

СОДЕРЖАНИЕ

2014. № 3

МАТЕМАТИКА И МЕХАНИКА

С.Ф. Урманчеев

Численное моделирование откольного разрушения в стальных толстостенных цилиндрических оболочках 7

ФИЗИКА

Б.М. Гареев, А.М. Абдрахманов, Л.Р. Якшембетова, Г.Л. Шарипов

Динамика движения пузырьков при однопузырьковой и полицентровой сонолюминесценции в серной кислоте и растворах соединений металлов 17

Е.Е. Цеплин, С.Н. Цеплина, О.Г. Хвостенко

Влияние растворителя на фотолюминесценцию 1,9-бенз-10-антрона 21

С.Н. Цеплина, Е.Е. Цеплин, О.Г. Хвостенко

Термофлуоресценция хинонов 24

В.А. Делев, О.А. Скалдин, Ю.А. Лебедев, Э.С. Батыришин

Классификация структурных дефектов в системе электроконвекции закрученных нематиков 28

Е.М. Пестряев

Молекулярно-динамическое исследование формы спада свободной индукции в полимерном расплаве 32

О.С. Зуева, А.О. Боровская, Н.Н. Беневоленская, Э.А. Шарипова, Л.Р. Богданова, Б.З. Идиятуллин, Ю.Ф. Зуев

Эффекты переноса вещества в мицеллярных растворах алкилсульфатов 37

В.А. Севрюгин, В.В. Лоскутов, Г.Н. Косова

Особенности электропроводности водных растворов глицерина 40

ХИМИЯ

С.Л. Хурсан

Изучение свойств интермедиатов нитрозильной структуры. *Admirabile commercium* квантовой теории и физико-химического эксперимента 44

О.И. Богданова, Д.К. Поляков, Д.Р. Стрельцов, С.Н. Чвалун

Синтез композиционных материалов на основе β -хитина и полиакриловой кислоты ... 48

<i>Р.В. Семенов, А.К. Смирнов, Т.В. Смотрина</i> Сорбционные свойства шрота лишайника по отношению к ионам никеля (II)	52
<i>Я.И. Симонов, И.Ф. Газизуллин, З.Н. Скворцова, В.Ю. Траскин</i> Скорость деформации кальцита в присутствии хелатирующих агентов	57
<i>Л.Р. Богданова, Т.А. Коннова, Ю.Ф. Зуев</i> Регуляция активности липазы <i>Candida rugosa</i> в мицеллярных растворах солей желчных кислот	60
<i>Ю.А. Валиуллина, Л.Р. Богданова, Б.З. Идиятуллин, Ю.Ф. Зуев</i> Мицеллообразование и сольubilизация в растворах солей желчных кислот	63
<i>Ю.Б. Грунин, Л.Ю. Грунин, В.И. Таланцев, Е.А. Никольская, Д.С. Масас</i> Изучение влияния увлажнения биополимеров на их надмолекулярную структуру	66
<i>И.Н. Сенчихин, Е.С. Жаворонок, В.И. Ролдугин</i> Релаксационные переходы в густосшитых полимерах на основе эпоксидных олигомеров	69
<i>Г.Ш. Гогелашвили, Д.В. Ладычук, Е.В. Хозина, Ю.Б. Грунин, Р.Ш. Вартапетян</i> Состояние сорбированной воды в микропористых активных углях, по данным ЯМР-релаксации	73
<i>Т.В. Букреева, И.В. Марченко, А.А. Кочетков, М.А. Ванцян</i> Модификация ядер и оболочек полиэлектролитных капсул флуоресцентными красителями	76
<i>Г.Б. Бобров, А.Е. Заикин</i> Влияние пероксида на коллоидную структуру смеси нитрильного каучука и полипропилена	79
<i>Е.В. Мотовилова, Т.В. Попова, Н.В. Щеглова, Т.В. Смотрина</i> Катионы оксованадия(IV) в реакциях <i>oedph</i> -комплексобразования	82
<i>А.Г. Терентьев, Р.В. Хатымов, М.В. Иванова</i> Применение масс-спектрометрии отрицательных ионов в аналитических целях на ГХ-МС комплексе	86
<i>А.И. Шевченко, Н.В. Щеглова, Т.В. Смотрина, Т.В. Попова</i> СФ- и ЯМР-исследование редокс-процессов в системе $Co(II)$ -ЭДТА- H_2O_2	91
<i>Т.Ю. Сергеева, Э.Д. Султанова, Р.К. Мухитова, И.Р. Низамеев, М.К. Кадиров,</i> <i>А.Ю. Зиганшина, А.И. Коновалов</i> Применение октакарбоксилата тетраферроценкаликс[4]резорцина в синтезе серебряных наночастиц	94
<i>Т.В. Смотрина, Н.В. Щеглова, А.Ю. Шалаев, Т.В. Попова</i> Сорбция ионов $Fe(III)$ полисахаридами из водных растворов	98

БИОЛОГИЯ, БИОХИМИЯ И ГЕНЕТИКА

- К.В. Путенихина, З.Х. Шигапов*
Качество семян *Pinus sibirica* Du Tour в условиях интродукции
в Башкирском Предуралье 102
- С.М. Ямалов, И.В. Тания, Г.Р. Хасанова, В.В. Куропаткин*
Ординация травяных сообществ с участием *Fritillaria Latifolia* ридинского
реликтового национального парка (Абхазия) 108
- Р.Х. Гиниятуллин*
Водоудерживающая способность листьев древесных растений в различных
экологических условиях 113

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

- И.В. Волков, В.И. Кимельблат*
Развитие методики контроля структуры современных марок полиэтилена 119

ПАМЯТИ УЧЕНОГО

- С.Л. Хурсан, А.В. Мамыкин*
В.П. Казаков – выдающийся российский ученый в области радиационной химии и
химии возбужденных состояний 122
-

CONTENTS

2014. № 3

MATHEMATICS AND MECHANICS

S.F. Urmancheev

Numerical modelling of spall fractures in steel thick-walled cylindrical shells 7

PHYSICS

B.M. Gareev, A.M. Abdrakhmanov, L.R. Yakshembetova, G.L. Sharipov

Dynamics of the bubble motion at single-bubble and polycentric sonoluminescences
in sulfuric acid and solutions of metal compounds 17

E.E. Tseplin, S.N. Tseplina, O.G. Khvostenko

Solvent effects on benzanthrone photoluminescence 21

S.N. Tseplina, E.E. Tseplin, O.G. Khvostenko

Thermally activated fluorescence from quinone molecules 24

V.A. Delev, O.A. Scaldin, Yu.A. Lebedev, E.S. Batyrshin

Classification of structural defects in the electroconvection system of twisted nematics 28

E.M. Pestryaev

Molecular dynamics simulation of free induction decay shape in polymer melts 32

O.S. Zueva, A.O. Borovskaya, N.N. Benevolenskaya, E.A. Sharipova,

L.R. Bogdanova, B.Z. Idiyatullin, Yu.F. Zuev

Transfer effects in micellar solutions of alkylsulfates 37

V.A. Sevryugin, V.V. Loskutov, G.N. Kosova

The features of electrical conductivity of glycerol water solutions 40

CHEMISTRY

S.L. Khursan

~~Investigation of properties of nitrosyl intermediates~~ *Admirabile commercium*
of quantum theory and experiment 44

O.I. Bogdanova, D.K. Polyakov, D.R. Streltsov, S.N. Chvalun

Synthesis of composite materials based on β -chitin and polyacrylic acid 48

R.V. Semenov, A.K. Smirnov, T.V. Smotrina

Sorption properties of lichen groats in relation to Ni(II) ions 52

<i>Ya.I. Simonov, I.F. Gazizullin, Z.N. Skvortsova, V.Yu. Traskin</i> Calcite deformation rate in the presence of chelating agents	57
<i>L.R. Bogdanova, T.A. Konnova, Yu.F. Zuev</i> Candida rugosa lipase activity regulation in micellar solutions of bile salts	60
<i>Yu.A. Valiullina, L.R. Bogdanova, B.Z. Idiyatullin, Yu.F. Zuev</i> Micelle formation and solubility in solutions of bile salts	63
<i>Yu.B. Grunin, L.Yu. Grunin, V.I. Talantsev, E.A. Nikolskaya, D.S. Masas</i> The influence of moisture biopolymers on their supramolecular structures	66
<i>I.N. Senchikhin, E.S. Zhavoronok, V.I. Roldugin</i> Relaxation transitions in cross-linked polymers based on epoxy oligomers	69
<i>G.Sh. Gogelashvili, D.V. Ladychuk, E.V. Khozina, Yu.B. Grunin, R.Sh. Vartapetyan</i> The condition of sorbed water in microporous active coals according to NMR-relaxation data	73
<i>T.V. Bukreeva, I.V. Marchenko, A.A. Kochetkov, M.A. Vantsyan</i> Modification of cores and shells of polyelectrolyte capsules with fluorescent dyes	76
<i>G.B. Bobrov, A.E. Zaikin</i> Influence of peroxide on the colloid structure of polypropylene and nitrile-butadiene rubber blend ...	79
<i>E.V. Motovilova, T.V. Popova, N.V. Scheglova, T.V. Smotrina</i> Oxovanadium(IV) cations in the <i>oedph</i> -complexation reactions	82
<i>A.G. Terentyev, R.V. Khatymov, M.V. Ivanova</i> Application of negative ion mass spectrometry in the GC-MS apparatus for analytical purposes ...	86
<i>A.I. Shevchenko, N.V. Shcheglova, T.V. Smotrina, T.V. Popova</i> Spectrophotometric and NMR study of redox processes in the system CO(II)-EDTA-H ₂ O ₂	91
<i>T.Yu. Sergeeva, E.D. Sultanova, R.K. Mukhitova, I.R. Nizameev,</i> <i>M.K. Kadirov, A.Yu. Ziganshina, A.I. Konovalov</i> Application of sodium octacarboxylate tetraferrocenecalix[4]resorcine in synthesis of silver nanoparticles	94
<i>T.V. Smotrina, N.V. Scheglova, A.Yu. Shalaev, T.V. Popova</i> Sorption of FE(III) from aqueous solutions of polysaccharides	98

BIOLOGY, BIOCHEMISTRY AND GENETICS

<i>K.V. Putenikhina, Z.Kh. Shigapov</i> Seed quality in <i>Pinus sibirica</i> Du Tour under the conditions of introduction in the Bashkir Cis-Urals	102
---	-----

S.M. Yamalov, I.V Tania, G.R. Khasanova, V.V. Kuropatkin
Ordination of grass communities with *Fritillaria Latifolia*
in the ritsinsky relic national park (Abkhazia) 108

R.Kh. Giniyatullin
Water retention capability of tree leaves under different environmental conditions 113

MATERIALS

I.V. Volkov, V.I. Kimelblat
Development of molecular motion control techniques for modern polyethylene types 119

IN MEMORIAM

S.L. Khursan, A.V. Mamykin
V.P. Kazakov – outstanding Russian scientist in the field of radiation chemistry
and chemistry of excited states 122

УДК 539.42+539.89

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОТКОЛЬНОГО РАЗРУШЕНИЯ В СТАЛЬНЫХ ТОЛСТОСТЕННЫХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ОБОЛОЧКАХ

© С.Ф. Урманчев

Откол представляет собой один из видов динамического разрушения твердых тел, фрагментация которых происходит в узко локализованной области растягивающих напряжений, обычно возникающих в процессе отражения ударных волн от свободных поверхностей. Сложность описания динамического разрушения и определения критериев его возникновения требует детального учета множества сопутствующих физических явлений. Полноценное изучение различных видов динамического разрушения возможно на основе экспериментальных исследований с использованием адекватных математических моделей.

В представленной статье построена замкнутая система уравнений, описывающая распространение ударных волн в упруго-пластических материалах. При этом с учетом того факта, что ряд материалов, таких как сталь, при высоких степенях сжатия могут претерпевать фазовые превращения, рассмотрена и возможность учета кинетики этих превращений. Уравнения состояния были записаны в форме Ми-Грюнайзена с разделением выражений для давления и внутренней энергии на «холодную» и «горячую» составляющие.

Анализ результатов численных исследований откольного разрушения толстостенной стальной оболочки при внешнем взрывном воздействии позволил установить ряд важных закономерностей. К ним следует отнести тот факт, что формирование четко очерченной поверхности откола обусловлено фазовыми переходами в железе. При этом в полном соответствии с экспериментальными данными, в достаточно широком диапазоне изменения толщины заряда взрывчатого вещества разрушение оболочки происходит с образованием цельного откольного кольца. По сравнению с плоским образцом, при откольном разрушении толстостенной оболочки скорость движения ее внутренней поверхности значительно меньше, а толщина откольного слоя больше. При рассмотренных условиях нагружения хрупкие материалы, не обладающие пластическими свойствами, способны претерпевать множественный откол.

Ключевые слова: откольное разрушение, множественный откол, поверхность откола, ударная волна, упруго-пластическая среда, межфазный теплообмен, фазовые переходы, предел текучести, толстостенная цилиндрическая оболочка, уравнения состояния, потенциал взаимодействия.

Откольное разрушение занимает значительное место в исследованиях по механике сплошных сред и технической физике. Высокий уровень числа публикаций, начавшихся в середине 50-х гг., остается неизменным до последнего времени. Интерес к данному вопросу связан с широким применением быстротекущих процессов в технике и технологиях. С другой стороны, не ослабевает внимание и к выявлению природы разрушения при кратковременных нагрузках и созданию критерия, приемлемого для возможно более общего случая. В зависимости от вре-

мени протекания процесса, разрушения можно разделить на две категории: статические или квазистатические, происходящие за время большее, чем 10^{-3} с, и динамические, к которым относится явление откольного разрушения, развитие которых происходит за время порядка 10^{-6} с и менее.

Большинство экспериментальных и теоретических работ по откольному разрушению было выполнено для плоских образцов при воздействии ударной нагрузки или детонационной волны, набегающей на поверхность образца. Подробный анализ результатов ис-

следования динамического разрушения при различных способах нагружения с привлечением экспериментальных данных приведен в монографии Н.Х. Ахмадеева [1], в которой значительное внимание уделено сравнительному анализу критериев откольного разрушения, а также влиянию физико-химических факторов, сопровождающих откол. Особенности распространения акустических и ударных волн в слоистых и порошкообразных средах со структурными превращениями рассмотрены в монографии Р.Х. Болотновой [2]. Здесь с использованием представлений механики многофазных сред построена концепция модели повреждаемой среды, которая была успешно применена для исследования двумерных эффектов при откольном разрушении твердых тел.

Для создания аллотропных модификаций различных веществ, в частности, при получении искусственных алмазов, а также при решении ряда других технических задач применяются капсулы сохранения, представляющие собой толстостенные полые цилиндры, созданные из металлов или из сплавов. Воздействие детонационной волны накладного заряда взрывчатого вещества приводит к сильному сжатию содержимого капсулы за счет схождения толстостенной оболочки в направлении к оси и удержанию продукта в сжатом состоянии благодаря остаточным пластическим деформациям. Но взрывное нагружение цилиндра может привести к его разрушению, в результате чего необходимые параметры сжатия вещества внутри капсулы сохранения не будут достигнуты. Аналогичные задачи, связанные с динамическим обжатием полых металлических цилиндров, возникают и при разработке магнитокумулятивных генераторов, применяемых для получения сверхсильных импульсов магнитного поля [3–4]. Таким образом, динамическое разрушение цилиндрических образцов также представляет значительный интерес, и особенности этого процесса будут рассмотрены далее.

В процессе подрыва накладного заряда взрывчатого вещества воздействие возникающей при этом детонационной волны инду-

цирует распространение ударной волны в цилиндре, а ударная волна, в свою очередь, вызывает интенсивные деформации в стальных образцах, сопровождаемые фазовыми переходами.

Наличие фазовых переходов в железном образце было обнаружено на основании анализа излома на ударной адиабате армко-железа [5]. При регистрации скорости движения свободной поверхности железной мишени, нагруженной взрывным давлением ~ 20 ГПа, авторами указанной работы впервые была получена двухволновая конфигурация ударной волны в пластической области. В последующем новая фаза была названа ϵ -фазой в отличие от исходной α -фазы и далее исследовалась при помощи метода дифракции рентгеновского излучения, и на основании результатов этих исследований был сделан вывод о том, что ϵ -фаза обладает гексагональной плотноупакованной структурой [6–7]. Существование ϵ -фазы возможно только в условиях высокого давления: при снятии нагрузки совершается ее обратный переход в исходную α -фазу.

В настоящей работе предложена математическая модель и представлены результаты численного исследования процесса схождения, сопровождаемого откольным разрушением толстостенной стальной цилиндрической оболочки при ее детонационном обжатии по наружной поверхности.

Уравнения упругопластического течения сплошной среды с фазовым переходом в цилиндрических координатах

Уравнения модели процесса распространения ударной волны в стальном образце запишем для двухфазной упруго-пластической среды с учетом предположения о равенстве температур и скоростей фаз. Основанием для сделанных предположений являются высокая интенсивность межфазного теплообмена и отсутствие относительного смещения фаз. Решение поставленной задачи связано с необходимостью отслеживания границ деформируемого тела, выделением зон пластических деформаций и фазовых переходов, для

чего целесообразно использовать лагранжевые переменные [8]. Итак, систему уравнений для одномерного радиального движения рассматриваемой среды запишем в виде:

$$\frac{\rho_0}{\rho} \frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \rho_1 \frac{\partial I}{\partial t} + \frac{\rho_0}{\rho} J_{12} = 0;$$

$$\frac{\rho_0}{\rho} \frac{\partial \rho_2}{\partial t} + \rho_2 \frac{\partial I}{\partial t} - \frac{\rho_0}{\rho} J_{12} = 0;$$

$$\rho_0 \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial \sigma_r^*}{\partial r} + \frac{\sigma_r^* - \sigma_\theta^*}{r};$$

$$\frac{\rho_0}{\rho} \left[\rho_1 \frac{\partial u_1}{\partial t} + \rho_2 \frac{\partial u_2}{\partial t} + (u_2 - u_1) J_{12} \right] = \sigma_r^* \frac{\partial v}{\partial r} + \sigma_\theta^* \frac{v}{r},$$

где r – лагранжева радиальная координата;

$$I = \frac{x}{r} \frac{\partial x}{\partial r} - \text{якобиан преобразования эйлеровых координат к лагранжевым, } x - \text{радиальная эйлерова координата;}$$

лагранжевы тензоры напряжений σ_r^* и σ_θ^* связаны с эйлеровыми тензорами σ_r и σ_θ следующими соотношениями:

$$\sigma_r^* = \sigma_r \frac{x}{r}, \quad \sigma_\theta^* = \sigma_\theta \frac{x}{r}.$$

Из определения массовой скорости частиц среды

$$v = \frac{\partial x}{\partial t}$$

следует, что скорость изменения якобиана преобразования I имеет вид:

$$D = \frac{\partial I}{\partial t} = \frac{v}{r} \frac{\partial x}{\partial r} + \frac{x}{r} \frac{\partial v}{\partial r}.$$

Если сложить друг с другом уравнения сохранения масс фаз, то из полученного равенства можно извлечь полезное следствие:

$$\rho I = \rho_0.$$

Для описания напряженно-деформированного состояния среды введем тензор деформаций смеси, для компонентов которого в случае плоского деформированного состояния будем считать справедливыми определения:

$$\dot{\epsilon}_r = \frac{\partial v}{\partial x}; \quad \dot{\epsilon}_\theta = \frac{v}{x}; \quad (\dot{\epsilon}_z = 0),$$

а их сумма подчинена соотношению

$$\dot{\epsilon}_r + \dot{\epsilon}_\theta = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial t}.$$

Компоненты эйлерова тензора напряжений представим в виде суммы гидростатической и девиаторной составляющих:

$$\sigma_r = -p + \tau_r; \quad \sigma_\theta = -p + \tau_\theta,$$

где значение p будем считать зависящим только от истинной плотности фазы и температуры, полагая, что имеет место условие совместного деформирования фаз:

$$p = p_1(\rho_1^0, T) = p_2(\rho_2^0, T).$$

Поскольку в сильных ударных волнах поведение материала будет в основном определяться гидростатической составляющей тензора напряжений в условиях развитого пластического течения, то для его девиаторных составляющих, значения которых обуславливают существование упругих предвестников, имеющих небольшой уровень давлений и более высокую скорость распространения, чем ударные волны, считаем справедливым закон Гука

$$\dot{\tau}_r = 2\mu \left(\dot{\epsilon}_r + \frac{1}{3\rho} \frac{\partial \rho}{\partial t} \right); \quad \dot{\tau}_\theta = 2\mu \left(\dot{\epsilon}_\theta + \frac{1}{3\rho} \frac{\partial \rho}{\partial t} \right);$$

$$\dot{\tau}_z = \frac{2\mu}{3\rho} \frac{\partial \rho}{\partial t},$$

а переход в зону пластического течения опишем при помощи условия Мизеса:

$$\tau_r^2 + \tau_\theta^2 + \tau_z^2 \leq \frac{2}{3} \sigma_*^2 = \frac{8}{3} \tau_*^2,$$

где σ_* – предел текучести при простом растяжении или сжатии, а τ_* – сдвиговой предел текучести ($\tau_* = 1/2 \sigma_{2*}$).

