, что проявляется в изменении формы образца, которое можно легко наблюдать экспериментально. В отличие от этого кластеры и наночастицы не имеют четко фиксированной температуры плавления. С уменьшением размера частиц определение температуры плавления становится принципиально сложной проблемой [8].

В то же время температура и теплота плавления наночастиц являются одними из наиболее важных физических параметров, представляющих большой практический интерес, поскольку температурой и теплотой плавления определяется порог разрушения наноструктурных элементов, систем и тонких пленок.

В работе [9] нами для 48 металлов периодической системы рассчитаны температуры плавления наночастиц чистых металлов. Для наночастиц золота размером 1 нм получено экспериментальное значение температуры плавления – 305 : 310 К [10], что практически совпадает с полученным нами значением. Это говорит в пользу предложенной в работе [9] методики расчета температуры плавления наночастиц. Из полученных результатов следует, что большинство наночастиц металлов размером 1 нм нестабильны при комнатной температуре. Стабильными оказываются наночастицы бериллия, подгрупп меди, хрома, марганца и железа. Большинство наночастиц металлов размером 10 нм стабильны при обычных условиях, за

исключением калия, рубидия, цезия и галлия.

Теплота плавления наночастиц металлов экспериментально определена только для олова и индия ввиду сложности эксперимента (см. обзор [6]), поэтому представляет практический и научный интерес оценка этой важной характеристики по уже апробированной методике [9].

Расчет теплоты плавления производился по формуле:

$$\Delta H(r) = \Delta H_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{d + r}\right).$$

Здесь ΔH_0 – теплота плавления массивного образца, значение которой взято из справочника [11], d – размерный параметр, значение которого получено нами в работе [12]. В таблицах 1–10 представлены значения теплоты плавления наночастиц чистых металлов.

Таблица 1 – Теплота плавления наночастиц щелочных металлов

Металл	ΔH_0 , кДж/моль	d , нм	$\Delta H(r)$, кДж/моль $r = 1$ нм	$\Delta H(r)$, кДж/моль $r = 10$ нм	$\Delta H(r)$, кДж/моль $r = 50$ нм
Li	3,0	1,4	1,25	2,63	2,92
Na	2,60	2,1	0,84	2,15	2,50
K	2,33	3,7	0,50	1,70	2,17
Rb	2,19	4,2	0,42	1,54	2,02
Cs	2,10	5,2	0,34	1,38	1,90

Таблица 2 – Теплота плавления наночастиц щелочно-земельных металлов

Металл	ΔH_0 , кДж/моль	d , нм	$\Delta H(r)$, кДж/моль $r = 1$ нм	$\Delta H(r)$, кДж/моль $r = 10$ нм	$\Delta H(r)$, кДж/моль $r = 50$ нм
Be	13,0	1,8	4,64	11,02	12,55
Mg	8,56	3,1	2,09	6,53	8,06
Ca	8,66	7,0	1,08	5,09	7,60
Sr	8,0	8,3	0,86	4,37	6,86
Ba	7,53	8,9	0,76	3,98	6,39

Таблица 3 – Теплота плавления наночастиц подгруппы бора

Металл	ΔH_0 , кДж/моль	d , нм	$\Delta H(r)$, кДж/моль $r = 1$ нм	$\Delta H(r)$, кДж/моль $r = 10$ нм	$\Delta H(r)$, кДж/моль $r = 50$ нм
Al	10,8	2,2	3,38	8,85	10,35
Ga	5,59	0,9	2,94	5,13	5,49
In	3,34	1,6	1,29	2,88	3,24
Tl	4,2	2,4	1,24	3,39	4,01
Ba	7,53	8,9	0,76	3,98	6,39

Таблица 4 – Теплота плавления наночастиц подгруппы углерода

Металл	ΔH_0 , кДж/моль	d , нм	$\Delta H(r)$, кДж/моль $r = 1$ нм	$\Delta H(r)$, кДж/моль $r = 10$ нм	$\Delta H(r)$, кДж/моль $r = 50$ нм
Si	49,8	4,9	8,4	33,4	45,4
Ge	37,6	4,0	7,5	26,9	34,8
Sn	7,2	2,0	2,4	6,0	6,9
Pb	4,77	2,6	1,3	3,8	4,5
Ba	7,53	8,9	0,76	3,98	6,39

Таблица 5 – Теплота плавления наночастиц подгруппы меди

Металл	ΔH_0 , кДж/моль	d , нм	$\Delta H(r)$, кДж/моль $r = 1$ нм	$\Delta H(r)$, кДж/моль $r = 10$ нм	$\Delta H(r)$, кДж/моль $r = 50$ нм
Cu	13,0	2,3	3,9	10,6	12,4
Ag	11,3	3,1	2,8	8,6	10,6
Au	12,6	3,3	2,9	9,5	11,8

Таблица 6 – Теплота плавления наночастиц подгруппы цинка

Металл	ΔH_0 , кДж/моль	d , нм	$\Delta H(r)$, кДж/моль $r = 1$ нм	$\Delta H(r)$, кДж/моль $r = 10$ нм	$\Delta H(r)$, кДж/моль $r = 50$ нм
Zn	7,2	1,5	2,9	6,3	7,0
Cd	6,2	1,9	2,1	5,2	6,0
Hg	2,3	0,83	1,3	2,1	2,3

Таблица 7 – Теплота плавления наночастиц подгруппы хрома

Металл	ΔH_0 , кДж/моль	d , нм	$\Delta H(r)$, кДж/моль $r = 1$ нм	$\Delta H(r)$, кДж/моль $r = 10$ нм	$\Delta H(r)$, кДж/моль $r = 50$ нм
Cr	16,3	3,8	3,4	11,8	15,1
Mo	36,0	6,5	4,8	21,8	31,9
W	35,1	8,4	3,7	19,1	30,1

Таблица 8 – Теплота плавления наночастиц подгруппы марганца

Металл	ΔH_0 , кДж/моль	d , нм	$\Delta H(r)$, кДж/моль $r = 1$ нм	$\Delta H(r)$, кДж/моль $r = 10$ нм	$\Delta H(r)$, кДж/моль $r = 50$ нм
Mn	12,1	2,8	3,2	9,5	11,5
Tc	24,0	5,1	3,9	15,9	21,8
Re	33,1	7,1	4,1	19,4	29,0

Таблица 9 – Теплота плавления наночастиц подгруппы железа

Металл	ΔH_0 , кДж/моль	d , нм	$\Delta H(r)$, кДж/моль $r = 1$ нм	$\Delta H(r)$, кДж/моль $r = 10$ нм	$\Delta H(r)$, кДж/моль $r = 50$ нм
Fe	13,8	3,1	3,4	10,5	13,0
Co	16,3	2,8	4,3	12,7	15,4
Ni	17,6	2,7	4,8	13,9	16,7

Таблица 10 – Теплота плавления наночастиц лантаноидов

Металл	ΔH_0 , кДж/моль	d , нм	$\Delta H(r)$, кДж/моль $r = 1$ нм	$\Delta H(r)$, кДж/моль $r = 10$ нм	$\Delta H(r)$, кДж/моль $r = 50$ нм
Ce	5,2	5,4	0,8	3,4	4,7
Pr	6,9	6,0	1,0	4,3	6,2
Nd	10,68	6,4	1,4	6,5	9,5
Sm	8,6	6,3	1,2	5,3	7,6
Eu	9,2	8,3	1,0	5,0	7,9
Gd	10,0	7,6	1,2	5,7	8,7
Dy	10,9	7,6			
Ho	12,4	7,8			
Er	19,9	7,8			
Tm	10,8	7,4			
Yb	7,7	6,5			
Lu	18,8	8,2			

Параметр d численно совпадает с толщиной поверхностного слоя металла, который и начинает плавиться в первую очередь. В монографии [6] для олова приведено экспериментальное значение $d = 1,8$ нм. В нашем случае из таблицы 4 следует, что для олова $d = 2,0$ нм, что практически совпадает с экспериментом в пределах его погрешности. Это говорит в пользу предложенной модели и результатов расчетов.

Приведенные в таблицах 1–10 значения теплоты плавления могут быть использованы для построения фазовых диаграмм состояния наночастиц металлов, что является важным

аспектом при синтезе наноматериалов.

Работа выполнена по программе МОН РК 055 «Научная и/или научно-техническая деятельность», подпрограмма 101 «Грантовое финансирование научных исследований». Контракт № 58.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pawlow P. Uber die Abhangigkacit des Schmelzpunktes von der Oberflachentnergie eines festen Korpers // Z. Phys. Chem. – 1909. – V. 65. – № 1. – P. 1–65.

2. Петров Ю. К. Физика малых частиц. – М. : Наука, 1982. – 360 с.
3. Скрипов В. П., Каверда В. П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. – М. : Наука, 1984. – 230 с.
4. Непийко С. А. Физические свойства малых металлических частиц. – Киев : Наукова думка, 1985. – 240 с.
5. Гусев А. Н., Ремпель А. А. Нанокристаллические материалы. – М. : Физматлит, 2001. – 224 с.
6. Гладких Н. Т., Дукарев С. В. Поверхностные явления и фазовые превращения в тонких пленках. – Харьков : ХНУ, 2004. – 276 с.
7. Павлов В. А. Использование термодинамики малых систем в теории плавления наночастиц // Вестник Санкт-Петербургского университета. – 2007. – Вып. 3. – С. 70–74. – (Физика, химия).
8. Макаров Г. Н. Экспериментальные методы определения температуры и теплоты плавления кластеров и наночастиц // УФН. – 2010. – Т. 180. – № 2. – С. 185–207.
9. Юров В. М. Температура плавления наночастиц чистых металлов // Вестник КарГУ. – 2012. – № 3 (67). – С. 45–53. – (Физика).
10. Buffa Ph., Borel J.-P. Size effect on the melting temperature of gold particles // Phys. Rev. A. – 1976. – V. 13. – № 6. – P. 2287–2298.
11. Таблицы физических величин : справочник / под ред. академика И. К. Кикоина. – М. : Атомиздат, 1976. – 1008 с.
12. Юров В. М., Лауринас В. Ч., Гученко С. А. Размерные эффекты и поверхностное натяжение чистых металлов // Успехи современного естествознания. – 2012. – № 7. – С. 88–93.

Юров Виктор Михайлович,
канд. физ.-мат. наук, доцент, директор
Научно-исследовательского центра,
РГКП «Карагандинский государственный
университет им. Е. А. Букетова»: Казахстан,
470074, г. Караганда,
ул. Университетская, 28.