Модуль сдвига и предел текучести для двухфазной смеси запишем в виде средних по объему от соответствующих характеристик фаз:

$$\mu = \alpha_1 \mu_1 + \alpha_2 \mu_2; \quad \tau_* = \alpha_1 \tau_{1*} + \alpha_2 \tau_{2*}.$$

При высоких давлениях имеет место увеличение предела текучести, которое связано с упрочнением материала следующим соотношением [9]:

$$\tau_* = \tau_{*0} + M(p - p_G),$$

где τ_{*0} и p_G – предел текучести и давление в точке Гюгонио на ударной адиабате, в кото-

рой упругий режим деформаций переходит в пластический.

Описанный подход к определению механических констант по существу является заменой двухфазной среды однофазной с приведенными коэффициентами. При этом отпадает вопрос об удовлетворении уравнению совместности деформирования фаз и упрощается алгоритм вычислений. В пользу этого подхода можно отметить, что в твердом теле зоны, в которых содержится смесь обеих фаз, достаточно малы, так как скорости фазовых переходов в ударных волнах велики.

Уравнения состояния, выражающие закон изменения давления и внутренней энергии в зависимости от истинной плотности материала и температуры, представим в форме Ми-Грюнайзена как сумму «холодной» и «тепловой» составляющих [10]:

$$p(\rho_i^0, T) = p_p(\rho_i^0) + \rho_i^0 \Gamma(\rho_i^0) C_i T;$$

$$u_i(\rho_i^0, T) = u_{pi}(\rho_i^0) + C_i T,$$

где «холодные» составляющие определяются в соответствии с Борн-Майеровским потенциалом взаимодействия:

$$p_p(\rho_i^0) = AX^{-\frac{2}{3}} \exp \left[b \left(1 - X^{\frac{1}{3}} \right) \right] - KX^{-\frac{4}{3}};$$

$$u_{pi}(\rho_i^0) = 3A(b\rho_{i0}^0)^{-1} \exp \left[b \left(1 - X^{\frac{1}{3}} \right) \right] -$$

$$-3K \left(\rho_{i0}^0 X^{\frac{1}{3}} \right)^{-1},$$

где $X = \rho_{i0}^0 / \rho_i^0$ – удельный объем; A, K, b, ρ_{i0}^0 – фиксированные для каждого металла и каждой его фазы величины, значения которых определяются расчетным путем с использованием результатов экспериментальных исследований, приведенных в [10]; для коэффициента Грюнайзена примем линейную аппроксимацию:

$$\Gamma(\rho_i^0) = \Gamma^0 - \Gamma' \rho_i^0 / \rho_{i0}^0,$$

Γ^0 и Γ' – эмпирические коэффициенты. Решение задач механики сплошных сред с фазовыми превращениями требует задания кинетики фазовых переходов. Интенсивность фазо-

вых переходов представим в виде алгебраической суммы:

$$J_{12} = J_{12}^0 - J_{21}^0,$$

где каждое из слагаемых может быть только неотрицательным ($J_{12}^0 \geq 0, J_{21}^0 \geq 0$) и, по крайней мере, одно из них равно нулю. Равенство нулю обоих слагаемых означает отсутствие фазовых переходов. Будем считать, что J_{12}^0 задает скорость перехода из первой фазы во вторую, а J_{21}^0 – из второй в первую.

Вопросы, связанные с кинетикой фазовых переходов при умеренных динамических воздействиях на твердые тела, подробно описаны в монографии Р.И. Нигматулина [8]. Построение кинетики предполагает, что скорость фазового перехода определяется степенью отклонения термодинамического потенциала от равновесного состояния: чем больше отклонение, тем больше скорость. При малых отклонениях от положения равновесия скорость фазового перехода пропорциональна изменению потенциала. В условиях ударных волн, образовавшихся в результате детонационного воздействия на вещество, отклонения от кривой термодинамического равновесия вещества будут достаточно велики. Так как при этом интенсивность фазовых превращений будет значительной, то требуется введение нелинейных зависимостей отклонений термодинамических параметров от их равновесных значений. Воспользуемся кинетикой, предложенной в работе [11]:

$$J_{12}^0 = \begin{cases} J_{12}^* \alpha_1 \left[1 - \exp \left(- \left(\frac{p - p_s}{\Delta_{12}} \right)^{n_{12}} \right) \right], \\ 0, \end{cases}$$

$$\rho_1 > 0, \quad p > p_s;$$

$$\rho_1 = 0 \quad \text{или} \quad p \leq p_s;$$

$$J_{21}^0 = \begin{cases} J_{21}^* \alpha_2 \left[1 - \exp \left(- \left(\frac{p_s - p}{\Delta_{12}} \right)^{n_{12}} \right) \right], \\ 0, \end{cases}$$

$$\rho_2 > 0, \quad p < p_s;$$

$$\rho_2 = 0 \quad \text{или} \quad p \geq p_s,$$

где J_{ij}^* , n_{ij} , Δ_{ij} – кинетические параметры, причем J_{ij}^* – максимально возможные скорости превращения, Δ_{ij} – характерные значения $|p - p_s|$, когда скорости фазовых превращений могут стать сравнимыми с их максимальными значениями. Указанные кинетические соотношения учитывают тот факт, что при малых содержаниях фазы, терпящей превращение, скорость фазового перехода также мала.

Зависимость давления фазового перехода в железе от температуры $p_s(T)$ зададим с помощью функции, аппроксимирующей экспериментальные данные, в соответствии с работой [12]:

$$p_s(T) = K_0 \left[\begin{array}{l} 0.0901 - 0.0152(T/T_0) + \\ + 0.021(T/T_0)^2 \end{array} \right],$$

где $K_0 = 169,53$ ГПа; $T_0 = 300^\circ\text{К}$.

Схождение и откольное разрушение цилиндрической оболочки при воздействии импульсной нагрузки

При численной реализации задачи об импульсном воздействии на цилиндрическую оболочку из малоуглеродистой стали воспользуемся следующими значениями коэффициентов уравнений состояния фаз:

для α -модификации железа:

$$A = 99,743 \text{ ГПа}; K = 101,639 \text{ м}^2/\text{с}^2 \cdot \text{град};$$

$$b = 7,0985; C_1 = 445 \text{ м}^2/\text{с}^2 \cdot \text{град};$$

$$\Gamma^\circ = 2,04; \Gamma' = 0,36,$$

а для ϵ -модификации:

$$A = 94,389 \text{ ГПа}; K = 107,40 \text{ ГПа};$$

$$b = 7,7845; C_2 = 445 \text{ м}^2/\text{с}^2 \cdot \text{град};$$

$$\Gamma^\circ = 2,45; \Gamma' = 0,77.$$

Для обеих фаз $\mu = 90,6$ ГПа, $\tau_{*0} = 0,36$ ГПа, $M = 0,019$.

Расчет скорости фазового перехода проводился с кинетическими коэффициентами:

$$J_{12}^* = 6,6 \cdot 10^{10} \text{ кг}/\text{м}^3\text{с}; \Delta_{12} = 2,4 \text{ ГПа}; n_{12} = 3,0;$$

$$J_{21}^* = 34,0 \cdot 10^{10} \text{ кг}/\text{м}^3\text{с}; \Delta_{21} = \Delta_{12}; n_{21} = n_{12}.$$

Процесс воздействия импульсной нагрузки, обусловленной сходящейся детонационной волной, на внешнюю поверхность цилиндрической оболочки схематически изображен на рис. 1. Взаимодействие поверхнос-

ти оболочки с детонационной волной обеспечивается постановкой соответствующего граничного условия.

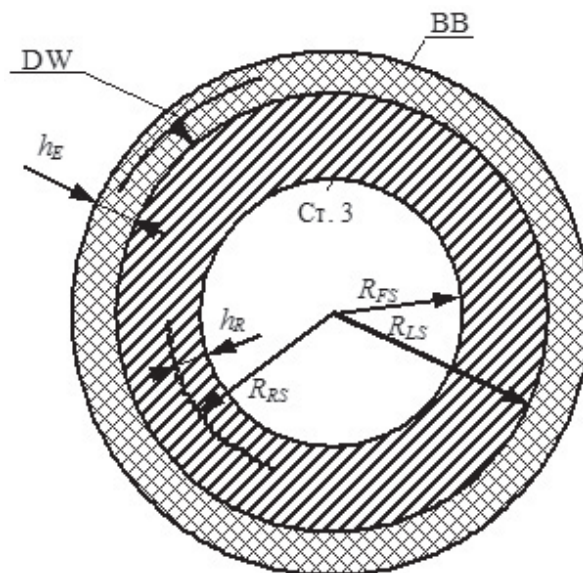


Рис. 1. Схема нагружения стальной цилиндрической оболочки (Ст. 3) набегающей детонационной волной (DW) накладного заряда взрывчатого вещества (ВВ). Толщина заряда h_E . R_{FS} – радиус внутренней поверхности оболочки, остающейся при нагружении свободной (Free surface), R_{LS} – радиус внешней нагружаемой поверхности оболочки (Loading surface), R_{RS} – радиус поверхности откола (Rapture surface), h_R – толщина откольного кольца

Численное исследование откольного разрушения в цилиндрических образцах проводилось в условиях, моделирующих эксперимент, описанный в работе [13]. Наружный диаметр оболочки составлял 47,6 мм, а ее толщина – 8,8 мм. При проведении экспериментов использовались накладные заряды твердого ВВ типа ТГ 50/50 различной толщины – от 1 до 10 мм.

Однако в отличие от условий эксперимента, где оболочка подвергалась воздействию скользящей детонационной волны, здесь расчет осуществлялся при действии на оболочку набегающей волны. Подобная схема расчета позволяет сравнить полученные результаты с результатами исследования взрывного нагружения плоских образцов.

Импульсная нагрузка, приложенная к внешней поверхности цилиндрической оболочки, вызывала в толще ее материала сходящуюся ударную волну. Отражение волны от

свободной поверхности полости приводило к отколу слоя материала в виде кольца. В течение некоторого времени кольцо продолжало сжиматься по инерции, что в ряде случаев приводило к его разрушению (фрагментации) при потере устойчивости.

На рис. 2 приведены эпюры радиальных напряжений в материале оболочки при толщине заряда 3 мм. Эпюры касательных напряжений на левом рисунке практически неотличимы от эпюр радиальных напряжений, так как интенсивность ударных волн и значения напряжений фактически определяются их гидростатической составляющей, что связано с учетом пластических деформаций. Перед ударной волной прослеживается распространение упругого предвестника со скоростью $D^{(e)} = 6100$ м/с, соответствующей скорости звука в железе. Значение динамического предела текучести, которое использовалось в расчетах, было $\tau_* = 0.36$ ГПа. Вслед за упругим

предвестником со скоростью $D^{(1)} = 5500$ м/с идет первая пластическая волна, соответствующая сжатию α -модификации железа. Конечная толщина этого скачка обусловлена введением псевдовязкости. За скачком следует вторая – релаксационная волна, на которой происходит фазовое превращение $\alpha \rightarrow \epsilon$. Ее толщина определяется кинетикой $\alpha \rightarrow \epsilon$ -перехода, а именно – величиной J_{12}^* . Далее начинается стадия разгрузки: сначала упругой, затем пластической – в фазе высокого давления ϵ . Разгрузка продолжается в области обратного фазового перехода $\epsilon \rightarrow \alpha$, который имеет форму скачка, движущегося со скоростью $D^{(21)} = 320$ м/с. Скачкообразная форма волны разгрузки в этой области является следствием высоких скоростей обратного фазового перехода (J_{21}^*).

На эпюрах границ раздела объемного содержания фаз (рис. 3) также видно, что скорость обратного фазового перехода $\epsilon \rightarrow \alpha$ выше скорости прямого перехода $\alpha \rightarrow \epsilon$, а уменьшение амплитуды волны (при ее распространении) приводит к уменьшению объемного содержания фазы высокого давления ϵ . Вблизи свободной поверхности фазовый переход не происходил. Ударная волна, дойдя до внутренней поверхности оболочки, отражалась от нее волной разрежения. В зоне взаимодействия волны разгрузки, обусловленной обратным фазовым переходом, с волной разрежения происходил интенсивный рост растягивающих напряжений. Достижение ими предельного значения и вызывало откольное разрушение.

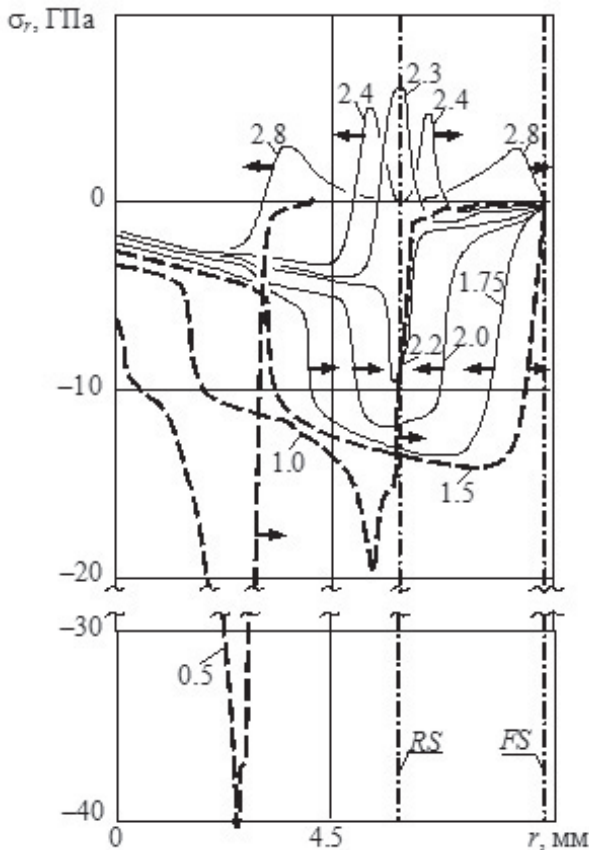


Рис. 2. Эпюры радиальных напряжений в различные моменты времени (в мкс) в стальной толстостенной оболочке при ее обжатии набегающей детонационной волной

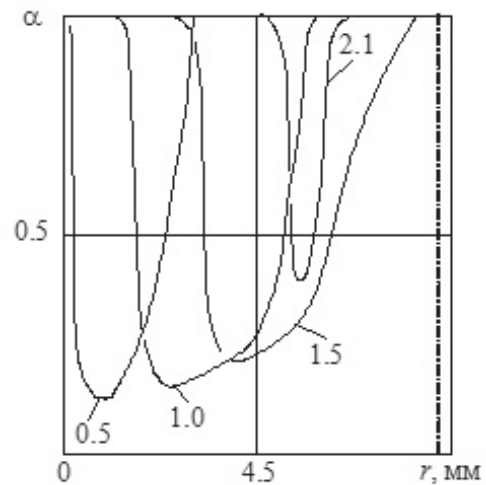


Рис. 3. Эпюры границ раздела фаз

Этот критерий обычно называют моделью «мгновенного откола», подчеркивая отсутствие какой бы то ни было кинетической зависимости. Для сред с фазовыми превращениями, как показано в работе [14], модель «мгновенного откола», использованная здесь, дает хорошие результаты при описании откольного разрушения. При этом значение критического напряжения подбирается для конкретного материала путем сопоставления расчетных и экспериментальных данных, соответствующих профилю скорости свободной поверхности откольной пластинки или по ее длине. По данным численных экспериментов была определена величина предельных напряжений, которая для рассмотренных условий оказалась равной 6,5 ГПа. Расслоение материала произошло через 2,3 мкс после импульсного нагружения поверхности оболочки.

Для сравнения в работе [15] представлены результаты воздействия детонационной волны накладного заряда твердого ВВ на плоский железный образец, то есть условия проведения расчетов и параметры задачи были практически те же. Однако в случае плоского образца возникал множественный откол. При толщине заряда 3 мм и толщине образца 8 мм суммарная толщина отколовшихся слоев равнялась 1,9 мм, в то время как в цилиндрическом образце, в котором наблюдался только однократный откол, толщина слоя составляла $h_R = 3$ мм. Всестороннее обжатие оболочки ведет к увеличению кривизны ее внутренней поверхности, скорость которой оказывается вследствие этого меньше, чем скорость тыльной поверхности плоского образца (рис. 2). В результате в цилиндрическом образце происходил более медленный рост импульса растягивающих напряжений при его движении вглубь материала, а величина откольного слоя была больше даже при меньшем значении предельного напряжения. Скорость же роста растягивающих напряжений в цилиндрическом образце в зоне откола весьма высока: от 0 до значения предельного напряжения, судя по рис. 2, проходит менее 0,1 мкс, что свидетельствует о правомерности использования схемы мгновенного откола. Следует также отметить,

что эпюры напряжений после отражения от свободных поверхностей в цилиндрическом и плоском образцах сильно различаются по своему характеру и величинам максимальных напряжений.