Лауринас Витас Чеславасович,
канд. физ.-мат. наук, доцент, зав. кафедрой
«Спектроскопия конденсированного
состояния», РГКП «Карагандинский
государственный университет им.
Е. А. Букетова»: Казахстан, 470074,
г. Караганда, ул. Университетская, 28.

Гученко Сергей Алексеевич,
мл. научн. сотрудник Научно-
исследовательского центра, РГКП
«Карагандинский государственный
университет им. Е. А. Букетова»: Казахстан,
470074, г. Караганда,
ул. Университетская, 28.

Завацкая Ольга Николаевна,
инженер Научно-исследовательского
центра, РГКП «Карагандинский
государственный университет им.
Е. А. Букетова»: Казахстан, 470074,
г. Караганда, ул. Университетская, 28.

Тел.: (721-2) 51-30-95
E-mail: exciton@list.ru

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ЛОКАЛИЗАЦИЯ СВОБОДНЫХ КВАНТОВЫХ ЧАСТИЦ

В. К. НЕВОЛИН

**ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,
г. Москва**

Аннотация. Пространственная локализация свободных квантовых частиц, в особенности электронов, является важным обстоятельством при расчете и создании наноразмерных электронных устройств, в которых имеет место квантовый одночастичный транспорт [1].

Ключевые слова: квантовые уравнения движения, представление плотности вероятности, пространственная локализация, спин частиц.

Новые технологии всегда способствовали развитию науки. Нанотехнологии не являются исключением. Это научно-прикладное направление, выявляющее и использующее в интересах людей фундаментальные свойства материи в нанометровом масштабе. С развитием нанотехнологий меняются представления об окружающих объектах наномира. В связи с этим вполне естественно обратиться к исходным идеям, высказанным Луи де Бройлем, тем более что в 2012 году (12.08.1892) исполнилось 120 лет со дня его рождения.

На заре создания квантовой механики великий французский физик Луи де Бройль написал не только выражение для волны, носящей его имя и описывающей движение квантовых частиц, но один из первых предложил в своей докторской диссертации научному сообществу формулу [2]:

$$E = m_0 c^2 = \hbar \omega. \quad (1)$$

Смысл этой формулы заключается в том, что элементарная частица с массой покоя представляет собой «сгусток» энергии, который должен двигаться по законам квантовой механики. В силу формулы (1) квантовая

частица должна «дрожать». А если это так, то для частицы должно существовать поле стоячих волн плотности вероятности. Луи де Бройлю удалось найти волновую электромагнитную аналогию этого явления для электрона [2, с. 203]. Известно шредингеровское «дрожание» дираковских электронов, связанное с колебаниями центра тяжести частицы и для проявления которого нужно привлечь волны с отрицательной энергией [2, с. 530].

Покажем, что решение квантовых уравнений движения в представлении плотности вероятности с энергией из формулы (1) позволяет, прежде всего, получить дискретный спектр значений спина у квантовых частиц с ненулевой массой покоя, а также представления о пространственном распределении плотности вероятности для свободных квантовых частиц.

Уравнения для инфинитного движения квантовой частицы массы m_0 в произвольном внешнем поле $W(\vec{r}, t)$ в представлении плотности вероятности имеют вид [1, 3–4]:

$$m_0 \frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \mathbf{P} = 0; \quad (2)$$

$$\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} = -\nabla \left(\frac{P^2}{2m_0} + W + \frac{\hbar^2 (\nabla \rho)^2}{8m_0 \rho^2} - \frac{\hbar^2 \Delta \rho}{4m_0 \rho} \right), \quad (3)$$

где $\rho(r, t)$ – пространственно-временное распределение плотности вероятности частицы, $P(r, t)$ – ее макроскопический импульс, $W(r, t)$ – произвольная потенциальная энергия.

Для стационарного пространственно ограниченного свободного движения квантовой частицы система уравнений (2) и (3) запишется в виде:

$$E = \frac{\hbar^2 (\nabla \rho)^2}{8m_0 \rho^2} - \frac{\hbar^2 \Delta \rho}{4m_0 \rho} = const, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{8}{(r_0)^2} = & \frac{1}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{\rho^2 r^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \phi} \right)^2 + \frac{1}{\rho^2 r^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \theta} \right)^2 - \frac{2}{r^2 \rho} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \rho}{\partial r} \right) - \frac{2}{r^2 \rho \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \rho}{\partial \phi^2} - \\ & - \frac{2}{\rho \cdot r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial \rho}{\partial \theta}). \end{aligned} \quad (6)$$

Будем решать это уравнение методом разделения переменных:

$$\rho(r, \theta, \phi) = \rho_r(r) \rho_\theta(\theta) \rho_\phi(\phi).$$

Тогда

$$\begin{aligned} \frac{8r^2}{r_0^2} - \frac{r^2}{\rho_r^2} \left(\frac{d\rho_r}{dr} \right)^2 + \frac{2}{\rho_r} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\rho_r}{dr} \right) = & \frac{1}{\sin^2 \theta} \left[\frac{1}{\rho_\phi^2} \left(\frac{d\rho_\phi}{d\phi} \right)^2 - \frac{2}{\rho_\phi} \frac{d^2 \rho_\phi}{d\phi^2} \right] + \\ & + \left\{ \frac{1}{\rho_\theta^2} \left(\frac{d\rho_\theta}{d\theta} \right)^2 - \frac{2}{\rho_\theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} (\sin \theta \frac{d\rho_\theta}{d\theta}) \right\} = \lambda^2. \end{aligned} \quad (7)$$

Из (7) получим систему уравнений:

$$\frac{8r^2}{r_0^2} - \frac{r^2}{\rho_r^2} \left(\frac{d\rho_r}{dr} \right)^2 + \frac{2}{\rho_r} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\rho_r}{dr} \right) = \lambda^2 = const; \quad (8)$$

$$\frac{1}{\rho_\phi^2} \left(\frac{d\rho_\phi}{d\phi} \right)^2 - \frac{2}{\rho_\phi} \frac{d^2 \rho_\phi}{d\phi^2} = \beta^2 = const. \quad (9)$$

И последнее уравнение:

$$\lambda^2 = \frac{\beta^2}{\sin^2 \theta} + \frac{1}{\rho_\theta^2} \left(\frac{d\rho_\theta}{d\theta} \right)^2 - \frac{2}{\rho_\theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} (\sin \theta \frac{d\rho_\theta}{d\theta}). \quad (10)$$

Обратимся к уравнению (9), $\frac{1}{\rho_\phi} \frac{d\rho_\phi}{d\phi} = u(\phi)$. Тогда $\rho_\phi = \cos^2 \frac{\beta \phi}{2}$, и которое решается подстановкой чтобы ρ_ϕ была однозначной функцией

где $E = m_0 c^2$, $\rho = \rho(r)$ – плотность вероятности распределения частицы в пространстве. Введем линейный масштаб задачи $r_0 = \hbar / m_0 c$. Это комптоновская длина волны. Для электрона $r_0 = 3,5 \cdot 10^{-11}$ см, и она проявляется, например, при рассеянии пучка фотонов на свободных электронах. Тогда из (4) получим:

$$\frac{8}{(r_0)^2} = \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho^2} - \frac{2 \Delta \rho}{\rho}. \quad (5)$$

Расположим сферическую систему координат в центре вероятностного распределения частицы, получим:

ей, для константы β должны выполняться соотношения $\beta = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$. Введем квантовое число

$$s = \left| \frac{\beta}{2} \right| = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots, \quad (10a)$$

соответствующее спинам элементарных частиц, при этом $\rho_\varphi = \cos^2 s \cdot \varphi$ и $|\beta| = 2s$. Спин является внутренней степенью свободы квантовых частиц и, как будет показано ниже, определяет пространственную структуру распределения плотности вероятности. На рисунке 1 представлены распределения плотности вероятности $\rho_\varphi(\varphi)$ при различных значениях спина частиц.

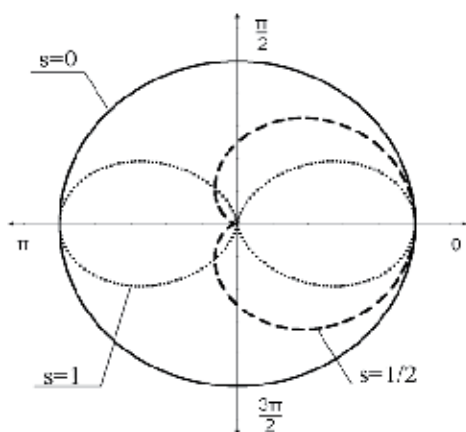


Рисунок 1. Распределение плотности вероятности при движении по углу φ

Обратимся к решению уравнения (10). Будем искать решение этого уравнения в виде:

$$\rho_\theta = \sin \theta^{2s}.$$

Получим следующие соотношения для констант разделения переменных:

$$\beta^2 = 4s^2$$

$$\lambda^2 = 4s + 4s^2.$$

На рисунке 2 показаны зависимости плотности вероятности при различных значениях спинового числа.

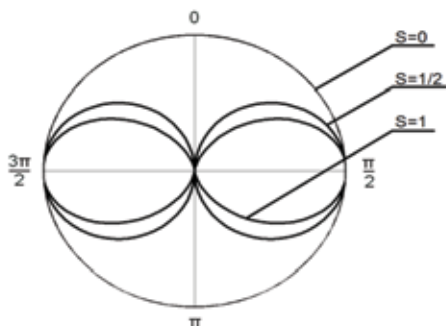


Рисунок 2. Распределение плотности вероятности при различных значениях спинового числа

Из рисунка можно видеть, что чем больше спин частицы, тем меньше область распределения плотности вероятности по углу θ .

Обратимся к решению уравнения (8). Сделаем замену переменных:

$$\rho_r = \frac{\alpha^2(r)}{r^2} \text{ и } r = x \cdot r_0.$$

Получим уравнение:

$$\frac{d^2 \alpha}{dx^2} + \left(2 - \frac{s(s+1)}{x^2}\right) \cdot \alpha = 0. \quad (11)$$

Приближенное решение уравнения (11) для радиальной составляющей плотности вероятности запишем в виде суперпозиции асимптотик $x \rightarrow 0$ и $x \rightarrow \infty$, которые обеспечивают равенство второй производной

$$\frac{d^2 \alpha(x_c)}{dx^2} = 0 \text{ в точке } 2 - \frac{s(s+1)}{x_c^2} = 0.$$

$$\alpha \cong \sin x \sqrt{2} + \frac{x^s \sin x_c \sqrt{2}}{x^s}$$

$$x_c = \sqrt{\frac{s(s+1)}{2}}. \quad (12)$$

Для частиц с нулевым спином это решение является точным и в размерных величинах записывается в виде осциллирующей и затухающей функций:

$$\rho_r = \frac{r_0^2 \sin^2(\sqrt{2} \cdot r/r_0)}{r^2}. \tag{13}$$

На рисунке 3 показано распределение радиальной плотности вероятности частиц с нулевым спином.