Максимальное значение скорости тыльной поверхности плоского образца в 1,5 раза превышает соответствующее значение скорости внутренней поверхности оболочки (рис. 4). Прерывание линии скорости в случае плоского образца связано с явлениями повторного откола, а при этом скорость «старого» откольного слоя уже не отслеживалась, хотя логично предположить, что она оставалась постоянной. Скорость свободной поверхности кольца носила осциллирующий характер, а среднее ее значение плавно возрастает,

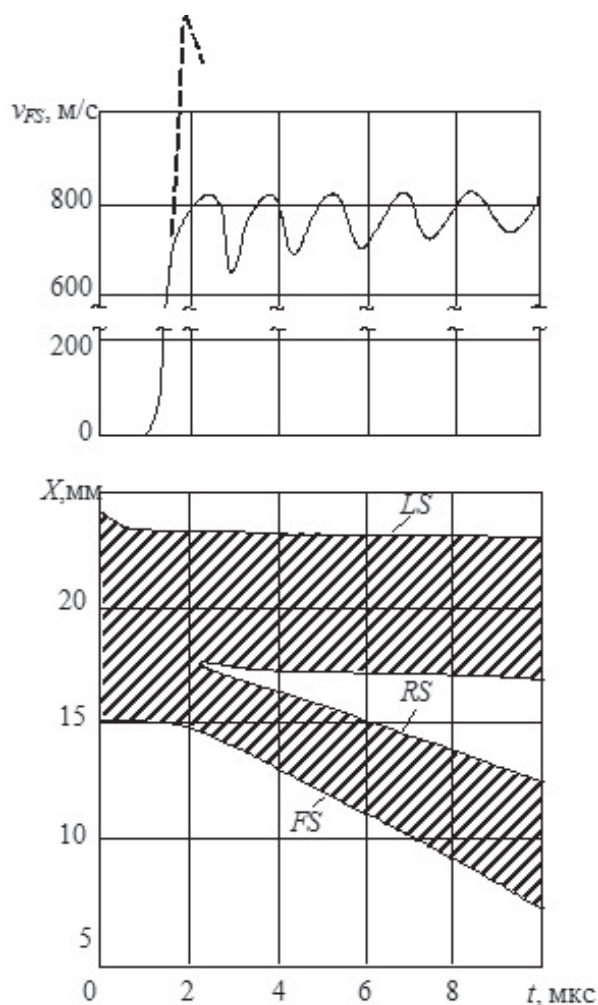


Рис. 4. Зависимости скорости свободной поверхности оболочки и координат сечения оболочки от времени. Пунктиром изображен фрагмент профиля скорости тыльной поверхности плоского образца

ло. В нижней части рис. 4 приведен профиль эйлеровых координат сечения оболочки в зависимости от времени. На этом рисунке наглядно представлено движение фрагментов оболочки после откола. Основной фрагмент оставался практически неподвижным, в то время как откольное кольцо непрерывно двигалось к центру, утолщаясь в соответствии с законом сохранения массы. Интересно отметить, что момент откола совпадает с моментом достижения скоростью свободной поверхности максимального значения.

Рассмотрим также воздействие детонационной нагрузки на цилиндрический образец из упругого материала с учетом фазовых превращений. На рис. 5 (слева) видно, что отсутствие ограничения на рост напряжений в виде критерия Мизеса приводит к тому, что девиаторные составляющие напряжений вносят значительно больший вклад в величины радиального s_r и касательного s_q компонентов тензора напряжений, что, в свою очередь,

обуславливает существенное различие в их величинах.

Особенностью воздействия импульсной нагрузки на упругий цилиндрический образец является возникновение в нем множественного откола, как и в плоском образце при аналогичных условиях. Это свидетельствует о большем запасе упругой энергии в ударной волне, достаточной для образования повторных отколов. В расчете получено 3 откола, суммарной толщиной 3,6 мм ($h_{R1} = 1,7$ мм, $h_{R2} = 0,8$ мм, $h_{R3} = 1,1$ мм), после чего рост растягивающих радиальных напряжений до критических значений не наблюдался (рис. 5, слева).

Поведение упругого кольца продемонстрировано на рис. 5 (справа), где приведены скорости его поверхностей и эйлеровы координаты точек сечения кольца, которое совершает колебания, близкие к синусоидальным.

В заключение отметим, что на основе расчетов при проведении численного эксперимента толщина откольного кольца, образовавшегося

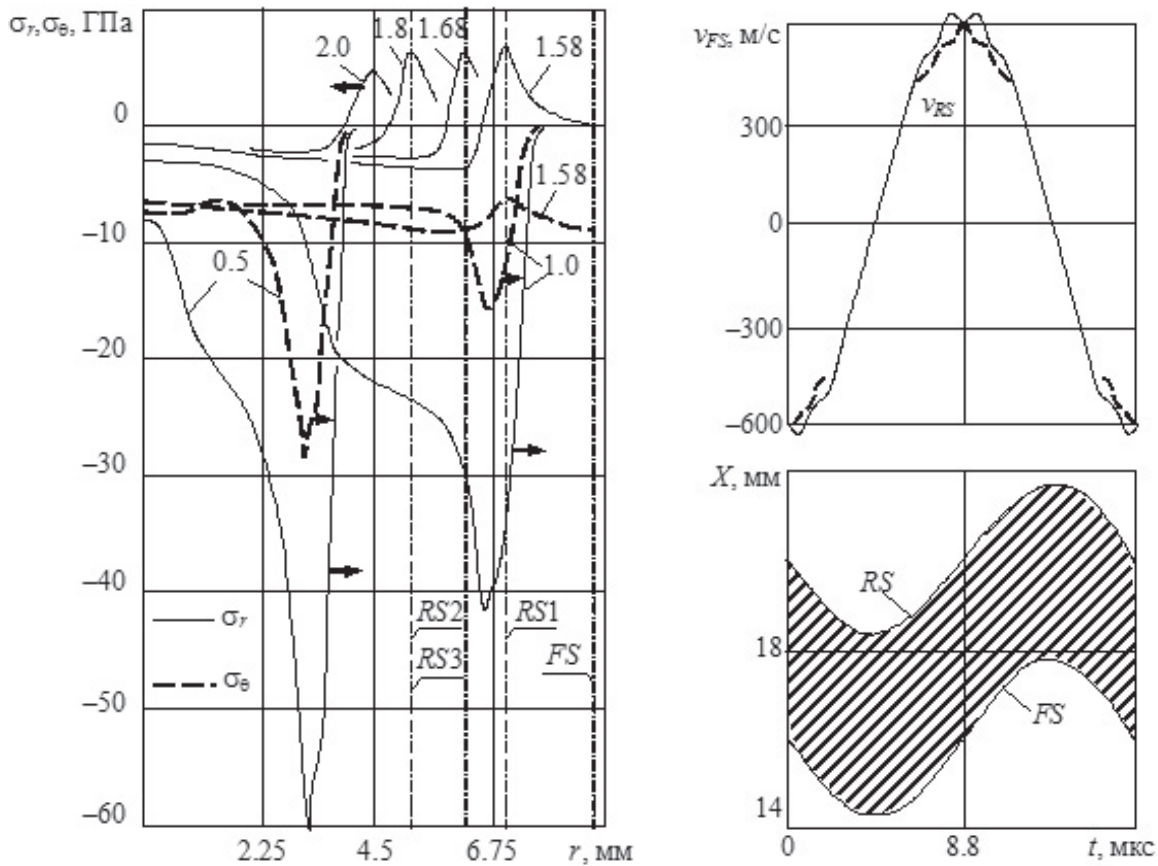


Рис. 5. Эпюры радиальных напряжений в различные моменты времени (в мкс) в упругой толстостенной оболочке при ее обжатии набегающей детонационной волной (слева) и профили скоростей поверхностей откольного упругого кольца (справа, верхний рисунок) и лагранжевы координаты его сечения (справа, нижний рисунок)

ся в результате воздействия детонационной волны на стальную толстостенную оболочку (см. рис. 2), составила величину $h_R = 3$ мм, что соответствует значению, установленному экспериментально [13] при тех же указанных выше параметрах задачи. Данный факт свидетельствует о правомерности модельных представлений, использованных в работе.

Автор выражает признательность Н.Х. Ахмадееву за ценные замечания при постановке задачи и Р.Х. Болотновой за плодотворное обсуждение представленных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахмадеев Н.Х. Динамическое разрушение твердых тел в волнах напряжений. Уфа: БФАН СССР, 1988. 168 с.
2. Болотнова Р.Х. Ударные волны в слоистых средах. Разрушение, структурные и химические превращения. Уфа: РИЦ БашГУ, 2008. 176 с.
3. Сахаров А.Д. Взрывамагнитные генераторы // Успехи физических наук. 1966. Т. 88, вып. 4. С. 725–734.
4. Гриневич Б.Е., Демидов В.А., Ивановский А.В., Селемир В.Д. Взрывамагнитные генераторы энергии и их применение в научных экспериментах // Успехи физических наук. 2011. Т. 181, № 4. С. 422–427.
5. Bancroft D., Peterson E.L., Minshall S. Polymorphism of iron at high pressure // Journal of Applied Physics. 1956. V. 27. P. 291–298.
6. Clendenen R., Drickamer H. The effect of pressure on the volume and lattice parameters of ruthenium and iron // Journal of the Physics and Chemistry of Solids. 1964. V. 25. P. 865–868.
7. Takahashi T., Bassett W. High-Pressure Polymorph of Iron // Science. 1964. V. 145, № 3631. P. 483–486.
8. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Ч. 1. М.: Наука, 1987. 464 с.
9. Erkman J. Smooth spall and the polymorphism of iron // Journal of Applied Physics. 1961. V. 32, № 5. P. 939–944.
10. Жарков В.Н., Калинин В.А. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. М.: Наука, 1968. 312 с.
11. Ахмадеев Н.Х., Нигматулин Р.И. Ударные волны и фазовые превращения в железе // ПМТФ. 1976. № 5. С. 128–135.
12. Kaufman L. Phase equilibriums and transformations under pressure // Solids under Pressure / Ed. W. Paul, D.M. Warschauer. McGraw-Hill Book Company. New-York, 1963. P. 304–362.
13. Иванов А.Г., Софронов В.Н., Тюнькин Е.С. Особенности осесимметричного схождения откольных слоев в стальных цилиндрических оболочках // ПМТФ. 1984. № 3. С. 138–144.
14. Ахмадеев Н.Х., Нигматулин Р.И. Моделирование откольного разрушения при ударном деформировании. Анализ схемы мгновенного откола // ПМТФ. 1981. № 3. С. 120–128.
15. Ахмадеев Н.Х., Гайнатуллина Г.М. Развитие множественного откола в образцах, подвергнутых взрывному деформированию // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11, вып. 15. С. 897–901.

NUMERICAL MODELLING OF SPALL FRACTURES IN STEEL THICK-WALLED CYLINDRICAL SHELLS

© S.F. Urmancheev

Mavlyutov Institute of Mechanics, Ufa Scientific Centre, Russian Academy of Sciences,
Ufa, Russian Federation

Spall is one of the types of dynamic fracture in solid bodies whose fragmentation occurs in a narrowly localized tensile stress area formed, as a rule, during the reflection of shock waves from free surfaces. The complexity of describing the dynamic fracture and determining the criteria for its evolution needs detailed consideration

of many accompanying physical phenomena. A full-blown investigation into different types of dynamic fracture is possible on the basis of experimental research using adequate mathematical models.

This paper gives a closed set of equations to describe the distribution of shock waves in elastic-plastic materials. In this case, considering the fact that some materials such as steel can undergo phase transformations under high compression, the possibility of taking into account the kinetics of these transformations is also discussed. The equations of the state were written down in the Mie-Gruneisen form separating the expressions for pressure and internal energy into «cold» and «hot» components.

An analysis of the numerical simulation results for spall fracture of a thick-walled steel shell caused by external explosion effects has allowed us to find several important regularities. The fact that the formation of a clear-cut spall surface depends on phase transitions in iron should be mentioned among them. In full compliance with the experimental data, the fracture of the shell therewith takes place with the formation of a one-piece spall ring in a sufficiently wide range of changes in the thickness of the explosive charge. Compared to a flat sample, during the spall fracture of the thick-walled shell the velocity of its inner surface movement is considerably lower and the thickness of the spall layer is greater. Under the loading conditions in question, brittle materials that have no plastic properties are able to undergo multiple spalling.

Key words: spall fracture, multiple spalling, spall surface, shock wave, elastic-plastic medium, interphase heat exchange, phase transitions, yield stress, thick-wall cylindrical shell, equations of state, interaction potential.

ДИНАМИКА ДВИЖЕНИЯ ПУЗЫРЬКОВ ПРИ ОДНОПУЗЫРЬКОВОЙ И ПОЛИЦЕНТРОВОЙ СОНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ И РАСТВОРАХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

© Б.М. Гареев, А.М. Абдрахманов, Л.Р. Якшембетова, Г.Л. Шарипов

Получены фотографии движущихся пузырьков в режимах однопузырьковой и полицентровой (2–4 пузырька) сонолюминесценции в растворах H_2SO_4 и водных растворах соединений натрия, гадолиния и тербия. Фотографии получены при съемке в стробоскопическом режиме при освещении посторонним источником света и в свете собственной люминесценции пузырьков. Рассмотрены различные типы движения пузырьков, их влияние на проникновение металла в пузырьки и изменение спектра сонолюминесценции.

Ключевые слова: сонолюминесценция, растворы, кавитация, движущийся пузырек.

Изучение сонолюминесценции (СЛ) систем, содержащих один или небольшое число пузырьков, проясняет особенности процесса диссипации механической энергии колебаний и ее возвратной концентрации в виде фотонов при акустическом воздействии на жидкости. В данной области нами получены фотографии свечения, возникающего при сонолизе серной кислоты, водных растворов $NaCl$, $NaOH$, $TbCl_3$, $GdCl_3$ при концентрациях 2–4 моль/л. При изменениях частоты ультразвука и состава раствора реализуются разные режимы свечения. При однопузырьковой СЛ в режиме движения пузырька (ОПСЛ-РД) наблюдается траектория хаотически движущегося

пузырька, левитирующего в центре сферической колбы – резонатора. В водных растворах соединений металлов при ОПСЛ-РД возможно свечение атомов (Na) и ионов (Tb^{3+} , Gd^{3+}) металлов [1–2] (рис. 1).

В режиме полицентровой сонолюминесценции (ПЦСЛ) светятся несколько пузырьков, совершающих перемещения относительно центров стабилизации. Перемещения размывают изображения пузырьков при съемке в свете собственной люминесценции с экспозицией в десятки секунд. Недостаток освещенности при уменьшении экспозиции не позволяет получить фотографии траекторий движения пузырьков. Из-за этого прямая

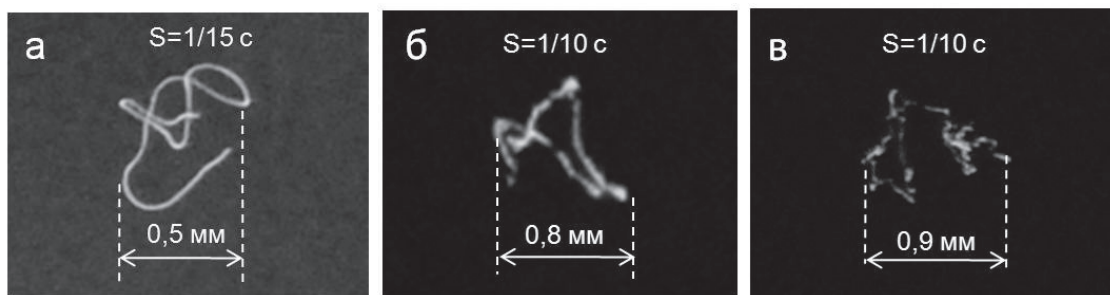


Рис. 1. ОПСЛ-РД в растворах: а – H_2SO_4 , 60%, $f=25,6$ кГц, $T=10$ °С; б – $NaCl$ $C=4$ моль/л, $f=29,3$ кГц, $T=-10$ °С; в – $TbCl_3$ $C=2$ моль/л, $f=28,1$ кГц, $T=-5$ °С

ГАРЕЕВ Булат Махматович, Институт нефтехимии и катализа РАН, e-mail: gareev-bulat@yandex.ru

АБДРАХМАНОВ Айрат Маратович – к.ф.-м.н., Институт нефтехимии и катализа РАН,

e-mail: abdr-73@yandex.ru

ЯКШЕМБЕТОВА Луиза Рузилевна, Институт нефтехимии и катализа РАН, e-mail: 07-luiza@mail.ru

ШАРИПОВ Глюс Лябибович – д.х.н., Институт нефтехимии и катализа РАН, e-mail: glus@anrb.ru

идентификация отдельных пузырьков представляет проблему, т.к. полученные изображения можно интерпретировать и как фотографии кластеров, содержащих несколько мелких пузырьков.

Для получения ОПСЛ-РД и ПЦСЛ применяли оборудование, описанное ранее [3]. Использовали сферические колбы из стекла диаметром от 55 до 65 мм. Стоячая ультразвуковая волна в растворе возбуждалась кольцевыми пьезокерамическими преобразователями, оппозитно приклеенными к стенкам колбы эпоксидным клеем. Для приготовления растворов использовалась бидистиллированная вода, NaCl, NaOH, GdCl₃, TbCl₃ марки «хч». Фотографии получены цифровым фотоаппаратом Nikon D3000.

Из-за наличия движений пузырьки при ПЦСЛ воспринимаются как «дрожащие» пятнышки круговой или каплевидной формы (рис. 2, а). Размеры этих пятнышек – областей пространства, охватываемых пузырьками при движениях, – определены наблюдениями через микроскопическую окулярную трубку и составляют от 0,5 до 1,5–2 мм.

Характерной особенностью пузырьков при ПЦСЛ является также их возможная разная окраска, обусловленная высвечиванием неодинаковых эмиттеров. На рис. 2, а видны 4 пузырька красного цвета, обусловленного излучением атома Na (589 нм). При другой частоте ультразвука возникает 4 пузырька, синяя окраска которых обусловлена только континуумом растворителя [3]. Наблюдение или отсутствие линии натрия служит свидетельством того, что нелетучее соединение ме-

талла в одном случае проникает в пузырек, в другом – нет.

Полученные результаты указывают на возможность разных типов движения «синих» и «красных» пузырьков. По модели инжекции микрокапель [4], подтверждаемой данными по сравнению однопузырьковой и многопузырьковой СЛ нелетучих соединений металлов [3; 5–7], попадание иона металла в пузырек является следствием деформаций, возникающих при интенсивных перемещениях пузырьков. Деформации ведут к образованию микроструй, доставляющих мельчайшие капли раствора в горячий объем пузырька. В результате возникает окрашивание светящегося пузырька в цвет, обусловленный люминесценцией металла. Если движения не приводят к сильным деформациям, пузырек остается «синим». Это возможно при движении без резких изменений направления перемещения [1–3; 8].

В некоторых экспериментах по ПЦСЛ области движения пузырьков трудно описать как центры свечения, потому что вместо круговой формы размытых пятнышек света наблюдаются протяженные области свечения в виде выраженных дуг окружностей (рис. 2, б). Ширина дуг около 0,7 мм, что близко к размеру областей – пятнышек на рис. 2, а. Цвет каждой дуги в центральной части бело-голубой, а на концах дуг существует красноватое окрашивание, связанное с излучением линии натрия, хорошо заметной в спектре свечения. Из-за большого продольного размера дуг можно предположить, что они содержат по несколько пузырьков. Таким образом, сделать

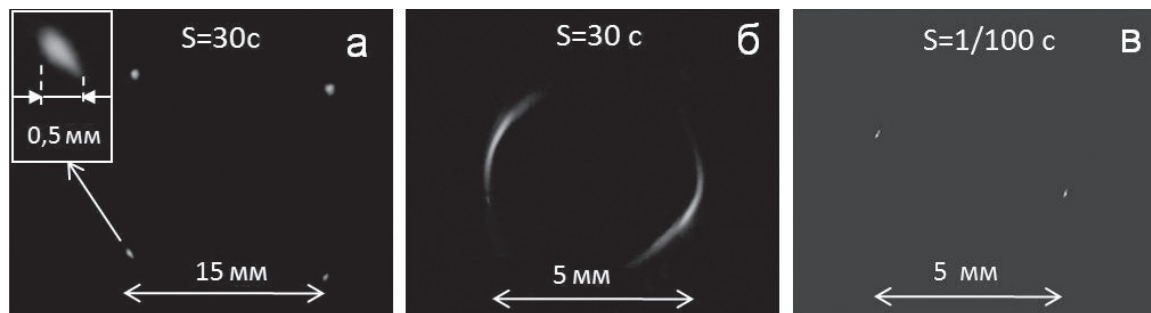


Рис. 2. Фотография картины ПЦСЛ в растворе NaOH: а – $C = 3$ моль/л, $f = 69,8$ кГц, $T = 10$ °С, $S = 30$ с, (вид снизу); б – светящиеся дуги (вид сбоку) в растворе NaCl $C = 3$ моль/л, $f = 130$ кГц, $T = 17$ °С, $S = 30$ с; в – фотография дуг в отраженном свете при $S = 1/100$ с

выводы о детальном характере перемещений пузырьков в процессе ПЦСЛ из анализа фотографий, полученных в свете собственной люминесценции пузырьков, весьма затруднительно. В связи с этим были поставлены эксперименты с использованием внешней подсветки, что позволило осуществить съемку пузырьков с меньшей экспозицией. На рис. 2, в показан результат съемки с внешней подсветкой для эксперимента, в котором в свете собственной люминесценции наблюдаются дуги на рис. 2, б. Вместо дуг получены изображения двух пузырьков, по одному на месте каждой дуги. Никаких других изображений, свидетельствующих о наличии кластеров пузырьков, не наблюдается. Поэтому вероятно, что зарегистрированные дуги – это размытые следы движения всего лишь двух пузырьков по сложной траектории внутри областей их движения. Области на концах дуг представляют собой участки наиболее радикального изменения направления движения пузырьков. Здесь они испытывают наибольшие ускорения и, соответственно, деформации. Эти деформации способствуют проникновению микрокапель раствора внутрь пузырьков и вызывают люминесценцию металла.

Кроме экспериментов с фотосъемкой в отраженном свете при малой экспозиции была проведена фотосъемка одного из пузырьков на рис. 1, а (наблюдаемого в собственном свете как пятнышко ~ 1 мм), освещаемого стробоскопическими вспышками света длительностью 2 мс, с периодом 20 мс. Были сделаны фотоснимки с экспозицией от 40 до 100 мс, т.е. за время экспозиции происходило от двух до пяти вспышек света, освещающих пузырек (рис. 3).

Эти фотографии демонстрируют последовательное появление 2, 3, 4, 5 изображений пузырьков в отраженном свете при увеличении экспозиции. Заметна смена вектора направлений перемещения пузырька. Скорость движения пузырька, оцененная по полученным данным, составила около 15–20 мм/с. Полученные результаты подтверждают, что центры свечения при ПЦСЛ являются отдельными пузырьками.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 13-03-92202-Монг-а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шарипов Г.Л., Абдрахманов А.М., Гареев Б.М. Люминесценция атома Na в водном растворе при сонолизе в режиме одиночного движущегося пузырька // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. С. 40–45.
2. Шарипов Г.Л., Абдрахманов А.М., Гареев Б.М. Люминесценция ионов Tb^{3+} и Gd^{3+} при сонолизе в режиме движущегося одиночного пузырька в водных растворах $TbCl_3$ и $GdCl_3$ // ЖТФ. 2013. Т. 83. С. 107–110.
3. Шарипов Г.Л., Гареев Б.М., Абдрахманов А.М. Многокластерная и полицентровая сонолюминесценция в водных растворах // Электронный журнал «Исследовано в России». 2011. 005. С. 27. URL: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2011/005.pdf>.
4. Matula T.J., Roy R.A., Mourad P.D., McNamara III W.B., Suslick K.S. Comparison of Multibubble and Single-Bubble Sonoluminescence Spectra // Phys Rev. Lett. 1995. 75. P. 2602–2605.
5. Шарипов Г.Л., Абдрахманов А.М., Гареев Б.М. Однопузырьковая сонолюминесценция водных растворов хлоридов лантанидов и модели сонохимии нелетучих солей металлов // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 91. С. 634–638.

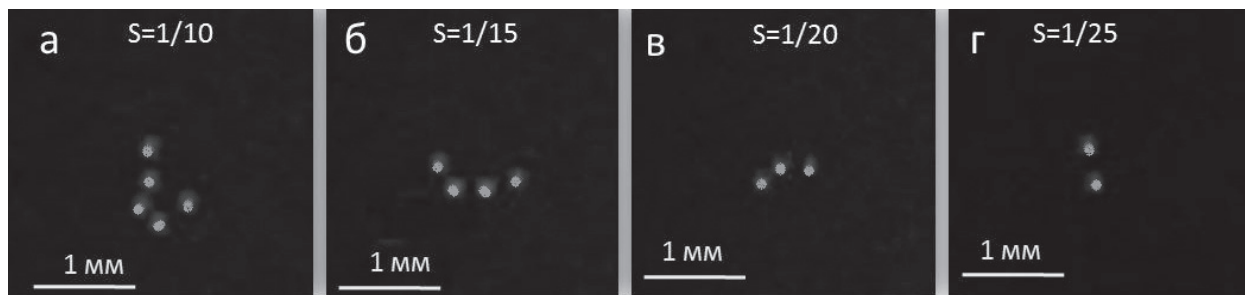


Рис. 3. Стробоскопическая съемка в отраженном свете одного пузырька для раствора NaOH 4 моль/л при $f = 68$ кГц, $T = 10\text{--}12$ °С: а – $S = 1/10$ с; б – $1/15$ с; в – $1/20$ с, г – $1/25$ с

6. Xu H., Eddingsaas N.C., Suslick, K.S. Spatial Separation of Cavitating Bubble Populations: The Nanodroplet Injection Model // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 6060–6061.

7. Шарипов Г.Л., Абдрахманов А.М, Загретдинова Л.Р. Разделение светящихся кавитационных пузырьков на окрашенные популяции при сонолизе вод-

ных растворов солей натрия и тербия // Исследовано в России: Электронный журнал. 2010. С. 1012. URL: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2010/086.pdf>.

8. Flaningann D.J., Suslick K.S. Emission from Electronically Excited Metal Atoms During Single-Bubble Sonoluminescence // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 134301.



DYNAMICS OF THE BUBBLE MOTION AT SINGLE-BUBBLE AND POLYCENTRIC SONOLUMINESCENCES IN SULFURIC ACID AND SOLUTIONS OF METAL COMPOUNDS

© **B.M. Gareev, A.M. Abdrakhmanov, L.R. Yakshembetova, G.L Sharipov**

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences, Ufa, Russian Federation

Photo images of moving bubbles have been obtained in the regimes of single-bubble and polycentric (2–4 bubbles) sonoluminescences in H₂SO₄ and aqueous solutions of sodium, gadolinium, and terbium compounds. The images have been made in the stroboscopic regime with either external light source or bubble own sonoluminescence. Different types of bubble motion have been considered, as well as their influence on the penetration of metal into the bubbles and changes in sonoluminescence spectra.

Key words: sonoluminescence, solution, cavitation, moving bubble.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ 1,9-БЕНЗ-10-АНТРОНА

© Е.Е. Цеплин, С.Н. Цеплина, О.Г. Хвостенко

Исследована фотолюминесценция 1,9-бенз-10-антрона в растворе циклогексана и метанола. Показано, что отсутствие люминесценции 1,9-бенз-10-антрона в растворе циклогексана обусловлено правилами запрета. В растворе метанола происходит образование водородной связи между молекулами 1,9-бенз-10-антрона и метанола, при этом низшим по энергии возбужденным состоянием в 1,9-бенз-10-антроне становится $\pi\pi^*$, а не $n\pi^*$ состояние, излучательный электронный переход из которого разрешен, что и объясняет флуоресценцию 1,9-бенз-10-антрона в этом растворе.

Ключевые слова: 1,9-бенз-10-антрон, влияние растворителя, спектр люминесценции.

Введение. Люминесценция замещенных 1,9-бенз-10-антрона (BzA) в настоящее время активно исследуется [1–2], поскольку эти вещества применяются в качестве флуоресцирующих зондов при интеркаляции ДНК [3], которая используется, в частности, при химиотерапии как средство, ингибирующее репликацию ДНК в быстрорастущих раковых клетках. При этом сам BzA в большинстве растворителей не флуоресцирует, за исключением метанола и уксусной кислоты [4–5]. В работе [5] было сделано предположение, что BzA флуоресцирует только в тех растворителях, в которых образуются межмолекулярные водородные связи между молекулами BzA и растворителя. Причиной этого явления может быть изменение типа низшего возбужденного электронного состояния с $n\pi^*$ на $\pi\pi^*$, вследствие изменения энергий этих состояний при образовании водородных связей в полярных растворителях, как это было установлено для пирен-3-альдегида [6–7]. Целью настоящей работы является выяснение причины люминесценции BzA в растворе метанола и ее отсутствие в неполярном растворителе (циклогексане). Для достижения цели

работы был применен «орбитальный подход», ранее уже используемый для объяснения специфических эффектов растворителя [8–9].

Экспериментальная часть. Спектр поглощения 1,9-бенз-10-антрона (Fluka, $\geq 98,0\%$) записан в растворе метанола (Fluka, Hydranal $\geq 99,99\%$) на спектрофотометре Shimadzu UV-2401 со скоростью сканирования 210 нм/мин и спектральной шириной щели 1 нм. Спектры люминесценции и возбуждения BzA записаны в растворе циклогексана (Panreac, $\geq 99,9\%$) и метанола на спектрофлуорофотометре Shimadzu RF-5301 PC при температуре 298 К. Спектральная ширина щели со стороны возбуждения и регистрации составляла 5 нм. Расчеты электронных спектров молекулы и ее комплекса с молекулой метанола были выполнены методом TDDFT на основе функционала B3LYP и базисного набора 6-311+G(d, p) после предварительной оптимизации геометрии по полной энергии.

Обсуждение и результаты. Спектры поглощения (I), люминесценции (II) и возбуждения (III) BzA в растворе метанола показаны

ЦЕПЛИН Евгений Евгеньевич – к.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН,
e-mail: tzeplin@mail.ru

ЦЕПЛИНА Светлана Николаевна, Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН,
e-mail: SN_Tseplina@mail.ru

ХВОСТЕНКО Ольга Григорьевна – д.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН,
e-mail: khv@mail.ru

на рисунке. Также было получено, что в растворе циклогексана VzA не люминесцирует. Как видно из рисунка, спектр возбуждения (III) VzA воспроизводит его спектр поглощения (I), что свидетельствует о том, что наблюдаемая люминесценция принадлежит VzA. При этом максимум первой полосы в спектре возбуждения VzA смещен в сторону меньших энергий по сравнению с его спектром поглощения, это связано с тем, что он соответствует колебательному уровню, с которого происходит люминесценция.

В молекуле VzA $n \rightarrow \pi^*$ электронный переход в первое возбужденное состояние $S_1(A'')$ является запрещенным (табл.). Соответственно, запрещен и обратный излучательный переход $n \leftarrow \pi^*$ из состояния $S_1(A'')$

в основное состояние, т.е. флуоресценция в VzA запрещена правилами отбора, вследствие чего она и не наблюдается во многих неполярных растворителях. В растворе метанола образуется водородный комплекс между молекулой VzA и молекулой метанола. В результате образования этого комплекса происходит стабилизация нижней вакантной молекулярной орбитали (ВМО) $\pi_{(C=O)}^*(a'')$ и занятой молекулярной орбитали (ЗМО) неподеленной пары атома кислорода $n_O(a')$, при этом последняя стабилизируется сильнее. В результате этого происходит увеличение энергетической щели между орбиталями n_O и $\pi_{(C=O)}^*(a'')$ на 0,17 эВ, что приводит к увеличению энергии $n \rightarrow \pi^*$ электронного перехода в водородном комплексе на 0,14 эВ (см. табл.). Вместе

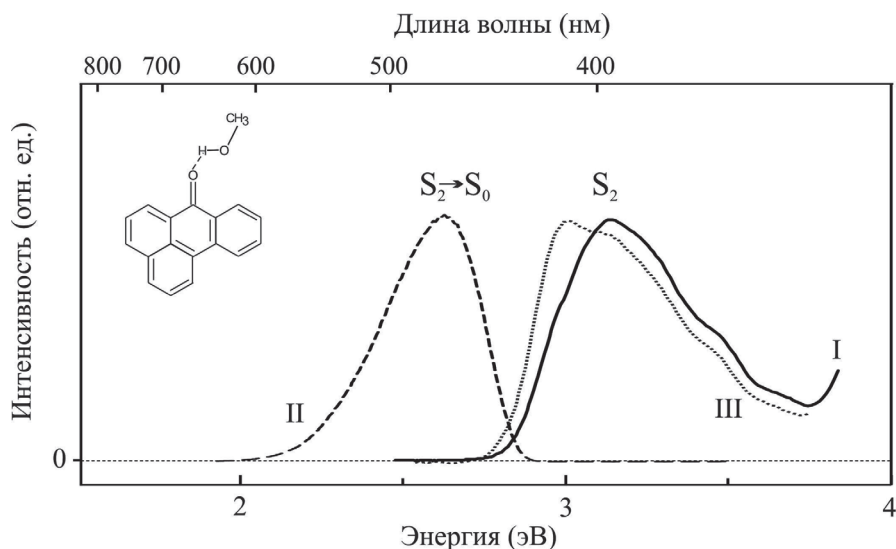


Рис. Спектры поглощения (сплошная линия I), люминесценции (штриховой пунктир II) при энергии возбуждения 3,54 эВ и возбуждения флуоресценции (точечный пунктир III) при энергии испускания 2,43 эВ в растворе метанола

Т а б л и ц а

Отнесение полос поглощения 1,9-бенз-10-антрона в растворах *n*-гексана и метанола на основании расчета TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p)

ЗМО-ВМО	Молекула		Комплекс		<i>n</i> -гексан		Метанол	
	$E^{рас}$	f	$E^{рас}$	f	$E^{экс}$	ϵ	$E^{экс}$	ϵ
$n_O(a') > \pi_{(C=O)}^*(a'')$	3,13	0	3,27	0,0002	—	—	—	—
$\pi_8(a'') > \pi_{(C=O)}^*(a'')$	3,17	0,1814	3,08	0,1801	3,30	1150	3,14	1045
$n_O(Me) > \pi_{(C=O)3}^*(a'')$	—	—	3,78	0,0132	—	—	—	—

Примечания. ЗМО-ВМО – тип МО; $E^{рас}$ и $E^{экс}$ – расчетные и экспериментальные вертикальные энергии переходов (эВ); f – сила осциллятора; ϵ – молярный показатель поглощения ($м^2/моль$).

с тем энергетическая щель между ЗМО π_8 (a'') и ВМО $\pi_{(C=O)}^*$ (a''), соответствующими электронному переходу в молекуле ВЗА во второе электронное состояние, в водородном комплексе уменьшается на 0,08 эВ, что приводит к уменьшению энергии $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода в комплексе на 0,09 эВ. В результате противоположного смещения переходов $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$, низшим по энергии возбужденным состоянием ВЗА в растворе метанола становится $\pi\pi^*$ состояние, электронный переход в которое разрешен с большой вероятностью (сила осциллятора 0,18), и, следовательно, излучательный переход из этого $\pi\pi^*$ состояния также разрешен правилами отбора, что и объясняет флуоресценцию ВЗА в растворе метанола.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kapusta P., Machalicky O., Nepras M., Matthew B.Z., Fidler V. Photophysics of 3-Substituted Benzantrones: Substituent and Solvent Control of Intersystem Crossing // *J. Phys. Chem. A*. 2003. V. 107. P. 9740–9746.

2. Kirilova E., Kalnina I., Kirilov G.K., Meirovics I. Spectroscopic Study of Benzanthrone 3-N-Derivatives as New Hydrophobic Fluorescent Probes for Biomolecules // *J. Fluoresc.* 2008. V. 18. P. 645–648.

3. Yang X., Liu W.H., Jin W.J., Shen G.L., Yu R.Q. DNA binding studies of a solvatochromic fluorescence probe 3-methoxybenzanthrone // *Spectrochim. Acta A*. 1999. V. 55, № 13. P. 2719–2727.

4. Bently P., McKellar J.F., Phillips G.O. The Photochemistry of Benz[de]anthracen-7-ones. Part I. Electronic Absorption and Emission Spectroscopy // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*. 1974. V. 5. P. 523–526.

5. Levchenko N.F., Podgornaya L.M. Fluorescence of Benzanthrone, Bromobenzanthrone, and Methoxybenzanthrone // *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii* 1968. V. 8, № 1. P. 164–165.

6. Bredereck K., Forster Th., Oesterlin H.G. Luminescence of Organic and Inorganic Materials. New York: John Wiley and Sons, 1962. 161 p.

7. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. 510 с.

8. Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н., Хвостенко О.Г. К вопросу о механизмах специфических эффектов полярного растворителя в спектрах оптического поглощения // *Оптика и спектроскопия*. 2011. Т. 110, № 6. С. 956–962.

9. Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н., Хвостенко О.Г. Специфические эффекты полярного растворителя в спектрах оптического поглощения 5,12-тетраценхинона // *Оптика и спектроскопия*. 2012. Т. 113, № 4. С. 454–459.



SOLVENT EFFECTS ON BENZANTHRONE PHOTOLUMINESCENCE

© Е.Е. Tseplin, S.N. Tseplina, O.G. Khvostenko

Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Scientific Centre, RAS, Ufa, Russian Federation

Emission and excitation spectra of benzanthrone in methanol and cyclohexane solvents are measured. It is shown that the absence of benzanthrone luminescence in cyclohexane solution is dependent on the selection rules. We have found that the lowest excited state of benzanthrone in methanol solution is the $\pi\pi^*$ state caused by the hydrogen bond formation between methanol and benzanthrone molecules. Radiation from the $\pi\pi^*$ electronic state is allowed by the selection rules, and this explains the fluorescence of benzanthrone in methanol solution.

Key words: benzanthrone, solvent effects, emission spectra.