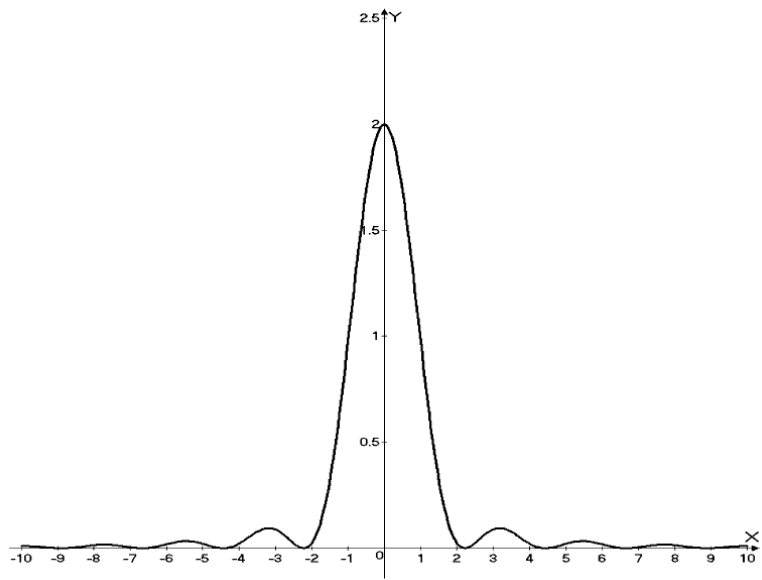


Рисунок 3. Распределение радиальной плотности вероятности для частиц с нулевым спином

Характерный радиус частиц равен

$$r_\rho = \frac{\pi}{\sqrt{2}} r_0 \approx 2,2 r_0. \tag{14}$$

Запишем соотношение неопределенностей для радиальных движений таких частиц в виде [1]:

$$2r_\rho \cdot \delta P_r \approx 2\pi\hbar.$$

где δP_r – величина квантовых флуктуаций импульса. Тогда энергия квантовых радиальных флуктуаций движений с учетом (14) будет равна:

$$(\delta P_r)^2 / 2m_0 \approx m_0 c^2 = E. \tag{15}$$

Таким образом, свободная квантовая частица с ненулевой массой и нулевым спином совершает радиаль-

ные колебательные движения и локализована в основном в сфере радиуса r_ρ .

Для частиц с ненулевым спином решение уравнения (11) является расходящимся при $x \rightarrow 0$ и не интегрируем по объему частицы. Тогда следует предположить, что частицы с отличным от нуля спином имеют более сложную пространственную структуру движения, например, имеется полость с нулевой плотностью вероятности. На периферии частицы, как и прежде, имеется пространственно структурированное и осциллирующее распределение плотности вероятности в соответствии с формулой (12).

Характерный внешний радиус частиц с отличным от нуля спином можно оценить в соответствии с (12) по формуле:

$$r_{sp} \cong \frac{r_0}{\sqrt{2}} \left[\pi + \left(\frac{x_c \sqrt{2}}{\pi} \right)^s \sin(x_c \sqrt{2}) \right]. \quad (16)$$

Как видно из предыдущего, свободные частицы с отличным от нуля спином совершают вращательно-колебательные движения. Покажем, что в уравнении (11) должно выполняться соотношение:

$$2 - \frac{s(s+1)}{x^2} > 1.$$

Действительно, перейдем к физическим переменным, получим:

$$E = m_0 c^2 > \frac{\hbar^2 s(s+1)}{2m_0 r^2}. \quad (17)$$

Соотношение (17) показывает, что если квантовая частица, как «сгусток» энергии, движется по законам квантовой механики, то вращательная составляющая движения не должна превышать полную энергию частицы. Поскольку спин частиц ограничен, то в соответствии с неравенством (17) получаем область с радиусом r , недоступную для движения частицы:

$$r < r_c = r_0 \sqrt{\frac{s(s+1)}{2}}.$$

Поскольку внутренний радиус области недоступности движений должен всегда быть меньше внешнего радиуса локализации r_{sp} (формула (16)), то получается ограничение на все возможные значения спинов:

$$\sqrt{s(s+1)} < \pi + \left(\frac{\sqrt{s(s+1)}}{\pi} \right)^s \sin(\sqrt{s(s+1)}). \quad (18)$$

Стабильные элементарные частицы с отличной от нуля массой и

известным рядом значений спина $s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}$ удовлетворяют этому неравенству.

Таким образом, свободные частицы с ненулевой массой покоя и отличным от нуля спином совершают вращательно-колебательные движения и в основном локализованы в области некоего подобия тора. Если у квантовой частицы имеется заряд, то за счет вращательных состояний возникают замкнутые токи и соответствующий магнитный момент, связанный со спином частицы. Решение квантовых уравнений движения в представлении плотности вероятности для частиц с ненулевой массой покоя дает известную последовательность их спинов. Периферийная пространственная структура плотности вероятности зависит от их спинного числа и имеет радиальную область «дрожания». Характерный радиус частиц можно оценить по формуле (16). Например, в этой модели электрон является «пухлой» частицей $r_{sp} = 1,4 \cdot 10^{-10}$ см по сравнению с протоном $r_{sp} = 7,4 \cdot 10^{-10}$ см.

В свое время Луи де Бройлю в соответствии с формулой (1) не суждено было предсказать наличие дискретных значений спина у квантовых частиц с ненулевой массой покоя, поскольку возобладали способ описания квантовых систем с помощью волновых функций, в продвижении которого он принял самое активное участие. Однако при описании движения квантовых частиц изначально с помощью плотности вероятности, имеющей физический смысл, такое решение является вполне доступным. Зная решение этой задачи в представлении плотности вероятности, можно получить аналогичные результаты и в представлении Шредингера. А имен-

но, необходимо решать уравнение:

$$\Delta\Psi(r, \theta, \phi) + \frac{2m^2c^2}{\hbar^2}\Psi = 0. \quad (19)$$

Единственное отличие от стандартного решения этого уравнения методом разделения переменных должно заключаться в том, что решение для $\Psi = \Psi_r(r)\Psi_\theta(\theta)\Psi_\phi(\phi)$ нужно записывать в полном виде:

$$\Psi_\phi = C(e^{i\phi} + e^{-i\phi}),$$

поскольку нет предпочтительного направления для вращательных состояний.

В заключение заметим, что в учебниках по нерелятивистской квантовой механике спин постулируют как внутреннюю степень свободы элементарных квантовых частиц [5].

Краткое изложение статьи опубликовано в [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Неволин В. К. Квантовый транспорт в устройствах электроники. – М. : Техносфера. – 2012. – 87 с.
2. Де Бройль Луи. Избранные научные труды. – Т. 1. Становление квантовой механики. – М. : Логос. –

2010. – 552 с.

3. Ghosh S. K., Deb B. M. Densities, Density-Functional and Electron Fluids // Physics Reports (Review Section of Physics Letters). – 1982. – V. 92. – № 1. – P. 1–44.
4. Алексеев Б. В., Абакумов А. И. Об одном подходе к решению уравнения Шредингера // Доклады Академии наук. – 1982. – Т. 262. – С. 1100–1102.
5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. – М. : ГизФМЛ, 1963. – С. 227.
6. Неволин В. К. Идея де Бройля: пространственная структура квантовых частиц // Наноиндустрия. – 2012. – № 6 (36). – С. 68–70.

Неволин Владимир Кириллович,
д-р физ.-мат. наук, профессор, Заслуженный работник Высшей школы, Лауреат премии Правительства РФ в области науки и техники, профессор кафедры «Квантовая физика и наноэлектроника», руководитель НОЦ «Зондовая микроскопия и нанотехнология», ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский университет «МИЭТ»: Россия, 124498, г. Зеленоград, пр. 4806, 5.

Тел.: (499) 732-72-41

E-mail: vkn@miee.ru

МОРФОЛОГИЯ РЕЗИНОВОЙ КРОШКИ РЕГЕНЕРАТА, ПОЛУЧЕННОГО НА ВЗРЫВОЦИРКУЛЯЦИОННОЙ УСТАНОВКЕ

***В. М. МИСИН, А. С. ЗАХАРОВ*, А. В. КРИВАНДИН, О. В. ШАТАЛОВА,
В. И. ЗОЛОТАРЕВСКИЙ**, А. А. НАБОК****

ФГБУН Институт биохимической физики им. Н. М. Эммануэля РАН,

****ООО «Группа Эксплотэкс»,***

*****ФГБУН Институт физической химии и электрохимии***

им. А. Н. Фрумкина РАН,

г. Москва

Аннотация. Надмолекулярная структура резиновой крошки, полученной взрывоциркуляционным способом, не имеет глобулярные образования. Методом атомной силовой микроскопии обнаружены на поверхности глобулярные образования размером 5–20 нм. Эти наноглобулы объединяются в кластеры различной формы и различных размеров, изменяющихся в диапазоне 100÷1000 нм. Отдельные наноглобулы, небольшие и большие кластеры этих наноглобул беспорядочно покрывают поверхность рассмотренных образцов.

Ключевые слова: взрывоциркуляционное разрушение, резина, атомно-силовая микроскопия, рентгеновская дифракция, наноглобулы.

Введение

По данным Европейской Ассоциации по вторичной переработке шин (ЕТРА), в 2000 году общий вес изношенных, но не переработанных шин достиг только в России 1,0 млн тонн. Лишь в Москве ежегодно образуется примерно 70 тыс. тонн изношенных шин, при этом перерабатывается примерно 10% шин. Изношенные шины представляют собой самую крупнотоннажную продукцию полимеросодержащих отходов, практически не подверженных разложению. Поэтому проблема переработки изношенных автомобильных шин имеет большое экологическое и экономическое значение для всех развитых стран мира. В настоящее время существуют широко известные, используемые в промышленности

способы утилизации изношенных автомобильных покрышек, которые можно разделить на две группы.

Первая группа отличается применением станков и оборудования, использующих режущий инструмент для измельчения покрышек: shreddеры; валки; роторные диспергаторы; бародеструкционное оборудование; гидроструйное оборудование и др.

Во второй группе способов утилизации не используется режущий инструмент для измельчения покрышек. К этой группе относятся: технология «озонового ножа»; термодеструкционная переработка (пиролиз); технология с применением взрыва, сжигание и др.

Основные недостатки первой группы, свойственные всем технологиям этой группы:

- износ режущего инструмента, требующий его частую заточку и замену;

- износ дорогостоящего оборудования;

- большие затраты электроэнергии на измельчение сложного композиционного материала покрышек; на измельчение 1 тонны покрышек расход составляет до 500 кВтч.

Указанные недостатки приводят к материальным затратам на сервисное обслуживание и к высокой себестоимости продукта измельчения покрышек.

Для каждого из способов утилизации, относящихся ко второй группе, свойственны свои индивидуальные недостатки.

Недостатки технологии «озонового ножа»:

- низкая производительность, связанная с тем, что процесс измельчения производится отдельно по одной покрышке;

- вредность производства, связанная с высокой токсичностью озона.

Недостатки утилизации покрышек с помощью пиролиза:

- резина покрышек, являющаяся хорошим материалом, не возвращается в качестве ценного вторичного сырья;

- производимые мастики и продукт переработки имеют более низкую ценность, чем продукты, получаемые по другим способам;

- пиролиз не является экологически чистым производством.

Недостатком технологии с применением технологии взрыва является специфика производства взрывных работ, требующая оформления разрешительной документации.

Тем не менее одним из эффективных новых способов утилизации

изношенных автомобильных покрышек является утилизация по технологии с применением взрыва [1], реализованная в опытно-промышленном масштабе. При этой технологии величина расхода электроэнергии на измельчение 1 тонны покрышек составляет до 200 кВтч. Фирмой ООО «Группа Эксплотекс» организовано соответствующее опытно-промышленное производство по способу взрывоциркуляционного измельчения автопокрышек с использованием турбодетандеров. В результате взрывоциркуляционного измельчения покрышек грузовых и легковых автомобилей после магнитной и вибросепарации образуется резиновая крошка неправильной формы и разнообразных размеров. В соответствии с технологическим регламентом получаемая резиновая крошка фракционируется на ситах по размерам на несколько фракций: 0–1, 1–3, 3–5, 5–10 мм. Разработанный способ отличается низкой энергоемкостью и высокой производительностью процесса, а также хорошими потребительскими свойствами получаемой конечной товарной продукции.

Разработчиками технологии было отмечено, что добавление резиновой крошки в исходную каучукую смесь при изготовлении резинотехнических изделий, по крайней мере, не ухудшало эксплуатационные характеристики получаемых конечных композиционных изделий. Более того, резиновая крошка, получаемая по другим технологиям, отличалась более низким качеством, необходимым для изготовления композитов. Могут быть две причины наблюдаемого эффекта:

- образование на поверхности крошки в каком-то виде олигомер-

но-мономерных соединений (или их смесей), способствующих образованию валентных связей между крошкой и перерабатываемой каучуковой смесью;

- появление полярных групп в поверхностных молекулах каучука, усиливающих адгезию крошки к полярным компонентам каучуковой смеси.

Следует отметить, что в результате происходящих процессов взрывоциркуляционного разрушения резиновых покрышек могут изменяться как надмолекулярная, так и внутримолекулярная структура резиновой крошки по сравнению с исходной резиной разрушаемых покрышек. Поэтому комплексное исследование строения и свойств полученных продуктов реакции должно способствовать как обоснованной оптимизации технологического процесса деструкции, так и поиску новых областей применения резиновой крошки.

Цель данной работы – исследование поверхности резиновой крошки методом атомной силовой микроскопии и надмолекулярной структуры крошки с помощью рентгеновской дифракции.

Экспериментальная часть

Исследуемые образцы резиновой крошки изготовлены на взрывоциркуляционной установке ЗАО «Завод переработки покрышек № 1» (г. Радужный, Владимирская область) из типовых грузовых автопокрышек. В работе были исследованы образцы четырех фракций крошки КР 0–1, КР 1–3, КР 3–5, КР 5–10. Средние размеры крошки были соответственно 0–1, 1–3, 3–5 и 5–10 мм. Для сравнения была исследована резиновая крошка РД–0,8 размером 0,63 мм, по-

лученная измельчением грузовых покрышек с использованием валковой технологии (ОАО «Чеховский регенератный завод», г. Чехов, Московская область).

Рентгеновское дифракционное исследование в области малых углов рассеяния проводили «на просвет» на автоматизированном малоугловом дифрактометре с линейным координатным детектором, изготовленным в Объединенном институте ядерных исследований [2]. Источником рентгеновского излучения служил рентгеновский генератор ИРИС-М с рентгеновской трубкой БСВ29Cu (медный анод) и никелевым β -фильтром. Использовали линейчатую коллимацию рентгеновского пучка (фокусировка зеркалом и коллимация щелями). Экспериментальные кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для каждого образца умножали на коэффициент поглощения рентгеновского излучения, измеренный для этого образца, вычитали фоновое рассеяние, измеренное без образца, нормировали на толщину (количество) образца и вводили коллимационную поправку на высоту рентгеновского пучка и окна детектора. Измерения были проведены в интервале значений дифракционного вектора S от 0.16 до 11 нм⁻¹, где $S = (4\pi 2 \sin \theta) / \lambda$, λ – длина волны рентгеновского излучения CuK α (0.154 нм), 2θ – угол рассеяния.

Рентгеновское дифракционное исследование в области больших углов рассеяния проводили на рентгеновском дифрактометре HZG4 (Freiburger Prisionsmechanik, Германия), модернизированном для управления при помощи персонального компьютера. Измерения проводили по рентгено-оптической схеме

Брэгга-Брентано. Использовали рентгеновскую трубку с медным анодом и никелевый β -фильтр.

Микроскопический анализ поверхности фрагментированных образцов резиновой крошки регенерата проведен на зондовом микроскопе фирмы «Veeco» (в настоящее время «Bruker Corporation») модель MultiMode с контроллером Nanoscope IV. Использовались зонды фирмы NT-MDT (Зеленоград) типа NSG-10. Коэффициент жесткости 5.5–22,5 Н/м, резонансная частота 190–325 кГц, радиус закругления 10 нм. Исследования проводили в режиме атомно-силовой микроскопии в полуконтактной моде.

Обсуждение результатов. Рентгеновская дифракция в области малых и больших углов рассеяния

Методами рентгеновской дифракции в области малых и больших углов рассеяния были изучены образцы резиновой крошки, изготовленной

на взрывоциркуляционной установке (размер фракций 0–1 и 1–3 мм), а также резиновой крошки, изготовленной механическим способом. Для обоих образцов крошки, изготовленной на взрывоциркуляционной установке, дифрактограммы были очень похожи. Ниже приведены результаты, полученные для образца с размером фракций 0–1 мм.

Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для материала шин, измельченных взрывом и механическим способом, практически идентичны (рис. 1; кривые 1, 2). Это свидетельствует об одинаковой надмолекулярной структуре изученных материалов в масштабе расстояний ~ 1 –40 нм.

Интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния для этих образцов очень высокая, что говорит о высокой степени неоднородности электронной плотности в этих материалах в масштабе наноразмерных расстояний.

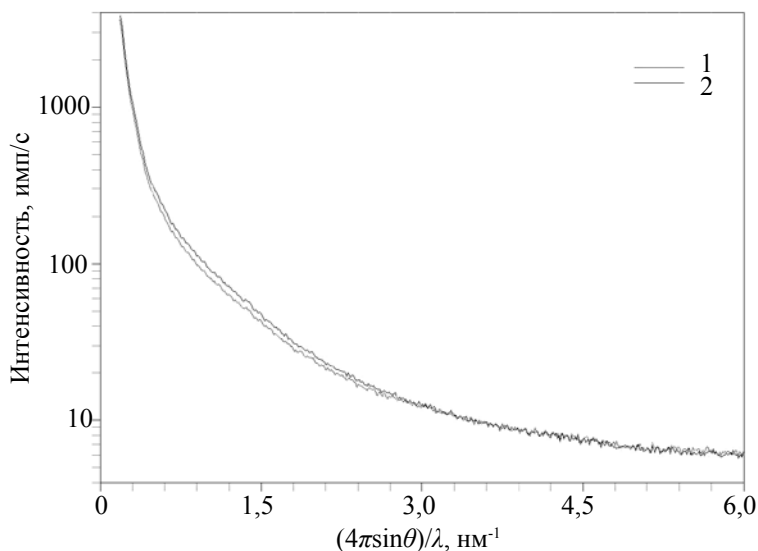


Рисунок 1. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния материалом шин, измельченных взрывом (1) и механическим способом (2). Вычтен фон и проведена нормировка интенсивности на количество образца

Дифракционные максимумы на полученных кривых малоуглового рентгеновского рассеяния не наблюдаются. На основании этого, учитывая интервал S для проведенных малоугловых измерений, можно утверждать, что в исследованных материалах шин отсутствует какая-либо выраженная надмолекулярная упорядоченность в масштабе расстояний $\sim 1\text{--}40$ нм.

Начальные участки кривых малоуглового рассеяния для материала

шин, измельченных взрывом и механическим способом, после введения коллимационной поправки хорошо аппроксимируются степенной функцией $I(S) = kS^{-a}$ со значением $a \approx 3.9$ (рис. 2). Такая форма кривых малоуглового рассеяния часто наблюдается для полимерных материалов и свидетельствует о наличии в материале шин структурных элементов с поверхностью, имеющей фрактальную размерность $D_f = 6 - a = 2.1$ [3].