УДК 539.194+535.37

ТЕРМОФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ХИНОНОВ

© С.Н. Цеплина, Е.Е. Цеплин, О.Г. Хвостенко

Исследованы спектры люминесценции и возбуждения 1,4-нафтахинона, филлохинона, 9,10-антрахинона, 9,10-фенантрахинона и 5,12-тетраценхинона. Обнаружено, что для этих хинонов регистрируются два типа спектра возбуждения, один из которых соответствует флуоресценции, а другой – фосфоресценции. Различие спектров возбуждения флуоресценции и фосфоресценции позволило определить в спектрах люминесценции этих соединений области энергий флуоресценции и фосфоресценции. Обнаруженная в 1,4-нафтахиноне и 9,10-антрахиноне флуоресценция является замедленной термофлуоресценцией типа эозина. Для филлохинона, 9,10-фенантрахинона и 5,12-тетраценхинона термофлуоресценция обнаружена впервые.

Ключевые слова: термофлуоресценция, хиноны, спектры возбуждения.

Введение. Известно, что хиноны обладают рядом уникальных свойств, обуславливающих их широкое распространение в живой природе, а также их активное использование в промышленности [1] – в качестве красителей, пигментов, люминофоров, адсорбентов для светочувствительных элементов, катализаторов и ингибиторов химических и фотохимических реакций, лекарственных и биологически активных веществ и др. Вместе с тем многие механизмы действия хинонов и их свойства остаются не до конца понятыми и требуют дальнейшего исследования. Среди необычных физико-химических свойств хинонов можно выделить замедленную термофлуоресценцию типа эозина, которая сначала была обнаружена в 9,10-антрахиноне [2], а затем в 1,4-нафтахиноне [3–4] и *пара*-бензохиноне [5]. Как нами было показано ранее, флуоресценцию и фосфоресценцию в спектре люминесценции можно выявить по отличию их спектров возбуждения [6–7]. Целью настоящей работы было применить этот метод «различия спектров возбуждения» для исследования термофлуоресценции и фосфоресценции 1,4-нафта-

хинона, филлохинона, 9,10-антрахинона, 9,10-фенантрахинона и 5,12-тетраценхинона.

Экспериментальная часть. Спектры люминесценции и возбуждения хинонов, исследуемых в настоящей работе, записаны в растворе циклогексана (Panreac, $\geq 99,9\%$) и метанола (Fluka, Hydranal $\geq 99,99\%$) на спектрофлуорофотометре Shimadzu RF-5301 PC при температуре 298 К. Спектральная ширина щели со стороны возбуждения и регистрации составляла 5 нм.

Обсуждение и результаты. Спектры люминесценции исследуемых хинонов показаны на рисунке сплошной линией. После получения спектров люминесценции далее для всей области энергий люминесценции записывались кривые возбуждения с шагом 10 нм. Полученные таким образом кривые возбуждения для каждого из хинонов разделились на два вида. По одной кривой из этих двух видов для каждого хинона также приведены на рисунке (кривые обозначены 1 и 2). Каждому виду кривых возбуждения соответствует

ЦЕПЛИНА Светлана Николаевна, Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН,
e-mail: SN_Tseplina@mail.ru

ЦЕПЛИН Евгений Евгеньевич – к.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН,
e-mail: tzeplin@mail.ru

ХВОСТЕНКО Ольга Григорьевна – д.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН,
e-mail: khv@mail.ru

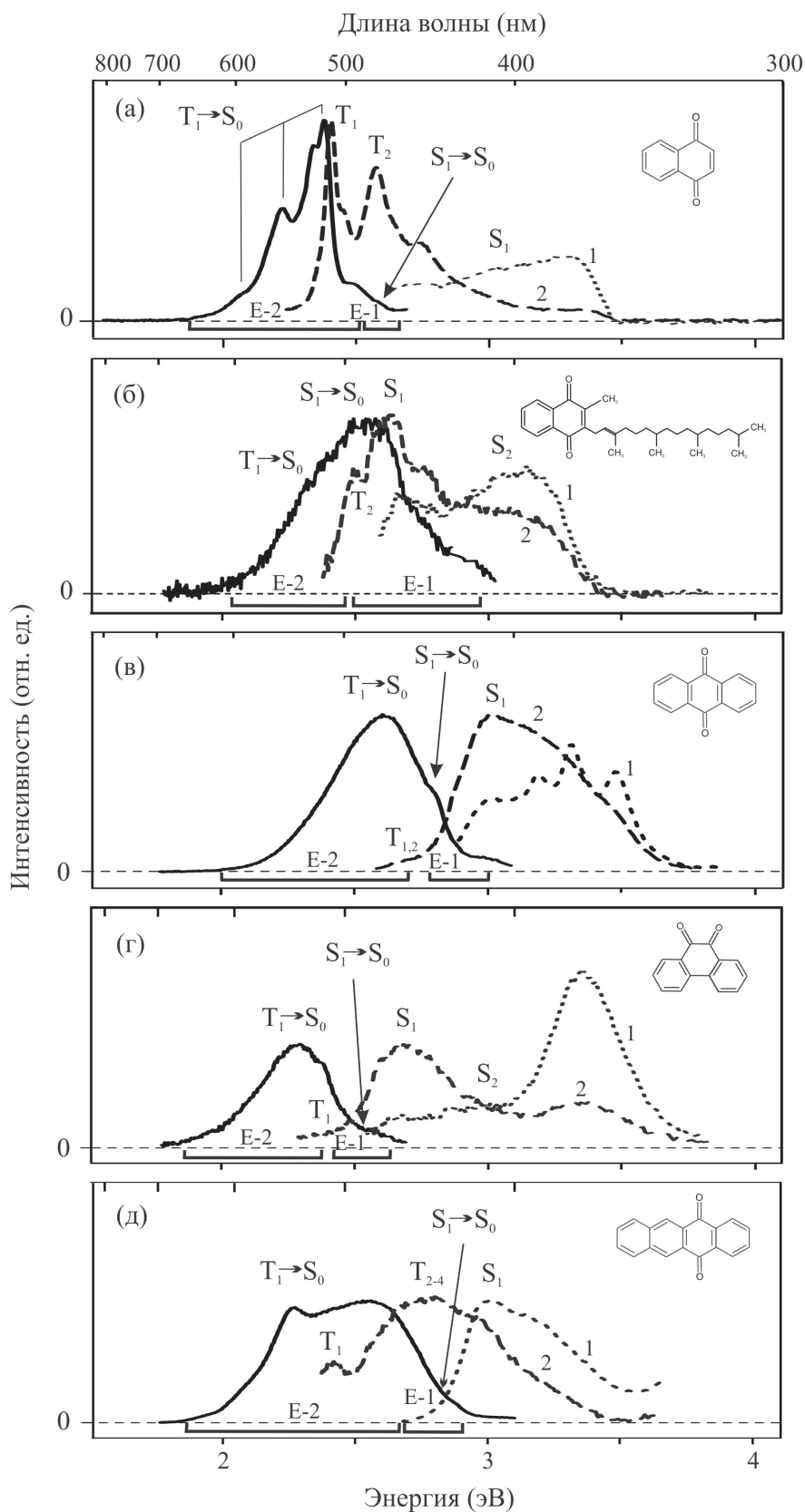


Рис. Спектры люминесценции (сплошная линия), возбуждения флуоресценции (точечный пункт 1) и возбуждения фосфоресценции (штриховой пункт 2) в растворе циклогексана: а – 1,4-нафтохинона, б – филохинона; в растворе метанола: в – 9,10-антрахинона, г – 9,10-фенантрахинона, д – 5,12-тетраценхинона. Е-1 – область энергий флуоресценции, Е-2 – область энергий фосфоресценции

Сопоставление энергетических областей флуоресценции и фосфоресценции, определенных в настоящей работе, с литературными данными

Соединение	Энергия флуоресценции (эВ)		Энергия фосфоресценции (эВ)	
	настоящая работа	литературные данные	настоящая работа	литературные данные
1,4-нафтохинон	2,53–2,64 (ц)	2,54–2,71 (гф) [3] 2,53–2,75 (тх) [4]	1,90–2,48 (ц)	2,04–2,54 (гф) [3] 1,97–2,48 (тх) [4]
9,10-антрахинон	2,8–3,0 (м)	2,88–3,02 (тх) [2,5]	2,0–2,7 (м)	2,00–2,76 (тх) [2,5]
филлохинон	2,48–3,00 (ц)	–	2,00–2,43 (ц)	1,9–2,4 (г, э) [9]
9,10-фенантрахинон	2,38–2,58 (м)	–	1,80–2,34 (м)	2,0–2,3 (э) [10]
5,12-тетраценхинон	2,58–2,9 (м)	–	1,8–2,5 (м)	1,9–2,48 (тх) [5]

Примечание: (ц) – циклогексан, (гф) – газовая фаза, (тх) – тетрахлорметан, (м) – метанол, (г) – гексан, (э) – этанол.

своя область люминесценции: кривым вида 1 соответствует область люминесценции, обозначенная на рисунке Е-1, а кривым вида 2 – область Е-2. Кривые возбуждения 1 (показанные на рисунке точечным пунктиром) соответствуют флуоресценции, поскольку они воспроизводят синглетные полосы поглощения [5–8], а соответствующая им область люминесценции Е-1 расположена при энергиях, близких к энергии адиабатического перехода в первое синглетное состояние, т.е. является флуоресценцией. Кривые возбуждения 2 (показанные на рисунке штриховым пунктиром), соответствуют фосфоресценции, поскольку на них присутствуют полосы, соответствующие триплетным полосам в спектре поглощения [5–8], что говорит о том, что данная люминесценция происходит при прямом возбуждении триплетных состояний, следовательно, является фосфоресценцией. Определенные таким образом области энергий флуоресценции и фосфоресценции приведены в табл. Как видно из табл., установленные в настоящей работе области энергий флуоресценции и фосфоресценции согласуются с литературными данными.

Поскольку флуоресценция в исследуемых хинонах при низких температурах не наблюдается [2; 4–5; 9–10], то обнаруженная нами флуоресценция при температуре 298 К является термофлуоресценцией. Как показано в работах [2–5], наблюдаемая в 1,4-нафтахино-

не и 9,10-антрахиноне флуоресценция является замедленной термофлуоресценцией типа эозина. Для филлохинона, 9,10-фенантрахинона и 5,12-тетраценхинона термофлуоресценция обнаружена нами впервые и по аналогии с термофлуоресценцией в 1,4-нафтахиноне и 9,10-антрахиноне можно предположить, что она также является термофлуоресценцией типа эозина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Файн В.Я. 9,10-антрахиноны и их применение. М.: Центр фотохим. РАН, 1999. 92 с.
2. Carlson S.A., Hercules D.M. Delayed thermal fluorescence of anthraquinone in solutions // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93, № 22. P. 5611–5616.
3. Itoh T., Baba H. Emission Spectra of 1,4-naphthoquinone and Its 2-Methyl Derivative in the Vapor Phase // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1979. V. 52, № 11. P. 3213–3216.
4. Itoh T. Electronic states and spectra of 1,4-naphthoquinone: Evidence for the dual phosphorescence from $T_1^3(n, p^*)$ and $T_2^3(n, p^*)$ states // J. Chem. Phys. 1987. V. 87, № 8. P. 4361–4367.
5. Itoh T. Low-Lying Electronic States, Spectroscopy, and Photophysics of Linear Para Acenequinones // Chem. Rev. 1995. V. 95, № 7. P. 2351–2368.
6. Цеплина С.Н., Цеплин Е.Е., Хвостенко О.Г. Электронно-возбужденные состояния и интеркомбинаторная конверсия в филлохиноне // Бултеровские сообщения. 2013. Т. 35, № 8. С. 1–8.

7. Цеплина С.Н., Цеплин Е.Е., Хвостенко О.Г. Выявление интеркомбинационной конверсии в спектрах возбуждения. 1,4-нафтохинон // Структура и динамика молекулярных систем: сб. статей. Вып. XVII, Ч. 2. Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2010. С. 211–214.

8. Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н., Хвостенко О.Г. Специфические эффекты полярного растворителя в спектрах оптического поглощения 5,12-тетраценхи-

нона // Оптика и спектроскопия. 2012. Т. 113, № 4. С. 454–459.

9. Aaron J.J., Winefordner J.D. Phosphorescence study of excited triplet state properties of some K vitamins and their analytical usefulness // Anal. Chem. 1972. V. 44, № 13. P. 2122–2127.

10. Kuboyama A., Yabe S. Phosphorescence Bands of Quinones and α -Diketones // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1967. V. 40, № 11. P. 2475–2479.



THERMALLY ACTIVATED FLUORESCENCE FROM QUINONE MOLECULES

© S.N. Tseplina, E.E. Tseplin, O.G. Khvostenko

Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Scientific Centre, Russian Academy of Sciences,
Ufa, Russian Federation

Emission and excitation spectra of 1,4-naphthoquinone, phylloquinone, 9,10-anthraquinone, 9,10-phenanthrenequinone and 5,12-tetracenequinone are measured. It has been revealed that two different excitation spectra are registered in these quinones, depending on the registration length wave. One of the spectra is related to fluorescence and the other corresponds to phosphorescence, in accordance with the assignment of the luminescence spectrum bands. 1,4-naphthoquinone and 9,10-anthraquinone exhibit E-type delayed fluorescence. Thermally activated fluorescence from phylloquinone, 9,10-phenanthrenequinone and 5,12-tetracenequinone are detected for the first time.

Key words: thermally activated fluorescence, quinones, excitation spectra.

УДК 532.783

КЛАССИФИКАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ В СИСТЕМЕ ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИИ ЗАКРУЧЕННЫХ НЕМАТИКОВ

© В.А. Делев О.А. Скалдин, Ю.А. Лебедев, Э.С. Батыршин

Исследуются особенности структурных дефектов в периодических структурах роллов, возникающих в системе электроконвекции закрученных на $\pi/2$ нематических жидких кристаллов (НЖК). Доменные структуры закрученных нематиков характеризуются наличием геликоидальных потоков с противоположными направлениями аксиальных компонент скорости в соседних роллах. Это приводит к тому, что исходная структура таких роллов является неустойчивой уже в пороге U_c ее возникновения. Вследствие этого в системе вблизи порога U_c образуются стационарные дефекты, которые при $U > U_c$ начинают осциллировать. Обнаружено, что в отличие от планарно ориентированных нематиков, в ролловых структурах которых наблюдаются дефекты с топологическим индексом $S = \pm 1$, в закрученных НЖК наряду с последними образуются дефекты с $S = 0$. Проведена систематическая классификация обнаруженных типов структурных дефектов.

Ключевые слова: электроконвекция, закрученные НЖК, ролловая структура, дефекты, дислокации.

Известно, что переход к пространственно-временной турбулентности обычно сопровождается появлением различного рода дефектов [1]. Это характерно, в частности, как для изотропной (конвекция Рэлея-Бенара), так и для анизотропной жидкости (электроконвекция в НЖК) [2–5]. Именно взаимодействие таких дефектов отвечает за особые свойства того или иного состояния системы. В частности, рождение и аннигиляция дефектов в таких структурах является наиболее общим механизмом, осуществляющим отбор волновых векторов диссипативной структуры [1]. Поэтому для того чтобы понять сложную динамику структурно-фазовых переходов в системе, важно вначале установить свойства и поведение самих дефектов. В связи с этим целью данной работы является исследование свойств и классификация типов дефектов ролловой структуры, возникающей в закрученном на $\pi/2$ НЖК в переменном электрическом поле.

В качестве НЖК использовался 4-*n*-метоксибензильден-*n*-бутиланилин (МББА), который помещался в ЖК-ячейку между двумя стеклянными подложками с проводящим покрытием из SnO_2 , разделенными слюдяными прокладками толщиной $d = 20$ мкм. Подложки натирались в одном направлении для создания однородной планарной ориентации директора \mathbf{n} (единичный вектор, характеризующий преимущественное направление ориентации молекул в слое НЖК). Затем они поворачивались друг относительно друга на угол $\pi/2$ так, что возникала закрученная на $\pi/2$ конфигурация поля директора \mathbf{n} . К ЖК-слою прикладывалось переменное напряжение U с частотой $f = 30$ Гц. Пороговое напряжение возникновения ролловой структуры (или доменов Вильямса–Капустина) $U_c = 5.6$ В. Доменные структуры и их дефекты наблюдались в поляризационный микроскоп Axiolab (Zeiss, Germany), а их изображения регистрировались видеокамерой VX44 (PCO Inc., Germany) с раз-

ДЕЛЕВ Владимир Алексеевич – д.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, e-mail: delev@anrb.ru

СКАЛДИН Олег Алексеевич – д.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, e-mail: scala@anrb.ru

ЛЕБЕДЕВ Юрий Анатольевич – к.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, e-mail: lebedev@anrb.ru

БАТЫРШИН Эдуард Сафаргалеевич – к.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, e-mail: batyrshin@anrb.ru

решением 720×576 пикселей и оцифровывались внешней платой Pinnacle 700-USB (USA).

Элементарным дефектом, образующимся в ролловой структуре НЖК, является дополнительная (или недостающая) пара обрывающихся роллов – дислокация.

В отличие от планарно ориентированных НЖК в закрученных нематиках наряду с дислокациями с топологическим индексом $S=\pm 1$ (рис. 1, а) наблюдаются новые виды дефектов: дислокации с размытым (или диссоциированным) ядром с $S=\pm 1$ (рис. 1, б) и дефекты с топологическим индексом $S=0$ разных размеров (рис. 1, в, г). Последние существуют исключительно благодаря наличию аксиальной компоненты скорости течения НЖК v_a в роллах [6], направления которой показаны на рис. 1, а стрелками.

Таким образом, в закрученном на $\pi/2$ НЖК выше порога электроконвекции U_c в одномерной ролловой структуре наблюдаются дефекты как с сингулярными (дислокации) (рис. 1, а, б), так и с несингулярными ядрами (рис. 1, в, г). Сингулярность дефектов определяется лишней (или недостающей) парой роллов при взятии контурного интеграла вокруг дефекта:

$$\oint_C \text{grad} \Phi ds \neq 0,$$

где $\Phi = q_0 + \varphi$ – пространственная фаза изменения, например, вертикальной компоненты конвективной скорости в роллах, φ – некоторая фазовая константа, q_0 – волновой вектор периодической структуры роллов.

Если его величина отлична от нуля (равна 2π), это соответствует топологическому

индексу $S=\pm 1$. При обходе дефекта с несингулярным ядром контурный интеграл равен 0, т.к. количество роллов выше и ниже ядра одинаковое, что и соответствует топологическому индексу $S=0$. Несингулярный тип дефектов является следствием крупномасштабных пространственных флуктуаций ориентационной и гидродинамической мод системы («localized phase modulation» или бризер) [7].

Ядро стационарного дефекта (как сингулярного, как и несингулярного) представляет собой границу (или доменную стенку), сквозь которую нет гидродинамического потока. В этом случае непрерывность потока обеспечивается его замыканием в соседних роллах по одну сторону доменной стенки, так что направление потока вблизи ее границы меняется на противоположное (рис. 1, а). При этом роллы выше ядра дефекта смещены относительно роллов ниже ядра дефекта примерно на половину пространственного периода λ (см. рис. 1). Минимальный размер ядра несингулярного дефекта L равен размеру элементарной ячейки структуры роллов $L_{\min} = 2\lambda$, где λ – поперечный размер ролла.