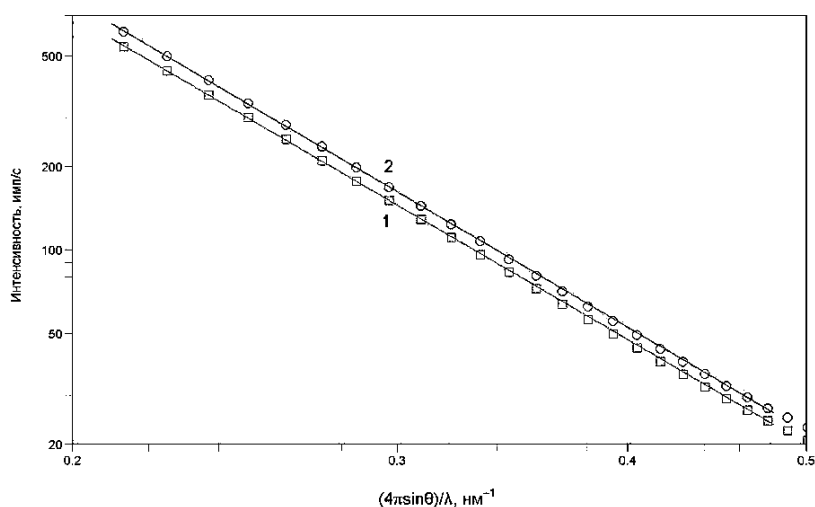


Рисунок 2. Начальные участки кривых малоуглового рентгеновского рассеяния материалом шин, измельченных взрывом (1) и механическим способом (2). Вычтен фон, проведена нормировка интенсивности на количество образца и введена коллимационная поправка. Логарифмический масштаб по осям абсцисс и ординат. Точки – экспериментальные значения, линии – аппроксимация функциями вида $I(S) = kS^{-a}$. Значения a для материала шин, измельченных взрывом и механическим способом, равны 3.87 и 3.90 соответственно

Дифрактограммы в области больших углов рассеяния для материала шин, измельченных взрывом и измельченных механическим способом (рис. 3; кривые 1, 2), имеют широкий

дифракционный максимум с центром при $2\theta \approx 20^\circ$, характерный для полимерных низкоупорядоченных (аморфных) структур.

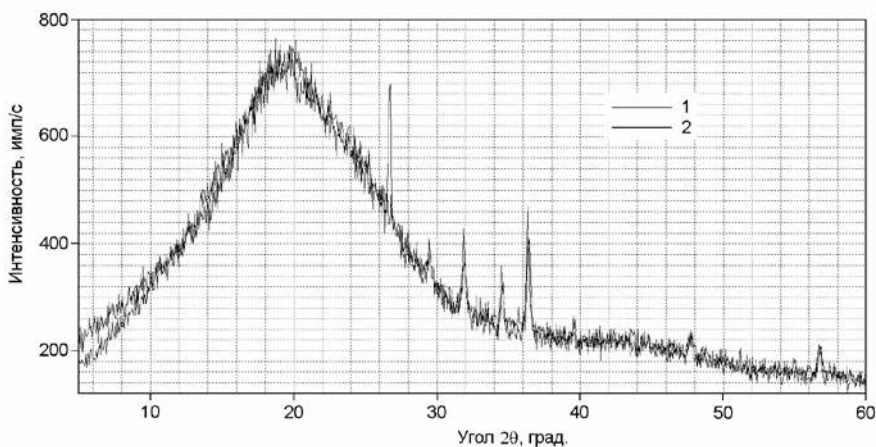


Рисунок 3. Рентгеновские дифрактограммы в области больших углов рассеяния, полученные для материала шин, измельченных взрывом (1) и механическим способом (2)

Кроме того, для материала шин, измельченных как взрывным, так и механическим способом, наблюдается ряд слабых узких дифракционных линий (табл. 1), свидетельствующих о содержании в материале шин небольшого количества кристаллических включений. Судя по тому, что

ширина этих дифракционных линий невелика, кристаллические включения в материале шин представляют собой достаточно крупные кристаллические образования. Для идентификации кристаллических включений требуются дополнительные исследования.

Таблица 1 – Углы рассеяния 2θ и межплоскостные расстояния $d = \lambda(2\sin\theta)^{-1}$ для дифракционных линий кристаллических включений в материалах шин, измельченных взрывом и механическим способом

Номер линии	2θ , град	d , Å
1	26.73	3.34
2	29.50	3.03
3	31.87	2.81
4	34.55	2.60
5	36.35	2.47
6	39.58	2.28
7	47.71	1.91
8	56.71	1.62

Таким образом, сопоставление как малоугловых, так и большеугловых дифрактограмм для материала шин, измельченных взрывом и меха-

ническим способом, свидетельствует о том, что надмолекулярная структура материала шин, измельченных двумя этими способами, является одинако-

вой. Изученные образцы не содержат в себе сколько-нибудь значительно количества плотноупакованных упорядоченных глобулярных образований, в том числе наноразмерных (с размерами $\sim 1\text{--}40$ нм).

Анализ поверхности крошки с помощью атомной силовой микроскопии

В настоящей работе атомно-силовой микроскоп применен для измерения рельефа поверхности [4, 5]. Были изучены три фракции резиновой крошки с размерами 1–3,

3–5 и 5–10 мм, образцы которых закрепляли клеем на металлической подложке. Образцы имели неправильную форму, а поверхность всех образцов характеризовалась крайней макроскопической неоднородностью. В результате этого, как правило, не удавалось получить размер скана более 2×2 микрона. К сожалению, из-за малых размеров резиновой крошки фракции КР 0 1 на ее поверхности не удалось обнаружить площадку достаточной площади, на которой можно было бы исследовать поверхность.

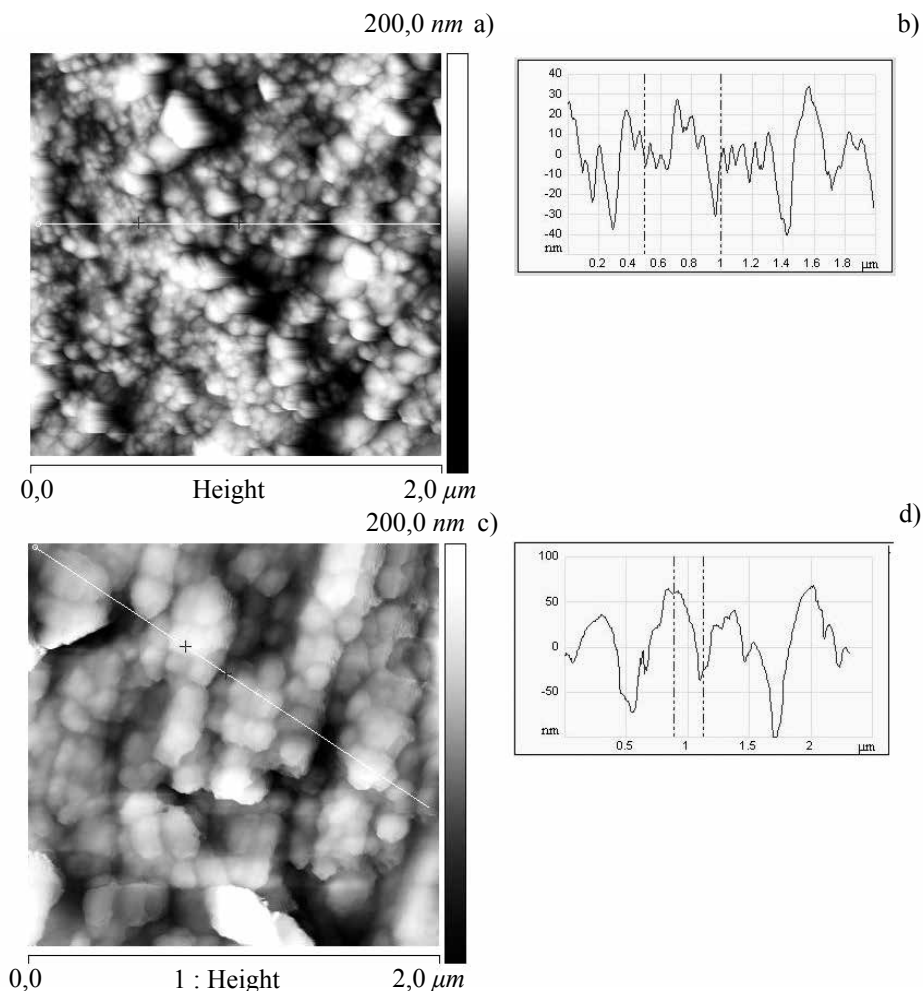


Рисунок 4. Топография поверхности фракций крошки: а) КР 5–10; б) профиль поверхности по линии на рисунке; в) КР 1–3; д) профиль поверхности по линии на рисунке

На рисунках 4, 5 приведены результаты микроскопических исследований. На всех фотографиях наблюдаются глобулярные образования размером 5–20 нм. Размеры наблюдаемых глобулярных образований можно измерить непосредственно на фотографии с учетом масштаба, а также с помощью выбранного профиля сечения (линии на фотографиях).

Эти глобулярные образования объединяются в кластеры различной формы и различных размеров, изменяющихся в очень широком диапазоне (100–1000 нм). Отдельные наноглобулы, небольшие и большие кластеры этих наноглобул беспорядочно покрывают поверхность рассмотренных образцов резиновой крошки.

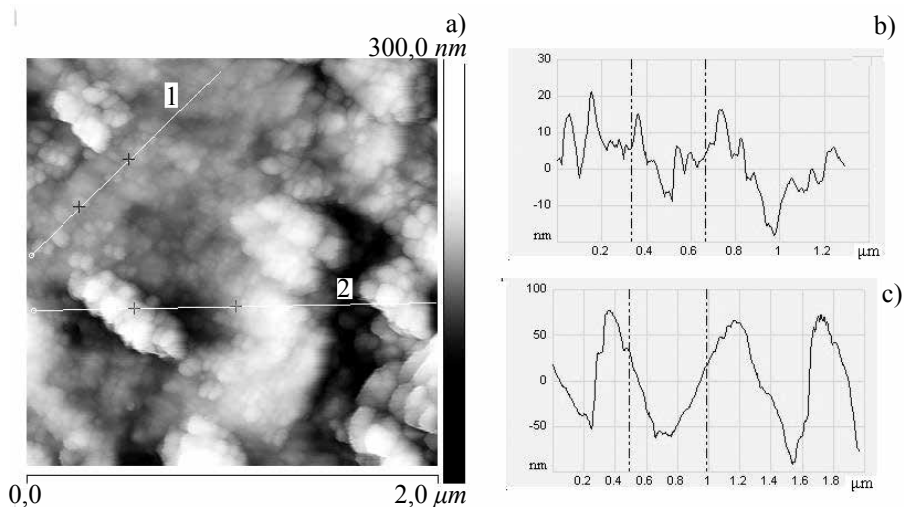


Рисунок 5. Топография поверхности фракции крошки: а) КР 3–5; б) профиль поверхности по линии 1 на рисунке; с) профиль поверхности по линии 2 на рисунке

Анализ результатов исследования поверхности различных образцов с помощью атомной силовой микроскопии показал:

- результаты сканирования на одном и том же образце отличались в зависимости от места расположения зонда; при этом сохранялся общий характер структуры поверхности;
- на поверхности образцов каждой фракции присутствуют глобулярные образования высотой 5–20 нм, которые могут объединяться в кластеры;
- микроскопическая структура поверхности образцов приблизи-

тельно одинакова для всех изученных фракций.

Наблюдаемые на поверхности фракций регенерата наноразмерные глобулы могут, в принципе, образоваться только по двум возможным причинам.

Во-первых, они могут образоваться непосредственно из массы трехмерной аморфной резины при ее разрушении. Такой визуальный результат получается, например, при разрушении пенополистирола, представляющего собой сплошной, но не неоднородный материал, состоящий из вспененных макросфер полимера.

Во-вторых, наноразмерные глобулы могут быть вторичными продуктами реакций, происходящих с резиной покрышек при ее взрывоциркуляционном измельчении.

Однако резина представляет собой однородную, редко сшитую матрицу каучука, наполненную маслом, техническим углеродом и различными технологическими добавками. Но поскольку количество технологических добавок не велико, то они не могут давать такой эффект образования наноразмерных глобул (наноглобул), в том числе даже при плохом перемешивании приготавливаемой для вулканизации смеси.

Приведенные выше результаты по рентгеновской дифракции продемонстрировали аморфный характер образцов, не имеющих глобулярные образования.

Кроме того, визуальный осмотр образцов резиновой крошки, а также исследование поверхности с помощью оптической и электронной микроскопии показывают, что все образцы крошки регенерата представляет собой неровные, а иногда равные куски материала, не имеющие поверхности, напоминающие сферы, даже отдаленно.

Таким образом, наблюдаемые наноглобулы не могут быть структурными элементами исходной резины покрышек, разрушаемых взрывоциркуляционным методом. Наноглобулы являются вторичными продуктами, появляющимися на поверхности резиновой крошки в результате протекания каких-либо химико-физических процессов.

Выводы

Все изученные образцы материалов представляют собой аморфные

материалы с небольшим количеством крупнокристаллических примесей. Надмолекулярная структура образцов резиновой крошки, полученных как взрывоциркуляционным способом, так и механическим способом, одинакова и не имеет наноразмерных глобулярных образований.

На поверхности резиновой крошки наблюдаются глобулярные образования размером 5–20 нм, которые объединяются в кластеры различной формы и различных размеров, изменяющихся в диапазоне 100–1000 нм.

Отдельные наноглобулы, небольшие и большие кластеры этих наноглобул беспорядочно покрывают поверхность рассмотренных образцов резиновой крошки.

Наноглобулы, наблюдаемые на поверхности резиновой крошки, получаемой взрывоциркуляционным измельчением резины покрышек, являются вторичными продуктами в результате протекания вторичных физико-химических процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. РФ № 2.057.014 (1996), № 2.184.035 (2000) / А. А. Набок.
2. Автоматизированный однокоординатный детектор рентгеновского излучения // Приборы и техника эксперимента / С. Е. Васильев, Д. Е. Донец, Ю. В. Заневский, А. Б. Иванов, Л. П. Смыков, Г. А. Черемухина, С. П. Черненко. – 1995. – № 2. – С. 172–177.
3. Schmidt P. W. Small-angle scattering studies of disordered, porous and fractal systems // J. Appl. Cryst. – 1991. – V. 24. – P. 414–435.
4. Суслов А. А., Чижик С. А. Сканирующие зондовые ми-

- кроскопы (обзор) // Материалы, Технологии, Инструменты. – 1997. – Т. 2. – № 3. – С. 78–89.
5. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. – М. : Техносфера, 2004. – 144 с.

Мисин Вячеслав Михайлович, д-р хим. наук, Заслуженный изобретатель СССР, зав. лабораторией, ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН»: Россия, 119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 31.

Захаров Александр Сергеевич, Лауреат премии Правительства РФ, заместитель генерального директора по научной работе, ООО «Группа Эксплотекс».

Кривандин Алексей Владимирович, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник, ФГБУН «Институт фи-

зической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН»: Россия, 119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 31.

Шаталова Ольга Владимировна, науч. сотрудник, ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН»: Россия, 119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 31.

Золотаревский Виктор Иосифович, канд. хим. наук, зав. сектором, ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН»: Россия, 119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 31.

Набок Александр Андреевич, канд. техн. наук., Лауреат премии Правительства РФ, Заслуженный изобретатель СССР, гл. конструктор, ООО «Группа Эксплотекс».

Тел.: (495) 925-70-41

E-mail: explotex1@mail.ru

ОЧИСТКА ЦЕЛЕВОГО БЕЛКА И ИММОБИЛИЗАЦИЯ L-ФЕНИЛАЛАНИН-АММОНИЙ-ЛИАЗЫ НА НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА

О. О. БАБИЧ, А. Ю. ПРОСЕКОВ

**ФГБОУ ВПО «Кемеровский технологический институт пищевой
промышленности»,
г. Кемерово**

Аннотация. Изучено клонирование гена L-фенилаланин-аммоний-лиазы и его экспрессия в клетках бактерий группы кишечной палочки, проведена очистка целевого белка и иммобилизация фермента на наночастицы оксида железа. Осуществлен синтез и амплификация гена L-фенилаланин-аммоний-лиазы и определена активность белка. Проведена иммобилизация фермента на наночастицы оксида железа (III).

Ключевые слова: клонирование, наночастицы, L-фенилаланин-аммоний-лиаза, фермент, иммобилизация.

Введение

L-фенилаланин-аммоний-лиаза (PAL, КФ 4.3.1.5) катализирует реакцию обратимого дезаминирования аминокислоты L-фенилаланина до транс-коричной кислоты и аммиака [1]. Фермент представляет интерес в качестве терапевтического средства для лечения фенилкетонурии как для прямой терапии, так и для производства продуктов питания, не содержащих фенилаланин [1, 2].

Представляется перспективным использование в качестве промышленного источника PAL штамма *Escherichia coli* – продуцента рекомбинантной L-фенилаланин-аммоний-лиазы [3].

Интерес представляет иммобилизация L-фенилаланин-аммоний-лиазы на твердый носитель, позволяющая стабилизировать фермент и придать ему новые свойства. Известен метод получения иммобилизован-

ной PAL на полиэфирных пленках, используемой для определения фенилаланина в моче при диагностике фенилкетонурии [4]. Данный метод иммобилизации обладает рядом недостатков (низкая механическая прочность носителя, нестабильность препарата), которые препятствуют широкому использованию иммобилизованной PAL в производстве.

Цель работы – клонирование гена L-фенилаланин-аммоний-лиазы и его экспрессия в клетках *E. coli*, очистка целевого белка и иммобилизация фермента на наночастицы оксида железа.

Объекты и методы исследований

Материалы. Реактивы. Акриламид, N'-метилен-бисакриламид, додецилсульфат натрия (ДДС-Na), бромфеноловый синий, гликоген, глицерин, 2-меркаптоэтанол, персульфат ам-

мония, Твин 20, Тритон X-100, Трис-гидроксиметиламинометан (Трис), N,N,N',N' – тетраметилэтилендиамин (ТЕМЕД), этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), глюкоза фирмы «Serva» (Германия), агароза, бромистый этидий, бычий сывороточный альбумин (БСА), дезоксирибонуклеозид-5'-трифосфаты, минеральное масло, протеиназа К, изопропил-β-D-1-тиогалактопиранозид (ИПТГ), лизоцим фирмы «Sigma» (США), дрожжевой экстракт, бакто-триптон, агар фирмы «Difco» (Великобритания). Фенол, лизоцим, хлороформ, этанол, кислоты, щелочи, соли (квалификация х. ч. или о. с. ч.) фирмы «Реахим» (Россия), N-циклогексил-N'-(п-диме-тиламиноциклогексил) карбодиимид фирмы «Fluka» (Швейцария); LB-среда фирмы «Gibco BRL» (США), канамицина сульфат Курганского комбината «Синтез» (Россия), эндонуклеазы рестрикции NcoI и HindIII, T4 ДНК лигаза, Pfu-pol, Taq-pol фирмы «Сибэнзим» (Россия).

Бактериальные штаммы. Для экспрессии были выбраны штаммы BL21(DE3)/pLysECodonPlus RP (*E. coli* В F– *ompT hsdS*(r_{B-} m_{B-}) *dcm* + Tet^R *gal* λ(DE3) *endA* Hte [*argU proL Cam*^R] pLysE) и Rozetta(DE3) (*E. coli* В F– *ompT hsdS*_B(r_{B-} m_{B-}) (DE3) *gal dcm pRARE* (Cam^R) (Stratagene).

Плазмидные ДНК. Для экспрессии белков в клетках *E. coli* использовался вектор pET28a, содержащий промотор для полимеразы фага T7, лас-оператор, сайт связывания с рибосомальным комплексом (RBS), старт-кодон для трансляции клонированных фрагментов, полигистидиновый фрагмент, находящийся в рамке трансляции.

Методы исследований

Синтез гена осуществлялся согласно методике [5] на автоматическом секвенаторе ABI3730xl согласно последовательности гена *pal*, выделенного из *Rhodospiridium toruloides*. Синтез осуществляли таким образом, чтобы он на своих концах содержал сайты рестрикции NcoI и HindIII и был предназначен для амплификации и последующей встройки области гена в полилинкер pET28a.

Амплификацию гена *pal* проводили методом полимеразной цепной реакции (ПЦР). Разработку олигонуклеотидных праймеров для амплификации гена проводили с помощью программы OLIGO (версия 3.3) с учетом данных о первичной структуре гена *pal*. В качестве матрицы для амплификации кодирующей области гена *pal* из *R. toruloides* использовали последовательность данного гена из баз данных GenBank (X12702.1).

Секвенирование проводилось по методу Сэнгера согласно протоколу производителя автоматического секвенатора ABI3730xl фирмы «Applied Biosystems» (USA) с использованием наборов для секвенирования BigDye® Terminator v3.1 Cycle Sequencing Kit.

Гидролиз ДНК рестриктазами NcoI и HindIII. Гидролиз ДНК проводили в буферных растворах при оптимальных условиях инкубационной среды, рекомендуемых для каждого из ферментов фирмами-производителями. Полноту гидролиза контролировали электрофорезом в агарозном геле. Реакционную смесь очищали от продуктов реакции с помощью набора QuickClean.