Вблизи порога ($U \approx U_c$) экспериментально наблюдаются стационарные дефекты с несингулярными ядрами произвольного дискретного размера: 2λ , 4λ , 6λ и т.д. Элементарные дефекты с несингулярными ядрами могут образовываться по трем сценариям: (i) спонтанно; (ii) в результате взаимодействия двух дислокаций с индексами $+1$ и -1 ; (iii) в результате их отщепления от дислокаций с «размытым» ядром.

С увеличением приложенного напряжения U аксиальная компонента скорости по-

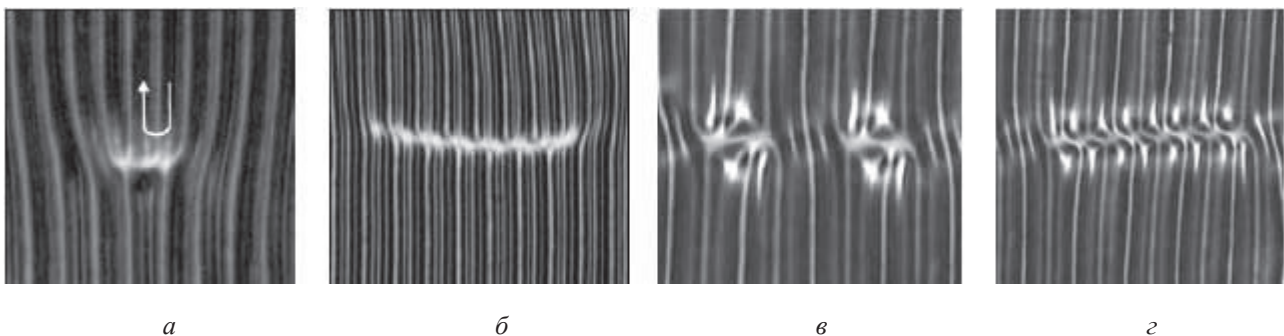


Рис. 1. Сингулярные дефекты с $S=-1$: элементарный дефект (а) и дислокация с размытым ядром (б). Несингулярные дефекты с $S=0$ размером $L=1d$ (в) и $L=4d$ (г)

тока v_a в роллах возрастает [6], вследствие чего при некотором $U > U_c$ дефекты начинают осциллировать.

Осцилляции заряженного дефекта представляют собой периодическое образование элементарных дислокаций с $S = -1$ то у левого края дефекта (первая половина периода осцилляций T_1), то у правого (вторая половина периода T_2) (см. рис. 2). При этом роллы в ядре дефекта находятся в состоянии «зиг» (роллы наклонены вправо) по окончании T_1 и в состоянии «заг» (роллы наклонены влево) по завершению T_2 .

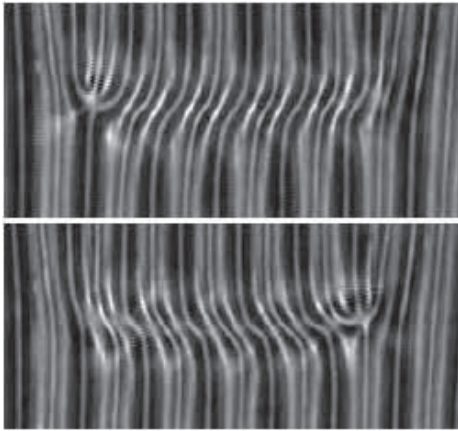


Рис. 2. Осциллирующий дефект с индексом $S = -1$ в диссоциированном ядре дислокации через полупериод осцилляций $t = T/2$

Аналогичные «зиг-заг» осцилляции происходят и в ядре несингулярного бризерного дефекта (рис. 3). Однако здесь происходит периодическое рождение пары противоположно заряженных элементарных дислока-

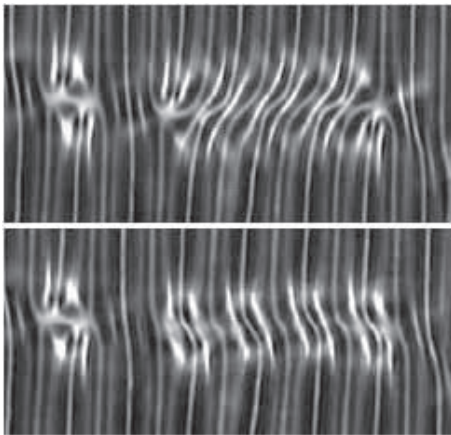


Рис. 3. Бризерные дефекты с индексом $S = 0$ через полупериод осцилляций $t = T/2$

ций на его краях и их последующая аннигиляция (см. рис. 3). Временная динамика такого типа дефектов описывается уравнением *sin*-Гордона [8]. При этом для обоих случаев дефектов как сингулярных, так и несингулярных обнаружена асимметрия в их временной осцилляционной динамике $T_1 \neq T_2$, при этом $T_1 > T_2$ [9]. Установлено, что подобная асимметрия однозначно связана с направлением закрутки поля директора \mathbf{n} , возникающей на стадии изготовления ЖК-ячейки, когда происходит поворот верхней подложки относительно нижней по часовой или против часовой стрелки соответственно.

Таким образом, в данной работе проведена классификация и выявлены особенности дефектов в ролловых структурах, возникающих в закрученных ЖК-образцах при электроконвекции в переменном электрическом поле.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №13-02-01117.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cross M.C., Hohenberg P.C. Pattern formation outside equilibrium // *Rev. Mod. Phys.* 1993. Vol. 65. P. 851–1112.
2. Bodenschatz E., Weber A., Kramer L. Interaction and dynamics of defects in convective roll patterns of anisotropic fluids // *J. Stat. Phys.* 1991. Vol. 64. P. 1007–1018.
3. Rasenat S., Steinberg V., Rehberg I. Experimental studies of defects dynamics and interaction in electrohydrodynamic convection // *Phys. Rev. A.* 1990. Vol. 42. P. 5998–6008.
4. Kai S., Chizumi N., Kohno M. Pattern formation, defect motions and onset of defect chaos in the electrohydrodynamic instability of nematic liquid crystals // *J. Phys. Soc. Jap.* 1989. Vol. 58. P. 3541–3554.
5. Delev V.A., Toth P., Krekhov A.P. Electroconvection in twisted nematic liquid crystals // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2000. Vol. 351. P. 179–186.
6. Hertrich A., Krekhov A.P., Scaldin O.A. The electrohydrodynamic instability in twisted nematic liquid crystals // *J. Phys. II France.* 1994. Vol. 4. P. 239–252.

7. Скалдин О.А., Якупова Г.Р., Делев В.А., Лебедев Ю.А., Назаров А.А. Особенности структурных дефектов в закрученных нематиках в режиме ЭГД-неустойчивости // Физика твердого тела. 2005. Т. 47, вып. 2. С. 361–364.

8. Скалдин О.А. Делев В.А., Шиховцева Е.С. [и др.] Бризеры в одномерной ролловой структуре

закрученных нематиков // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 93, вып. 7. С. 431–436.

9. Скалдин О.А., Делев В.А., Шиховцева Е.С. Асимметрия временной динамики бризеров в электроконвективной твист-структуре нематика // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 97, вып. 2. С. 98–103.



CLASSIFICATION OF STRUCTURAL DEFECTS IN THE ELECTROCONVECTION SYSTEM OF TWISTED NEMATICS

V.A. Delev^{1,2}, O.A. Scaldin¹, Yu.A. Lebedev¹, E.S. Batyrshin¹

¹Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Scientific Centre, Russian Academy of Sciences, Ufa, Russian Federation

²Bashkir State University, Ufa, Russian Federation

Peculiar features of structural defects in periodic roll structures arising in the electroconvection system of $p/2$ twisted nematic liquid crystals (NLC) have been investigated. Domain structures of twisted nematics are characterized by the existence of helicoidal flows with opposite directions of axial velocity components in the neighboring rolls. This leads to instability of the initial structure of such rolls already at the threshold U_c . As a result, the stationary defects are generated in the system near the threshold U_c and they begin to oscillate above threshold $U > U_c$. It has been found that in the roll structures of twisted NLC the defects with the topological index $S=0$ are generated in contrast to planar oriented nematics where defects with the topological index $S=\pm 1$ are only observable. The systematic classification of the discovered types of defects has been performed.

Key words: electroconvection, twisted NLC, roll structure, defects, dislocations.

УДК 541.64:539.199

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ФОРМЫ СПАДА СВОБОДНОЙ ИНДУКЦИИ В ПОЛИМЕРНОМ РАСПЛАВЕ**

© Е.М. Пестряев

В работе методом молекулярной динамики исследованы расплавы огрубленных свободно-сочлененных полимерных цепей. ССИ сигнала ЯМР рассчитывались на основе определения в классическом варианте теории. Для коротких цепей ССИ однокомпонентен и имеет лоренцеву форму. С приближением длины цепи к критической в ССИ начинает появляться вторая, гауссова компонента, населенность которой растет с длиной цепи. Более того, для длинных зацепленных цепей на ССИ отчетливо проявляются биения, обусловленные статическим остаточным магнитным диполь-дипольным взаимодействием. Такие биения давно наблюдаются в экспериментах, но не воспроизводятся ни в одной теории ЯМР полимерных расплавов.

Ключевые слова: полимерный расплав, зацепления, ЯМР, ССИ, поперечная магнитная релаксация, анизотропное движение, молекулярная динамика.

Спад свободной индукции (ССИ) ЯМР содержит информацию как о структуре, так и о молекулярной подвижности исследуемого вещества. Однако извлечь из ССИ количественную информацию весьма сложно, поскольку согласно теории [1], различные факторы могут одинаково сказываться на форме ССИ. Эта неразличимость влияния конформации сложных органических молекул и их времени корреляции на характеристики ССИ особенно ярко проявляется в полимерных расплавах, характеризующихся несколькими сильно различающимися по пространственным и временным масштабам модами молекулярного движения, каждая из которых к тому же обладает широким спектром времен корреляции [2–3]. Поэтому аппроксимация формы ССИ полимерных расплавов уже много лет проводится путем введения подгоночных параметров [2–6], которые затем интерпретируются как структурные и динамические характеристики изучаемого расплава. Сложность формы ССИ, естественно, приводит к неоднозначности выбора комбинаций параметров [4–5] и, соответственно, к искажению получаемой информации. Более того,

аппроксимация ССИ с биениями проводилась обычно путем их сглаживания, поскольку теория этого явления существовала до недавнего времени лишь для низкомолекулярных кристаллов [1].

В связи с этим в последние годы неоднократно делались попытки теоретически описать форму ССИ как из первых принципов [7–8], так и феноменологически [9–13], причем лишь в работе [8] был учтен межсегментальный вклад в релаксацию – в остальных же учитывалось взаимодействие спинов лишь в пределах одного сегмента. Незавершенность всех упомянутых теорий обусловлена тем, что они оперируют с огрубленной моделью полимерной цепи, состоящей из куновских сегментов [14], и даже при этих условиях лишь в работе [10] получено полуаналитическое выражение, описывающее ССИ с биениями для неупорядоченных систем. В остальных работах переход от молекулярных динамических характеристик, описываемых ориентационной автокорреляционной функцией, к ССИ осуществлялся с помощью интегрального преобразования Андерсона-Вейса [1; 4–5], которое применимо лишь для

ПЕСТРЯЕВ Евгений Михайлович – к.ф.-м.н., Уфимский государственный нефтяной технический университет, e-mail: physics_usptu@mail.ru

систем с изотропным молекулярным движением, что исключает возникновение остаточного диполь-дипольного взаимодействия D_R . Вследствие неучета D_R это преобразование даже теоретически неспособно воспроизвести ССИ с биениями, ибо для этого в него надо подставлять ориентационную автокорреляционную функцию с отрицательной полуволной [13] – такая немонотонность противоречит ее физическому смыслу.

В настоящей работе методом молекулярной динамики в трехмерной системе из 64 000 леннард-джонсовских частиц, каждая упруго связанная пара которых образует сегмент цепи, смоделированы монодисперсные расплавы полимерных цепей в диапазоне длин от раузовских до зацепленных: детали использованных алгоритмов описаны в работах [15–18], а молекулярные свойства изученной модели – в [19]. Коротко остановимся на них, поскольку именно свойства модели позволяют говорить о воспроизводимости с ее помощью характеристик реальных систем.

В данном случае решающую роль играет возможность используемой модели передать поведение как коротких – раузовских, так и сильно зацепленных – рептирующих цепей в полимерном расплаве [5; 14]. Переход расплава из первого состояния во второе происходит в узком интервале длин цепей вблизи критической длины $N_c \approx 32$ сегмента – для используемой модели, что в два–четыре раза меньше по сравнению с обычно используемыми моделями полимеров [20–21]. Эта характеристика получена за счет более высокого коэффициента упаковки – 0,50, тогда как обычно в моделировании используют 0,44 [20–21], а также минимальной стохастизации системы [22].

Поскольку в огрубленной модели цепи нельзя ввести магнитное диполь-дипольное взаимодействие, являющееся атомистической характеристикой реальной молекулы, то ССИ строился по определению с помощью остаточного диполь-дипольного взаимодействия $D_R(i)$ [4], приписываемого i -му сегменту цепи и считающемуся внутрисегментальным, как и во всех упомянутых моделях [4–12]:

$$G(t) = \left\langle \cos \left[\frac{3}{2} D_R(i) \cdot \int_0^t P_2(i, \tau) \cdot d\tau \right] \right\rangle, \quad (1)$$

$$P_2(i, \tau) = 0,5 \cdot \{ 3 \cdot \cos^2 [\theta(i, \tau)] - 1 \}.$$

Здесь $\theta(i, \tau)$ – флюктуирующий во времени t угол вектора сегмента относительно внешнего магнитного поля, в котором наблюдается ЯМР. Зависимость от номера сегмента, отсчитываемого симметрично от обоих концов цепи, указывает на то, что усреднение проводится вначале по каждому из сегментов в отдельности, а затем полученные для них ССИ суммируются. Принятая последовательность усреднения означает пренебрежение процессом спиновой диффузии вдоль цепи, что вполне оправданно, поскольку

$$D_R = 0,001 \cdot \sqrt{\frac{20}{9} \cdot \Delta\omega_2} = \sqrt{\frac{20}{9} \cdot \Delta\omega_{2R}}. \quad (2)$$

Здесь $\Delta\omega_2$ – второй момент линии поглощения ЯМР протонов метиленовой группы, типичной для полимеров [4]. Величина D_R характеризует и интенсивность процесса межсегментальной спиновой диффузии [1], которая за время спин-спиновой релаксации не успевает выравнять намагниченность вдоль цепи, что в принципе могло бы быть вследствие динамической гетерогенности цепи, то есть уменьшения подвижности сегментов при переходе от конца цепи к ее середине [23], проявляющегося в ЯМР-релаксации [24]. Однако одной лишь динамической гетерогенности оказывается недостаточно, чтобы объяснить экспериментально наблюдаемое изменение формы ССИ в широком диапазоне молекулярных масс и температур. Ключевым моментом данного моделирования является впервые учтенная гетерогенность анизотропии сегментального движения вдоль цепи, также возрастающая от концевых сегментов к срединным, и увеличивающая различие во временах спин-спиновой релаксации – T_2 в этой последовательности сегментов. Величину этой анизотропии для отдельного сегмента в составе цепи в реальном эксперименте определить невозможно, а в численном эксперименте она определяется

по асимптотической величине нормированной на единицу ориентационной автокорреляционной функции [4]:

$$\begin{aligned} C(i, t) &= \langle P_2(i, t) \cdot P_2(i, 0) \rangle, \\ C(i, t \gg \tau_c(i)) &= C_R(i) \geq 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь $\tau_c(i)$ – время корреляции i -го сегмента, то есть характерное время спада автокорреляционной функции. Если движение изотропно, то функция спадает до нуля, при наличии же анизотропии она выходит на горизонтальное плато $C_R(i)$. Именно величина этого плато, растущая в последовательности N_C сегментов, начиная от конечного сегмента, и позволяет найти D_R каждого сегмента – здесь в частотных единицах [4]:

$$D_R(i) = \sqrt{\frac{20}{9} \cdot C_R(i) \cdot \Delta\omega_{2R}}. \quad (4)$$

Для срединных сегментов цепи, отстоящих от обоих ее концов на N_C , величины $D_R(i)$ и $\tau_c(i)$ стабилизируются, достигая своей максимальной величины:

$$\begin{aligned} D_R(i > N_C) &= D_R(N_C) = D_R = \text{const}, \\ \tau_c(i > N_C) &= \tau_c(N_C) = \text{const}. \end{aligned} \quad (5)$$

Поэтому чем длиннее цепь, тем больше в ней доля сегментов с максимальными τ_c и D_R . Соотношение быстрых и медленных сегментов в цепи определяет, в итоге, форму ССИ и скорость магнитной релаксации, поскольку они зависят от произведения [1; 4]:

$$[D_R(i) \cdot \tau_c(i)]^2 = \frac{20}{9} \cdot C_R(i) \cdot \Delta\omega_{2R} \cdot \tau_c^2(i). \quad (6)$$

Если произведение (6) больше единицы, то в ЯМР-релаксацию процесс дает вклад как статический, что сопровождается гауссовоподобным или «твердотельным» ССИ с коротким временем поперечной релаксации – T_{2B} . Если произведение (6) меньше единицы, то такое движение уменьшает влияние $D_R(i)$ и форма ССИ начинает трансформироваться в лоренцеву, характерную для жидкостей. При дальнейшем уменьшении $\tau_c(i)$ ССИ становится двухкомпонентным, поскольку время затухания лоренцевой компоненты – T_{2A} увели-

чивается, образуя длинный «хвост», что иллюстрируется на рис. 1, а. Из него видно, что для коротких раузовских цепей из 4 и 8 лэннард-джонсовских частиц ССИ однокомпонентны и лоренцевой формы. Для цепи из 16 частиц, длина которой слегка превышает расстояние между зацеплениями – $N_E \approx 14$ [19], в начале ССИ появляется быстро спадающая гауссова компонента. Населенность этой компоненты растет с увеличением длины уже зацепленных цепей из 32, 64 и 128 частиц, то есть после перехода через $N_C \approx 32$ [19]. В итоге рис. 1, а демонстрирует типичный набор экспериментально наблюдаемых ССИ при высоких температурах для расплавов полимеров различной молярной массы, причем населенность лоренцева «хвоста» отражает концентрацию двух симметричных концевых фрагментов каждой цепи длиной N_E каждый [5; 9; 25].

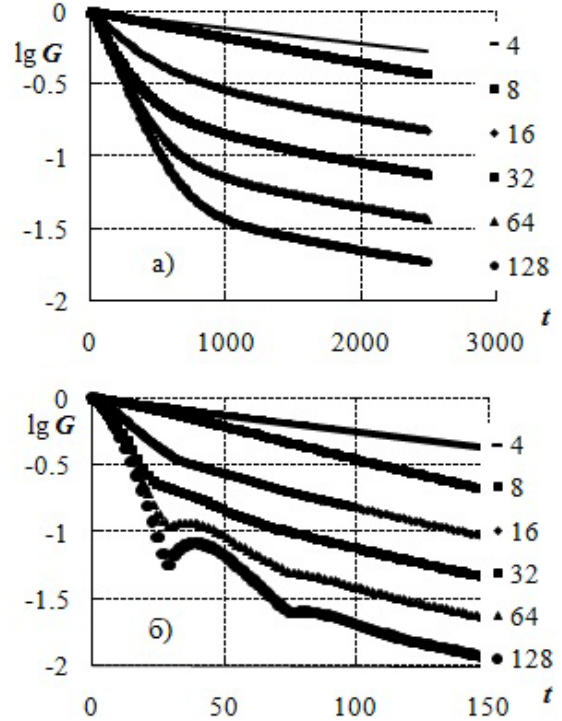


Рис. 1. ССИ в полимерных расплавах с различной длиной цепи для $\Delta\omega_2 = 0,001$ (а) и $0,05$ (б). Числа у кривых – количество частиц в цепи

В реальном эксперименте понижение температуры приводит к многократному увеличению всех времен корреляции и, соответственно, произведение (6) становится много большим единицы для большего числа кине-

тических единиц цепи, чем было при высокой температуре. В численном эксперименте тот же самый эффект (для экономии времени) может быть получен увеличением $\Delta\omega_{2R}$. На рис. 1, б приведены ССИ для тех же цепей, что и на рис. 1, а, но при увеличении $\Delta\omega_{2R}$ в 50 раз (с 0,001 до 0,05), вместо эквивалентного семикратного увеличения времен корреляции путем понижения температуры модельной системы.

Из сравнения масштабов времени двух рисунков видно, что эффективные T_2 всех цепей, определяющие время уменьшения ССИ в $e \approx 2,7$ раза, уменьшились примерно в 20 раз, что больше, чем вытекает из точного выражения ССИ (1), и меньше, чем из выражения Андерсона-Вейсса [4; 8; 10]. Этот результат является следствием влияния широкого распределения как времен корреляции, так и остаточных диполь-дипольных взаимодействий. Кроме того, в научной периодике [см. работу 4 и 137 ссылок в ней] до сих пор отсутствовала проверка точной формулы (1), по крайней мере, для полимерных расплавов. Связано это с тем, что она неудобна для теоретического анализа и всегда заменялась на приближенное интегральное выражение Андерсона-Вейсса. То есть на рис. 1, б впервые воспроизведены наблюдавшиеся в эксперименте биения ССИ для полимерных расплавов зацепленных макромолекул, становящиеся заметными с понижением температуры, но задолго до температуры стеклования и кристаллизации [3].

Характер изменения формы ССИ с увеличением длины цепи на рис. 1, б такой же, как и на рис. 1, а, но рост населенности быстроспадающей гауссовой компоненты сопровождается и ростом амплитуды биений. При этом амплитуда биений становится хорошо заметной для зацепленных цепей, длина которых превышает N_c : из 64 и 128 частиц – и растет с длиной цепи. Этот факт отражает рост концентрации срединных звеньев цепи, для которых произведение (6) соответствует «твердотельному» поведению. Концевые сегменты цепи по-прежнему характеризуются медленно спадающим «хвостом» лоренцевой формы.

Очевидная взаимосвязь D_R и временных характеристик биений позволяет в будущем определять по ним анизотропию молекулярной подвижности цепи, но для этого необходимо установить точную функциональную зависимость, которая должна включать в себя закономерности усреднения $D_R(i)$ вдоль цепи.

Таким образом, впервые с помощью численного эксперимента показано, что использование точного выражения (1) для спада свободной индукции ЯМР [1] вместо приближенного преобразования Андерсона-Вейсса [4; 8; 10] позволяет воспроизвести наблюдавшиеся в реальных экспериментах формы ССИ полимерных расплавов [3] во всем диапазоне длин цепей от коротких раузовских до сильно зацепленных, включая варьирование температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрагам А. Ядерный магнетизм // пер. с англ. под ред. Г.В. Скроцкого. М.: Мир, 1961. 448 с.
2. Федотов В.Д., Чернов В.М., Хазанович Т.Н. Влияние медленных молекулярных движений на затухание поперечной намагниченности в аморфных полимерах // Высокомолек. соед. А 1978. Т. 20, № 4. С. 919–925.
3. Чернов В.М., Краснопольский Г.С. Ядерная магнитная релаксация, спектр времен корреляции и динамика макромолекул в линейном полимере // ЖЭТФ. 2008. Т. 134, вып. 2(8). С. 354–366.
4. Saalwachter K. Proton multiple-quantum NMR for the study of chain dynamics and structural constraints in polymeric soft materials // Progr. Nucl. Magn. Res. Spectr. 2007. V. 51, № 1. P. 1–35.
5. Kimmich R., Fatkullin N. Polymer Chain Dynamics and NMR // Adv. Polym. Sci. 2004. V. 170. P. 1–113.
6. Sturniolo S., Pieruccini M., Corti M. Probing α -relaxation with Nuclear Magnetic Resonance echo decay and relaxation: A study on nitrile butadiene rubber // Solid State Nucl. Magn. Res. 2013. V. 51–52, № 4–5. P. 16–24.
7. Fenchenko K.V. Free induction decays in entangled polymer melts // J. Non-Cryst. Solids 2012. V. 358, № 3. P. 474–483.
8. Fatkullin N., Gubaidullin A., Mattea C., Stapf S. On the theory of proton free induction decay and Hahn

echo in polymer systems: The role of intermolecular magnetic dipole-dipole interactions and the modified Anderson-Weiss approximation // *J. Chem. Phys.* 2012. V. 137, № 22. P. 224907(13).

9. Ries M.E. and Brereton M.G. An analytic expression for the double quantum ^1H nuclear magnetic resonance build-up and decay from a Gaussian polymer chain with dynamics governed by a single relaxation time // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. V. 11, № 32. P. 6918–6924.

10. Stumliolo S., Pieruccini M. An exact analytical solution for evolution of a dipole-dipole interacting system under spherical diffusion in magnetic resonance experiment // *J. Magn. Res.* 2012. V. 223, № 11. P. 138–147.

11. Кулагина Т.П., Варакина В.А., Кузина А.Н. Исследование влияния молекулярной массы на топологическую структуру и молекулярную подвижность линейных полимеров методом ЯМР-релаксации // Доклады Академии наук. 2012. Т. 444, № 3. С. 270–274.

12. Chavez F.V. and Saalwachter K. Time-Domain NMR Observation of Entangled Polymer Dynamics: Analytical Theory of Signal Function // *Macromolecules*. 2011. V. 44, № 6. P. 1560–1569.

13. Кулагина Т.П., Карнаух Г.Е., Смирнов Л.П. Теория спектров ЯМР ориентированных макромолекул // Доклады Академии наук. 2008. Т. 418, № 6. С. 1–5.

14. Гроссберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989. 344 с.

15. Пестряев Е.М. SSE-алгоритм молекулярной динамики // Матем. моделиров. 2003. Т. 15, № 12. С. 118–128. www.mathnet.ru/mm370.

16. Пестряев Е.М. О периодических граничных условиях для цепной молекулы в нерешеточной модели // Матем. моделиров. 2004. Т. 16, № 2. С. 102–110. www.mathnet.ru/mm348.

17. Пестряев Е.М. Параллельно-векторный алгоритм молекулярной динамики // Матем. моделиров. 2007. Т. 19, № 4. С. 62–70. www.mathnet.ru/mm948.

18. Пестряев Е.М. Тестирование многоядерных графических процессоров на алгоритме молекулярной динамики // Матем. моделиров. 2014. Т. 26, № 1. С. 69–82. <http://mi.mathnet.ru/eng/mm3439>

19. Pestryaev E.M. Comparison of various correlation times in polymer melts by molecular dynamics simulation // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2011. V. 1324, № 1. P. 012031(18); <http://iopscience.iop.org/1742-6596/324/1/012031>

20. Stephanou P.S., Baig Ch., and Mavrantzas V.G. Projection of atomistic data for the dynamics of entangled polymers onto the tube theory: calculation of the segmental survival probability function and comparison with modern tube model // *Soft Matter*. 2011. V. 7, № 2. P. 380–395.

21. Stephanou P.S., Chang B., Tsolou G., Mavrantzas V.G., and Kroger M. Quantifying chain reptation in entangled polymer melts: Topological and dynamical mapping of atomistic simulation results onto the tube model // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132, № 12. P. 12490(16).

22. Норманн Г.Э., Стегайлов В.В. Стохастическая теория метода классической молекулярной динамики // Математическое моделирование. 2012. Т. 24, № 6. С. 3–44.

23. Bormuth A., Hofmann M., Henritzi P., Vogel M., and Rossler E.A. Chain-Length Dependence of Polymer Dynamics: A comparison from Molecular Dynamics Simulations and Field-Cycling ^1H NMR // *Macromolecules*. 2013. V. 46, № 19. P. 7805–7811.

24. Qiu X. and Ediger M.D. Entanglement Effects in Polyethylene Melts: ^{13}C NMR Relaxation Experiments // *Macromolecules*. 2002. V. 35, № 5. P. 1691–1696.

25. Klein P.G., Ries M.E. The dynamics and physical structure of polymers above the glass transition – transverse relaxation studies of linear chains, star polymers and networks // *Progr. Nucl. Magn. Res.* 2003. V. 42, № 1–2. P. 31–52.

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF FREE INDUCTION DECAY SHAPE IN POLYMER MELTS

© E.M. Pestryaev

Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russian Federation

Melts of coarse-grained free-joint polymer chains are simulated by molecular dynamics. The FID is calculated by definition in the classical theory of NMR. The short chain FID is single-component and has the Lorentzian shape. The second Gaussian component appears in the FID when the chain length tends to the critical value. The Gaussian component population increases with the chain length. Furthermore, the FID of the long entangled chains has sharp beats due to static residual magnetic dipole-dipole interaction. Such beats, long ago observed in experiments have not been reproduced by any of the NMR theories of polymer melts.

Key words: polymer melt, entanglements, NMR, FID, transverse magnetic relaxation, anisotropic motion, molecular dynamics simulation.

ЭФФЕКТЫ ПЕРЕНОСА ВЕЩЕСТВА В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ АЛКИЛСУЛЬФАТОВ

© О.С. Зуева, А.О. Боровская, Н.Н. Беневоленская, Э.А. Шарипова,
Л.Р. Богданова, Б.З. Идиятуллин, Ю.Ф. Зуев

Рассмотрены процессы электропроводности и самодиффузии ионных компонентов в предмицеллярных и мицеллярных водных растворах анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) – алкилсульфатов натрия с длиной углеводородного радикала от C10 до C16. Для всех исследуемых систем обнаружены концентрационные изменения подвижности молекул ПАВ, мицелл и противоионов, установлены критические концентрации мицеллообразования (ККМ), температуры Крафта и степень диссоциации противоионов (натрий) с поверхностью мицелл, характеризующие переход от предмицеллярных к мицеллярным растворам.

Ключевые слова: ПАВ, алкилсульфаты, водные растворы, мицеллы, электропроводность, самодиффузия.

Настоящая работа является продолжением наших предыдущих исследований процессов самоассоциации и переноса в растворах ионных ПАВ [1]. Мицеллообразование ПАВ определяет основные фундаментальные характеристики и многообразие прикладных свойств ПАВ [2–4]. Огромное значение в мицеллообразовании и в специфических свойствах ионных ПАВ играют противоионы. От их природы зависят многие свойства растворов ПАВ. В настоящей работе изучены процессы электропроводности и самодиффузии ионных компонентов в предмицеллярных и мицеллярных водных растворах алкилсульфатов натрия с длиной углеводородного радикала от 10 до 16 (Acros Organics).

Электропроводность измерялась с помощью кондуктометра ОК102/1 RADELKIS (Венгрия), коэффициенты самодиффузии определялись на спектрометре ЯМР AVANCE III 600 МГц (Bruker), с помощью датчиков ТХ1 и ВВFO^{plus}, оснащенных градиентными катушками.

Электропроводность раствора электролита k определяется подвижностью u_i и концентрацией C (моль/м³) ионов. Для раствора бинарного электролита ($z_+ = z_- = z$) при степени его электролитической диссоциации α электропроводность раствора равна:

$$k = \alpha z F C (u_+ + u_-), \quad (1)$$

где F – постоянная Фарадея. В водных растворах исследуемых ПАВ, которые являются 1-1

ЗУЕВА Ольга Стефановна – к.ф.-м.н., Казанский государственный энергетический университет,
e-mail: ostefzueva@mail.ru

БОРОВСКАЯ Анастасия Олеговна, Казанский государственный энергетический университет,
e-mail: at355@mail.ru

БЕНЕВОЛЕНСКАЯ Надежда Николаевна, Казанский государственный энергетический университет,
e-mail: nadesha.benevolenskaya2013@yandex.ru

ШАРИПОВА Элина Айратовна, Казанский государственный энергетический университет,
e-mail: ellina15@qip.ru

БОГДАНОВА Лилия Рустемовна – к.б.н., Казанский институт биохимии и биофизики КазНЦ РАН,
e-mail: chemli@mail.ru

ИДИЯТУЛЛИН Булат Зямилович – к.б.н., Казанский институт биохимии и биофизики КазНЦ РАН,
e-mail: bidiyatullin@mail.knc.ru

ЗУЕВ Юрий Федорович – д.х.н., Казанский институт биохимии и биофизики КазНЦ РАН,
e-mail: yufzuev@mail.ru

электролитами, при концентрациях ПАВ ниже ККМ практически нет ионных пар. Ионы ПАВ и противоионы находятся в свободном состоянии, то есть α и z численно равны 1. Выше ККМ, при формировании в растворе мицелл, заряженная поверхность мицелл связывает часть противоионов и степень диссоциации мицеллизованного ПАВ $\alpha < 1$. При этом уравнение (1) выглядит следующим образом:

$$k = zF[C_{KKM}(u_- + u_+) + \alpha(C - C_{KKM})(U_- + u_+)], \quad (2)$$

где $C_{KKM} = \text{ККМ}$, а U_- – подвижность мицелл. Вследствие большого размера и малой подвижности мицелл основной вклад в электропроводность мицеллярного раствора и его изменение с концентрацией ПАВ вносят свободные противоионы. Поэтому электропроводность мицеллярного раствора пропорциональна коэффициенту $(1-\alpha)C$, определяемому степенью диссоциации ПАВ, входящего в состав мицелл. Характерный вид зависимости $k = f(C)$ приведен на рис. 1. По ней можно определить значения ККМ и α . Значение ККМ определяется как концентрация, при которой происходит изменение наклона зависимости $k = f(C)$ (рис. 1), а степень диссоциации ПАВ α – как отношение тангенсов угла наклона зависимости выше и ниже ККМ [5]. Значения ККМ для исследованного ряда алкилсульфатов приведены в табл. 1 совместно со значением температуры Крафта – нижнего температурного предела мицеллообразования ПАВ.

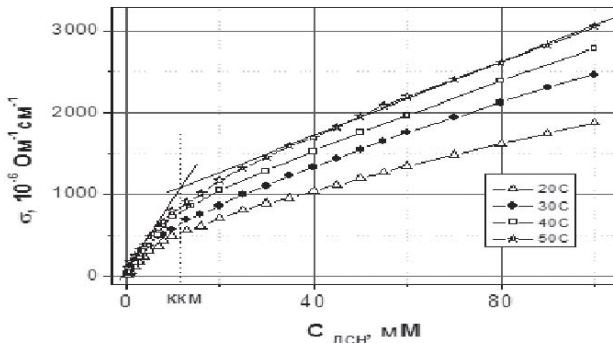


Рис. 1. Концентрационные зависимости электропроводности раствора додецилсульфата натрия (ДСН) при различных температурах

Значения ККМ и температуры Крафта (T_{KP}) для алкилсульфатов натрия

ПАВ	ККМ, мМ		T_{KP}
	30°C	40°C	
C_{10}	16	20	18°C
C_{12}	8	10	18°C
C_{14}	4	6,5	27°C
C_{16}	–	0,6	35°C–40°C

Достаточно сложной оказалась температурная зависимость степени диссоциации ПАВ – доли противоионов Na^+ , не связанных с поверхностью мицелл (рис. 2). Для ДСН доля ионов натрия, которые не связаны с мицеллами, имеет максимум вблизи 40°C. Очевидно, это является следствием действия нескольких взаимосвязанных факторов – изменения структуры мицелл (степени агрегации ПАВ и, возможно, формы мицелл) и изменения подвижности ионов Na^+ .

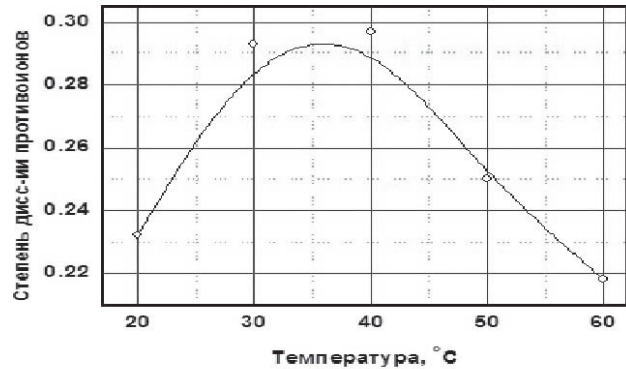


Рис. 2. Степень диссоциации ПАВ в мицеллах ДСН

Другим процессом, связанным с переносом вещества в растворах ПАВ, является самодиффузия компонентов этих систем. Несмотря на то что самодиффузия молекул растворителя также косвенно несет информацию о состоянии ПАВ в растворе, нас в данной работе в первую очередь интересовали диффузионная подвижность ионов ПАВ и противоионов. Коэффициент самодиффузии (КСД) молекул или их комплексов D определяется размером диффундирующих частиц R и вязкостью растворителя η , которые связаны уравнением Стокса-Эйнштейна

$$D = kT/6\pi\eta R.$$

При исследовании диффузионных процессов методом ЯМР выполняются условия быстрого обмена, а экспериментальное значение КСД представляет собой сумму средневзвешенных вкладов диффузионной подвижности ионов ПАВ или противоионов в различных структурных состояниях [3]:

$$\text{КСД} = \sum a_i D_i,$$

где a_i и D_i – соответственно мольные доли диффузантов и их КСД в различных состояниях. В качестве примера на рис. 3 приведены концентрационные зависимости КСД ионов ДСН и противоионов Na^+ , которые демонстрируют зависимость их подвижности при переходе от молекулярного к мицеллярному состоянию.