Выделение фрагментов ДНК из агарозного геля. Образцы ДНК

разделяли методом электрофореза в трис-ацетатном буфере в блоке 0,7–0,8%-ного агарозного геля («Bio-Rad», США), содержащего 0,3 мкг/мл этидиум бромид, и анализировали по флуоресценции в ультрафиолете при длине волны 254 нм. Участки геля, содержащие интересные фрагменты, вырезали и переносили в микроцентрифужные пробирки, после чего проводили элюцию фрагментов ДНК с помощью набора «Выделение ДНК из агарозных гелей» фирмы «Boeringer Mannheim» (Германия).

Лигирование. Выделенные по описанной выше методике продукты гидролиза рестриктазами векторной ДНК и ампликона гена *pal* лигировали ДНК-лигазой фага T4. Концентрации вектора и гена в реакционной смеси были равными 5 нг/мкл. Концентрация ДНК-лигазы фага T4 в реакционной смеси составляла 5 ед/мкл. Реакцию проводили при 15 °С в течение 24 ч.

Приготовление компетентных клеток *E. coli* и трансформация. Проводили при помощи стандартных методик [6].

Электрофорез в ПААГ. Электрофорез клеточных лизатов и белков проводили с использованием диск-электрофореза в 10%-ном полиакриламидном геле (ПААГ) в денатурирующих редуцирующих условиях по Леммли.

Очистка PAL хроматографией на Ni-NTA носителе. Очистку L-фенилаланин-аммоний-лиазы, слитой на С-конце с олигопептидом из шести остатков гистидина (PAL-His), проводили при помощи набора фирмы «Qiagen» «Ni-NTA Spin Kit».

Определение концентрации белка. Концентрацию белка опре-

деляли спектрофотометрически при A280.

Определение активности белка. Динамику активности регистрировали на спектрофотометре «DU 800» (Beckman Coulter). Расчет делали в интервале времени от 2 до 7 мин. Активность рассчитывали по формуле, приведенной в [6].

Компьютерные методы анализа данных. Анализ нуклеотидных и аминокислотных последовательностей проводили с помощью персонального компьютера с использованием программ Lasergene v.7.1.0 («DNASar», США) и BioEdit v.5.0.9.

Поиск гомологичных последовательностей осуществляли с помощью программы BLAST2 [9].

Сравнение аминокислотных последовательностей проводили с помощью программы ClustalW1.8 [10].

Наночастицы Fe_2O_3 получали методом микроэмульсий [7].

Иммобилизацию PAL осуществляли карбодиимидным методом, описанным ранее [8].

Содержание белка в препарате определяли методом Дюма, основанным на измерении теплопроводности молекулярного азота, образующегося после сжигания анализируемого образца при температуре около 1000 °С в атмосфере кислорода и последующего восстановления всех образующихся оксидов азота при помощи восстанавливающего агента (меди), с использованием анализатора белкового азота RAPID N Cube («Elementar», Германия).

Результаты и их обсуждение

В связи со сложностью геномной организации гена *pal* (6 интронов) он был синтезирован согласно

последовательности гена *pal*, выделенного из *Rhodospiridium toruloides* (GenBank: X12702.1). Ген обрабатывали эндонуклеазами рестрикции NcoI и HindIII для получения липких концов.

Для клонирования был выбран экспрессионный вектор pET28a, предназначенный для экспрессии рекомбинантных белков в *E. coli* и содержащий в своем составе ген резистентности к канамицину.

В условиях индукции в клетках *E. coli* BL21(DE3)/pLysECodonPlus RP и Rozetta(DE3), трансформированных плазмидой pETPAL-28a с геном *pal* *Rhodospiridium toruloides*, происходит накопление белка с молекулярным весом, близким к расчетному для PAL-6xHis, который равен 78,4 кДа. При этом в клетках контрольного штамма, не содержащего ген *pal*, такой белок отсутствует. Это позволяет сделать вывод о высокоэффективной экспрессии целевого гена.

В использованном в работе экспрессирующем векторе pET-28a непосредственно за кодирующей последовательностью расположен участок, кодирующий гексагистидиновую последовательность. Таким образом, в результате индуцируемой экспрессии клонированного в нем гена *pal* синтезировалась L-фенилаланин-аммоний-

лиаза, содержащая дополнительную гексагистидиновую последовательность в С-концевой области полипептидной цепи, позволяющую осуществлять аффинную чистку белка на Ni-NTA носителе.

Результаты аффинной очистки фермента Ni-NTA агарозе показали, что белок PAL-His эффективно связывается с Ni-NTA сорбентом и элюируется имидазолом. Наличие остаточного белка PAL-His при элюции ЭДТА, очевидно, обусловлено недостаточным объемом элюирующего буфера NPI-500. Поскольку выход целевого белка по электрофоретической оценке выше из *E. coli* Rozetta (DE3), этот штамм является более перспективным для наработки L-фенилаланин-аммоний-лиазы.

Благодаря наличию гексагистидиновой последовательности была достигнута высокая степень очистки (приблизительно 90%) рекомбинантной PAL с помощью аффинной хроматографии на колонке с Ni-NTA носителем. Таким образом, используемая в работе векторная конструкция показала высокую эффективность. Доля целевого белка, полученного после индукции, достигала в некоторых экспериментах 40% суммарного белка клетки.

Таблица 1 – Характеристики PAL, иммобилизованной на наночастицы Fe₂O₃ карбодиимидным способом

Содержание белка в иммобилизованном препарате, мкг/мг частиц	Удельная активность PAL, ед/мг	Активность иммобилизованной PAL, % от нативной
27,0	0,180	76,0

В результате определения средней удельной активности фермента получено значение 0,237 ед/мг. Для стабилизации фермента проводили

его иммобилизацию на наночастицы Fe₂O₃ карбодиимидным способом и изучали свойства иммобилизованной PAL, как термостабильность, опти-

мальные параметры действия (рН и температура), кратность использования, удельная активность, содержание белка в иммобилизованном препарате. Характеристики иммобилизованной PAL представлены в таблице 1.

Установлено, что иммобилизация PAL приводит к повышению термостабильности фермента и к смещению температурного оптимума на 5 °С. Появляется возможность пятикратного использования фермента с сохранением 69% активности.

Таким образом, в настоящей работе синтезирован ген *pal*, который встроен в эффективную систему экспрессии, что позволило получить продуцент фермента с уровнем экспрессии до 40% общего белка клетки. После аффинной очистки средняя удельная активность PAL составила 0,237 ед/мг. Проведена иммобилизация фермента на наночастицы Fe_2O_3 с сохранением 76% активности нативной PAL.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cochrane F. C. // *Phytochemistry*. – 2004. – № 65. – P. 1557.
2. Sarkissian C. N., Shao Z., Blain F. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. – 1999. – № 96. – P. 2339.

3. Baneyx F. // *Curr Opin Biotechnol*. – 1999. – V. 10. – P. 411.
4. Selma A., Nergiz S. D. // *Turkish journal of biochemistry*. – 2010. – № 35. – P. 58.
5. Marsic D. // *Biotechnol*. – 2008. – № 4. – P. 29.
6. Маниатис Т. Молекулярное клонирование. – М.: Мир, 1984. – 480 с.
7. Georgelin T., Moreau B., Bar N. // *Sens. Actuat. B*. – 2008. – P. 451.
8. Солдатова Л. С., Бабич О. О., Просеков А. Ю. // *Фундаментальные исследования*. – 2011. – № 8. – С. 672.
9. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ebi.ac.uk/blastall/>.
10. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ebi.ac.uk/clustalw/index.html>.

Бабич Ольга Олеговна, аспирант, ФГБОУ ВПО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности»: Россия, 650056, г. Кемерово, б. Строителей, 47.

Просеков Александр Юрьевич, профессор, ректор, ФГБОУ ВПО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности»: Россия, 650056, г. Кемерово, б. Строителей, 47.

Тел.: (904) 960-94-96

E-mail: elen.ulrich@mail.ru

МОДИФИКАЦИЯ ПРОТЕИНАЗ АНТИБИОТИКАМИ АМИНОГЛИКОЗИДНОЙ СТРУКТУРЫ

С. С. ДЕКУНОВ, Н. В. ГЛАЗОВА, А. П. ОМЕЛЬЯНОВА

*ГОУ ВПО «Санкт-Петербургская химико-фармацевтическая академия»,
г. Санкт-Петербург*

Аннотация. Протеиназы широко применяются в медицинской, косметологической и пищевой практике. В медицинской практике применение протеиназ основано на способности расщеплять некротизированные ткани и фибриновые образования. Поэтому актуальным является образование комплекса фермента с антибиотиком широкого спектра действия, например гентамицином. Исследование показало, что это не только увеличивает протеолитическую активность фермента, но и повышает стабильность его раствора при повышенных температурах.

Ключевые слова: протеиназа, химотрипсин, гентамицин, модификация фермента, наноноситель, активность фермента, стабильность фермента, комплекс антибиотик/фермент.

Протеиназы в последнее время нашли широкое применение в медицинской, косметологической и пищевой практике. В медицинской практике применение протеиназ основано на специфической особенности расщеплять некротизированные ткани и фибриновые образования, разжижать вязкие секреты и экссудаты, а при внутримышечном введении оказывать противовоспалительное действие.

Основным препятствием для применения протеиназ в различных лекарственных формах является их нестабильность при физиологической температуре в организме, а также при хранении в виде лекарственной формы (требуемый срок хранения не менее 3 лет). Поэтому для увеличения области применения протеиназ в лекарственных препаратах необходимо повышение её стабильности, срока хранения и расширение спектра действия.

В работе в качестве объектов исследования были использова-

ны химотрипсин (пр-во «Самсон-Мед») и гентамицин производства «Мосхимфармпрепараты».

Химотрипсин – ферментный препарат протеолитического действия, получаемый из поджелудочной железы крупного рогатого скота. Гидролизует белки и пептоны с образованием относительно низкомолекулярных пептидов, расщепляет связи, образованные остатками ароматических аминокислот (тирозин, триптофан, фенилаланин, метионин).

Химотрипсин применяется при ожогах и ранах для разжижения омертвевшей тканей, которые могут инфицироваться различной патогенной микрофлорой. Поэтому актуальным является образование комплекса фермента с антибиотиком широкого спектра действия, например гентамицином.

Гентамицин – бактерицидный антибиотик широкого спектра действия из группы аминогликозидов. Эффективен в отношении многих

грамположительных и грамотрицательных бактерий.

В работе была проведена модификация химотрипсина с целью увеличения его стабильности и расширения спектра действия, при этом химотрипсин выступал в роли наноносителя для антибиотика.

Для модификации фермента необходимо подобрать оптимальные соотношения фермент/антибиотик ($\Phi + a/b$), так как известно, что ферменты являются лабильными веществами и могут терять активность при воздействии различных факторов.

Опыты ставились по следующей схеме:

- готовился раствор фермента. Концентрация фермента по белку в полученном растворе определялась по методам Лоури и Кумасси [1];
- готовилась смесь раствора фермента с раствором антибиотика в различных соотношениях.

Полученные таким образом растворы выдерживались 10–15 минут при комнатной температуре $t = 20 - 22^\circ\text{C}$ при периодическом перемешивании;

– работали с полученным соотношением при различных температурах и времени выдержки. Растворы выдерживали при температуре 37°C в термостате и при температуре около 100°C на водяной бане;

– через определённые промежутки времени в растворах определялась общая активность фермента (по методу Кунитца).

Экспериментальные данные представлены на рисунке 1, в виде относительной активности ($A_{\text{отн}}$), равной отношению активности фермента в определённый момент времени (A_t) к исходной активности фермента ($A_{\text{исх}}$). В качестве исходной ($A_{\text{исх}}$) принималась активность фермента при 22°C через 15 мин.

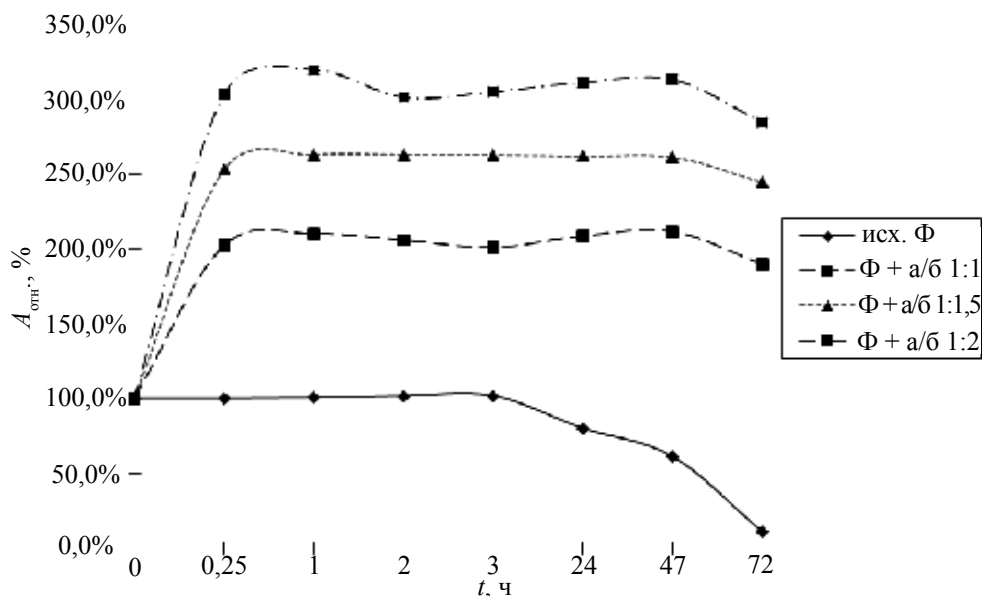


Рисунок 1. Относительная активность исследуемых смесей при различных соотношениях фермент/антибиотик

$$A_{\text{отн}} = A_t : A_{\text{исх}} \times 100, \%,$$

где (исх.Ф) – график относительной активности раствора исходного фермента;

(Ф + а/б 1 : 1) – график относительной активности смеси фермента и антибиотика при соотношении 1 : 1;

(Ф + а/б 1 : 1,5) – график относительной активности смеси фермента и антибиотика при соотношении 1 : 1,5;

(Ф + а/б 1 : 2) – график относительной активности смеси фермента и антибиотика при соотношении 1 : 2.

Как видно из рисунка 1, исходная активность фермента снизилась. В присутствии антибиотика для всех соотношений наблюдается возрастание активности с резким увеличением после 50 ч выдержки. Это, по всей вероятности, можно объяснить мед-

ленным формированием комплекса фермента с антибиотиком, после чего могут наблюдаться конформационные изменения в области активного центра фермента. Увеличение активности после 50 ч выдержки говорит о том, что процесс ассоциации идёт достаточно медленно. Как видно из рисунка, наибольшие изменения наблюдаются к 72 ч выдержки. Опыты показывают, что формирование комплекса фермент/антибиотик может продолжаться и дальше.

Принимая во внимание, что при комнатной температуре происходит увеличение активности и стабильности фермента во времени, интересно изучить его стабильность при более высоких температурах. Экспериментальные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 – $A_{\text{отн}}$ при температурах 37 и 100 °С и различном времени выдержки

Соотн. Ф+а/б	Относительная активность фермента при различных температурах и времени выдержки							
	37 °С				100 °С			
	1 : 0	1 : 1	1 : 1,5	1 : 2	1 : 0	1 : 1	1 : 1,5	1 : 2
0 ч	100%	202%	253%	304%	100%	202%	253%	304%
1 ч	100,6%	210,4%	262,9%	320,1%	9,3%	14,7%	17,6%	21,1%
2 ч	101,8%	206,2%	262,9%	301,5%	8,4%	9,3%	16,1%	18,1%
24 ч	80,0%	209,0%	262,0%	311,4%				
72 ч	10,6%	190,1%	244,6%	285,1%				

Как видно из таблицы, активность сохраняется практически на 100% при 37 °С, но даже и при 100 °С активность фермента теряется не полностью, сохраняя 21% в течение 2-х ч.

Для доказательства того, что фермент образует с антибиотиком комплекс, был применён метод кине-

тики диффузии через пористые мембраны [3]. Экспериментальные данные представлены на рисунке 2.

Опыт проводился в двухкамерной ячейке, между камерами вставлялась мембрана, которая подбиралась таким образом, чтобы за определённое время через неё мог проходить только более низкомолекулярный ан-

антибиотик, а сам фермент и комплекс его с антибиотиком не проходили. То, что количество антибиотика, прошедшего через мембрану, в присутствии фермента значительно уменьшается,

говорит о том, что часть антибиотика связалась с ферментом, и в условиях опыта проходит лишь свободный, не вошедший в комплекс антибиотик.

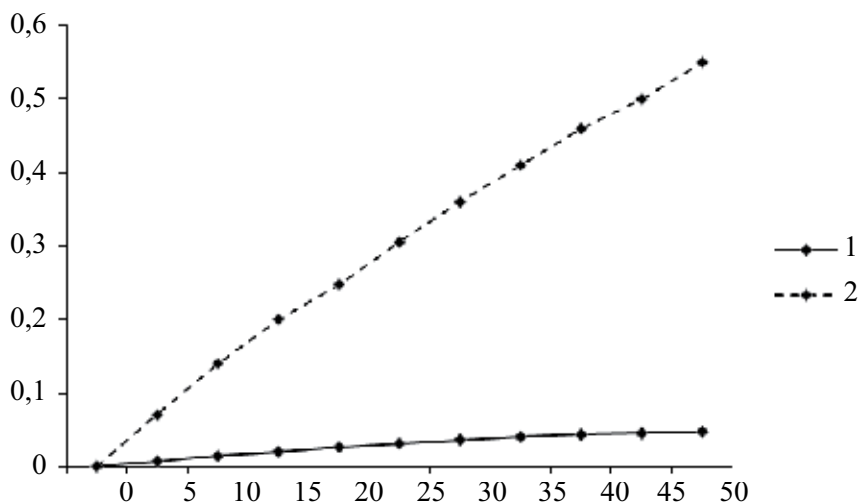


Рисунок 2. Кинетика диффузии чистого антибиотика (2) и антибиотика в комплексе с ферментом (1) через пористую мембрану

Этот метод позволяет рассчитать количество гентамицина, связанного в комплекс, что является важным при разработке готовой лекарственной формы.

Из рисунка 2 видно, что кинетическая кривая антибиотик/фермент проходит ниже кинетической кривой чистого антибиотика, что доказывает образование комплекса.

Исследование показало, что комплексообразование с гентамицином увеличивает протеолитическую активность химотрипсина, значительно повышает стабильность раствора фермента при повышенных температурах.

Можно предположить, что при введении полученного комплекса в готовую лекарственную форму за счёт бактерицидного действия гента-

мицина может возрастать эффективность действия обоих компонентов комплекса, например, для обработки поверхностных повреждений кожи (ожогов, ран, бактериальных инфекций кожи).

Развитие фармацевтической и косметической отраслей промышленности требует разработки и внедрения новых эффективных препаратов, обладающих высокой конкурентоспособностью на рынке. Полученные результаты доказывают целесообразность продолжения исследований с целью получения новой лекарственной формы. Особенно перспективным является получение лекарственной формы на основе наноструктур, включающих в себя комплекс антибиотик/фермент на носителях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Государственная Фармакопея СССР. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье // МЗ СССР. – 11-е изд., доп. – М. : Медицина, 1989. – Вып. 2. – 400 с.
 2. Мосолов В. В. Протеолитические ферменты. – М. : Наука, 1971. – 207 с.
 3. Радченко И. Г., Пономаренко М. Н., Глазова Н. В. Исследование полимерных комплексов, включающих ферменты и растворимые полимеры // ЖПХ. – 1997. – Т. 70. – № 6.
- Декунов Сергей Сергеевич, аспирант, ГОУ ВПО «Санкт-Петербургская химико-фармацевтическая академия»: Россия, 197022, г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 14.*
- Глазова Наталья Владимировна, канд. хим. наук, преподаватель, ГОУ ВПО «Санкт-Петербургская химико-фармацевтическая академия»: Россия, 197022, г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 14.*
- Омельянова Александра Павловна, интерант, ГОУ ВПО «Санкт-Петербургская химико-фармацевтическая академия»: Россия, 197022, г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 14.*
- Тел.: (904) 643-78-74
E-mail: srj_spb@mail.ru



При перепечатке ссылка на журнал «Наноматериалы и нанотехнологии» обязательна. Редакция в переписку с читателями не вступает.

Сдано в набор 28.09.2012. Подписано в печать 22.10.2012.
Формат 70х108 $\frac{1}{16}$. Бумага офсетная. Офсетная печать. Усл. печ. л. 5,775.
Заказ 329/2. Тираж 850 экз. Цена свободная.

Оригинал-макет подготовлен в компьютерном
центре издательства, г. Москва

Отпечатано в ООО «АПЕКС-94»
410080, г. Саратов, ул. Академика Антонова, д. 14а

«Наноматериалы и нанотехнологии» — 3/2012