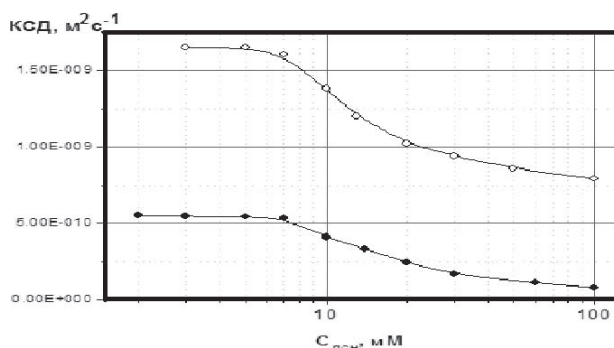


Рис. 3. КСД ДСН (●) и противоионов натрия (○) при 30°C

На основании исследования электропроводности и самодиффузии ионных компонентов растворов алкилсульфатов натрия с различ-

ной длиной углеводородного радикала охарактеризован процесс мицеллообразования этих ионных ПАВ – определены критические концентрации мицеллообразования (ККМ), температуры Крафта и степень диссоциации ПАВ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты №12-03-00701-а, №13-02-97055-а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богданова Л.Р., Беневоленская Н.Н., Боровская А.О., Шарипова Э.А., Зуева О.С., Зув Ю.Ф. Структура и сольубилизационные свойства водных растворов додецилсульфатов лития и натрия // Буллеровские сообщения. 2013. Т. 35, № 8. С. 74–80.
2. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия. 1992. 280 с.
3. Зув Ю.Ф., Курбанов Р.Х., Идиятуллин Б.З., Усьяров О.Г. Самодиффузия додецилсульфата натрия в премицеллярных и низкоконцентрированных мицеллярных растворах в присутствии фонового электролита // Коллоидный ж. 2007. Т. 69. С. 482–487.
4. Поверхностно-активные вещества и композиции: справочник / под ред. М.Ю. Плетнева. М.: Изд. дом «Косметика и медицина». 2002. 716 с.
5. Carpena P., Aguiar J., Bernal-Galvbn P., Carnero Ruiz C. Problems associated with the treatment of conductivity concentration data in surfactant solutions: simulations and experiments // Langmuir. 2002. V. 18. P. 6054–6058.

TRANSFER EFFECTS IN MICELLAR SOLUTIONS OF ALKYL SULFATES

© O.S. Zueva¹, A.O. Borovskaya¹, N.N. Benevolenskaya¹, E.A. Sharipova¹, L.R. Bogdanova², B.Z. Idiyatullin², Yu.F. Zuev²

¹Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russian Federation

²Kazan Institute of Biochemistry and Biophysics, Kazan Scientific Centre, RAS, Kazan, Russian Federation

Processes of conductivity and self-diffusion of ionic compounds in pre-micellar and micellar water solutions are analyzed for anionic surfactants – the sodium alkylsulfates with different lengths of hydrocarbon radicals (C10 – C16). The concentration variations of surfactant mobility, micelles and counterions, critical micelle concentrations, Kraft temperature and degree of counterion (sodium) dissociation relative to micelle surface are determined for all systems under investigation.

Key words: surfactants, alkylsulfates, water solutions, micelles, conductivity, self-diffusion.

УДК 544.6.018.23

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГЛИЦЕРИНА

© В.А. Севрюгин, В.В. Лоскутов, Г.Н. Косова

Исследована электрическая проводимость водных растворов глицерина в широком диапазоне концентраций и температур. Обнаружена сложная зависимость энергии активации удельной проводимости растворов от их концентрации. Предложено выражение для аппроксимации полученной концентрационной зависимости энергии активации.

Ключевые слова: протонная проводимость, водные растворы, спирты, энергия активации проводимости.

Протонная проводимость водных растворов и ее Гроттгуский (Grotthus) механизм [1] сейчас не вызывают сомнения [2], и, как правило, используются при обсуждении экспериментально обнаруживаемой электропроводности водных растворов различной физико-химической природы. Однако основные закономерности протонной проводимости водных растворов и, в частности, молекулярных водных растворов так и не сформулированы. В представленной работе предпринято экспериментальное исследование электрической проводимости водных растворов ряда спиртов и сахаридов в максимально возможном диапазоне концентраций и температур.

Для измерения величины удельной электропроводности растворов использовался кондуктометр «Hanna HI 2300» с четырехэлектродным погружным датчиком с платиновыми электродами. Абсолютная погрешность измерений удельной проводимости составляла $\pm 0,01$ мСм/см. Измерения проводились в цилиндрической стеклянной термостатируемой ячейке с фиксированным расположением датчика кондуктометра. Термостатирование ячейки в диапазоне от 10 до 80°C осуществлялось с точностью не менее 0,1°C. Растворы с определенной концентрацией при-

готовлялись весовым методом. Качество используемой для приготовления растворов дистиллированной воды контролировалось по ее удельной проводимости, которая во всех случаях была не выше 1,6 мСм/см. Растворы веществ, находящихся в кристаллическом состоянии, дополнительно дегазировались под вакуумом.

На рис. 1 представлены температурные зависимости удельной электропроводности (кривая 1) и коэффициента самодиффузии (кривая 2) чистой воды. Температурная зависимость удельной электропроводности воды в диапазонах температур 13–30°C и 40–70°C хорошо аппроксимируется Аррениусовской зависимостью вида $\chi = \chi_0 \exp(-E_\chi / RT)$, показанной на рисунке сплошными линиями. При такой аппроксимации энергия активации процесса электропроводности E_χ в температурном интервале 13–30°C оказывается равной 47,4 кДж/моль, а в интервале 40–70°C – 24,1 кДж/моль. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии $D(T)$ молекул воды (кривая 2), в тех же интервалах температур может быть аппроксимирована зависимостью вида $D = D_0 \exp(-E_{SD} / RT)$ с энергиями активации процесса самодиффузии $E_{SD} = 20$ кДж/моль и 16 кДж/моль. Такая

СЕВРЮГИН Вячеслав Анатольевич – д.ф.-м.н., Марийский государственный университет, e-mail: ssevriugin@mail.ru

ЛОСКУТОВ Валентин Валентинович – к.ф.-м.н., Марийский государственный университет, e-mail: val_losk@rambler.ru

КОСОВА Галина Николаевна – к.ф.-м.н., Поволжский государственный технологический университет, e-mail: galinakosova@mail.ru

довольно большая разница энергий активации процессов электропроводности воды и трансляционной подвижности ее молекул показывает, что эти процессы хотя и могут иметь некоторые общие механизмы, как, например, разрыв водородных связей, но вполне очевидно, что образование протона как переносчика заряда в процессе электропроводности не исчерпывается только этим.

С другой стороны, согласно уравнению Нернста–Эйнштейна, величина удельной проводимости пропорциональна числу n носителей заряда в единице объема и их трансляционной подвижности $D_p \sim \lambda^2 / \tau$, т.е., для протонов, обуславливающих проводимость воды, $\chi \sim n_p \lambda_p^2 / \tau_p$. Полагая, что образование протона в чистой воде происходит в результате спонтанной диссоциации и является активационным процессом, его можно охарактеризовать некоторой энергией активации E_p . Энергия активации переноса протона по структуре сетки водородных связей молекул воды характеризуется E_τ , тогда величина $E_\chi = E_p + E_\tau$. Поскольку для совершения трансляционного скачка молекулы воды необходим разрыв практически четырех водородных связей, то вполне очевидно, что $E_\tau < E_{SD}$, следовательно, можно предполагать, что $E_\chi \approx E_p$. Таким образом, мы полагаем, что энергия активации проводимости чистой воды в большей степени определяется энергией активации спонтанной диссоциации молекул воды. Температурная зависимость удельной электропроводности осушенного глицерина, представленная на рис. 1 (кривая 3), имеет вид, аналогичный зависимости $\chi(T)$ для чистой воды. Однако в интервале температур 13–25°C аппроксимация функции $\chi(T)$ глицерина Аррениусовской зависимостью определяет энергию активации $E_\chi = 57,4$ кДж/моль, что на 10 кДж/моль больше, чем в чистой воде. В интервале температур 30–70°C величина E_χ уменьшается до значения 44,9 кДж/моль. Следует отметить, что для представленных на рис. 1 зависимостей существенное изменение энергии активации происходит в температурном интервале 25–38°C. Этот интер-

вал отмечен на температурной оси рис. 1 вертикальными стрелками.

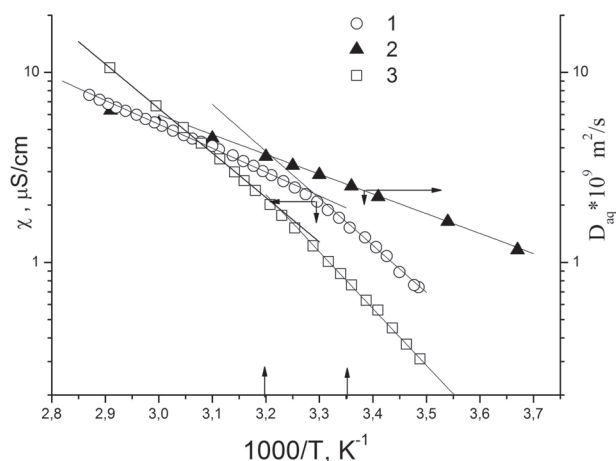


Рис. 1. Температурные зависимости удельной электропроводности чистой воды (1), глицерина (3) и коэффициента самодиффузии чистой воды (2)

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости удельной электропроводности водных растворов глицерина. В качестве концентрации используется величина мольного отношения N_{gl} / N_{aq} количества глицерина и воды в растворе.

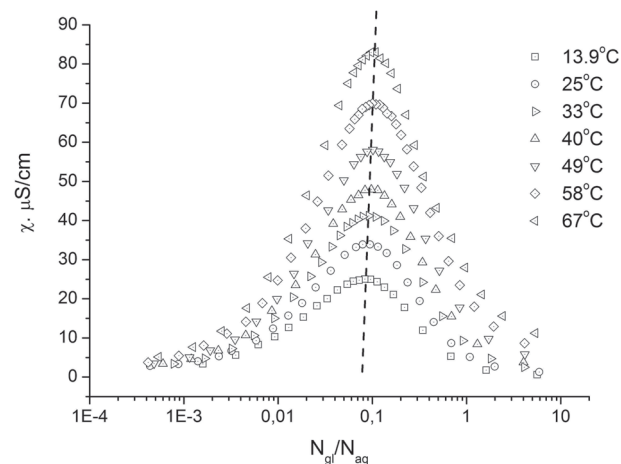


Рис. 2. Концентрационные зависимости удельной электропроводности водных растворов глицерина при различных температурах

Поскольку чистые компоненты раствора обладают собственной проводимостью, то естественно, что проводимость исследуемых растворов существует во всей области состава раствора. Характерной особенностью полученных зависимостей является их экстремальный характер, причем величина макси-

мальной проводимости раствора превышает проводимость чистых компонентов в десятки раз, в зависимости от температуры. Обращает внимание и некоторая зависимость от температуры величины концентрации для максимума c_{\max} концентрационных зависимостей электропроводности, представленных на рис. 2.

Для выяснения особенностей температурных зависимостей электропроводности водных растворов глицерина, были определены энергии активации E_{χ} удельной электропроводности растворов различных концентраций. На рис. 3 представлена концентрационная зависимость энергии $E_{\chi}(c)$. При малых концентрациях глицерина энергия активации проводимости практически скачком уменьшается от значения энергии активации проводимости чистой воды до значения $E_{\chi 0} \approx 16$ кДж/моль и асимптотически стремится к величине энергии активации чистого глицерина.

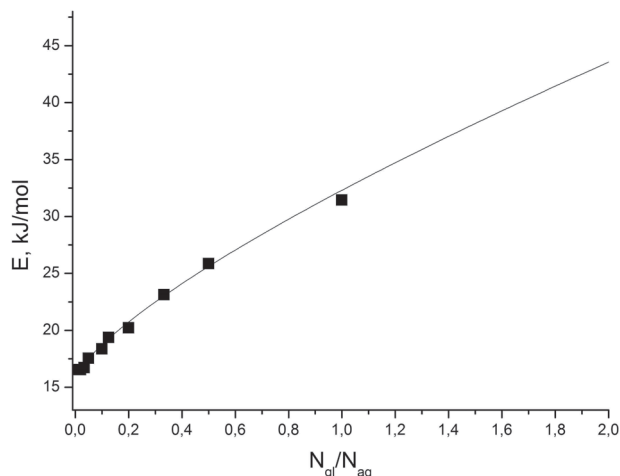


Рис. 3. Зависимость энергии активации электропроводности от концентрации водного раствора глицерина

Еще одной и, на наш взгляд, важнейшей особенностью, характерной для электропроводности исследуемых водных растворов глицерина, является практически симметричный вид концентрационных зависимостей удельной электропроводности, представленных на рис. 2. Для иллюстрации этого на рис. 4 представлены концентрационные зависимости удельной электропроводности водных растворов глицерина при температурах 13,9

и 25°C, где в качестве величин концентраций растворов выбраны величины c_{aq}/c_{\max} (верхняя ось) и c_{gl}/c_{\max} (нижняя ось). Как видно из этого рисунка, концентрационные зависимости удельной электропроводности, начинающиеся с проводимости чистой воды, и зависимости, начинающиеся с чистого глицерина, симбатны и отличаются только по причине различия величин собственных проводимостей воды и глицерина.

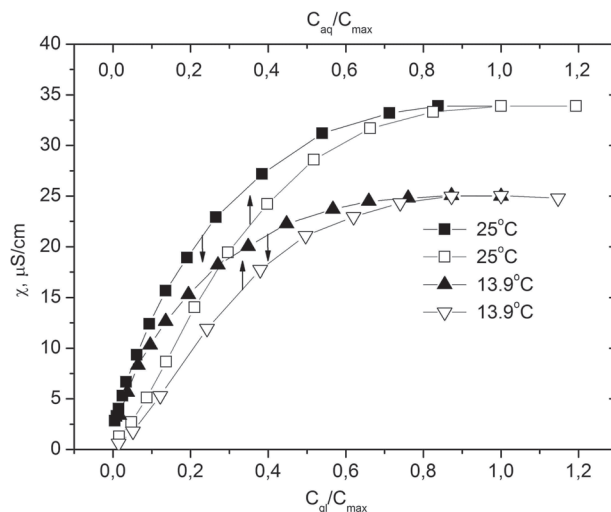


Рис. 4. Концентрационные зависимости удельной электропроводности водных растворов глицерина в нормированных концентрационных осях. Стрелками на кривых указаны соответствующие им оси величин концентраций

Эта особенность концентрационных зависимостей удельной проводимости исследуемых растворов показывает, что компоненты раствора (молекулы воды и молекулы глицерина) практически «равноправны» в процессах, обуславливающих проводимость этих растворов, что кардинально отличает исследуемые молекулярные растворы от водных растворов электролитов. Следовательно, для интерпретации обнаруженных особенностей электропроводности водных молекулярных растворов должны быть найдены подходы, отличные от традиционно используемых подходов и представлений об электропроводности водных растворов электролитов.

Исследования выполнены при технической поддержке ООО «Инженерный центр МР», г. Казань.

ЛИТЕРАТУРА

1. Базилевский М.В., Венер М.В. Теоретические исследования реакций переноса протона и атома водорода в конденсированной фазе // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 1. С. 3–39.

2. Mohammed O.F., Pines D., Dreyer J., Pines E., Nibbering E.T.J. Sequential Proton Transfer Through Water Bridges in Acid-Base Reactions // Science. 2005. Vol. 310. P. 83–86.



THE FEATURES OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF GLYCEROL WATER SOLUTIONS

© V.A. Sevryugin¹, V.V. Loskutov^{1,3}, G.N. Kosova^{1,2}

¹Mari State University, Yoshkar-Ola, Russian Federation

²Volga State University of Technology, Yoshkar-Ola, Russian Federation

³Baker Hughes, Russian Science Centre, Novosibirsk, Russian Federation

The electrical conductivity of water solutions of glycerol in a wide range of concentrations and temperatures has been investigated. A complex dependence of the activation energy of the solution specific conductivity on concentrations has been discovered. An empirical expression for the approximation of the obtained concentration dependence of the activation energy has been suggested.

Key words: proton conductivity, aqueous solutions, alcohols, conductivity activation energy.

УДК 541.27:544.18

**ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ИНТЕРМЕДИАТОВ НИТРОЗИЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ.
ADMIRABILE COMMERCIIUM КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА**

© С.Л. Хурсан

Высокоактивные интермедиаы нитрозильной природы изучены комплексом теоретических и экспериментальных методов. На ряде примеров показано, как современная вычислительная квантовая химия и физико-химический эксперимент взаимно дополняют друг друга в получении новых знаний о химии этих соединений.

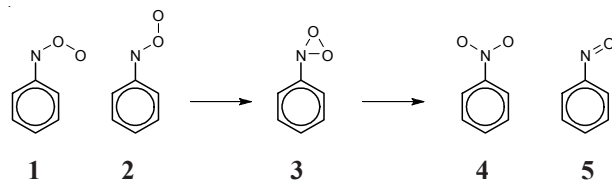
Ключевые слова: нитрозооксиды, гидроксид изонитрозила, квантовая химия.

Создание и бурное развитие квантовой теории привело к тому, что в 30-х гг. XX в. были разработаны основные методы и приемы современной квантовой химии. Успехи теоретиков, казалось, полностью изменяют химию как науку, поскольку зачем делать дорогостоящий и опасный эксперимент, если его результат можно вычислить? Показательно в этом отношении высказывание Эйринга (1944): «Поскольку квантовая механика верна, химические вопросы являются проблемой прикладной математики». Однако эйфория от успехов теории не прошла проверку практическими вычислениями. Основная проблема состояла в том, что, хотя основные уравнения квантовой химии позволяли в принципе получение точного результата, вычислительные и временные затраты на решение этих уравнений были настолько огромны даже для простейших химических систем, что практическое применение квантовой химии в «точных формулировках» было абсолютно невозможно.

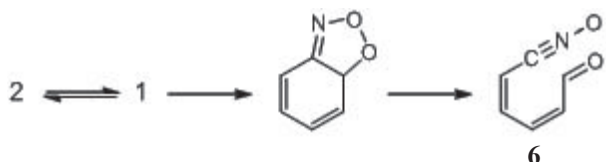
Новое столетие принесло новый прорыв в возможностях квантовой химии. Развитие высокопроизводительных вычислительных технологий создало возможности высокоточных оценок физико-химических свойств методами квантовой химии, добавило в арсенал химиков альтернативный способ изучения химической природы вещества. В настоящей работе продемонстрированы возможности «пре-

красного союза» (*admirabile commercium*) теоретической и экспериментальной химии, органично дополняющих друг друга при изучении свойств нитрозильных интермедиаатов, приведены примеры того, как вычислительная квантовая химия может быть использована для получения новых знаний о химических свойствах соединений, о современном, в понимании автора, уровне взаимодействия расчета и эксперимента. Все примеры взяты из исследовательской практики автора.

1. *Взаимодополняемость теории и эксперимента.* Ароматические нитрозооксиды ArNOO, существующие в виде кинетически независимых *цис*- (1) и *транс*- (2) изомеров, образуются при фотоокислении соответствующих азидов ArN₃. Исследование кинетики гибели ArNOO [1–4] методом импульсного фотолиза (ИФ) показало, что нитрозооксиды расходятся согласно кинетическому уравнению первого порядка. Было предположено [5], что наблюдаемый кинетический закон обусловлен образованием диоксиазиридина (3), который далее изомеризуется в нитроароматическое соединение (4) или теряет атом кислорода с образованием нитрозо-продукта (5):



Однако, во-первых, стабильные продукты **4** и **5** в ряде случаев не образуются и, во-вторых, наши теоретические расчеты свидетельствовали о невозможности образования **3** ввиду значительных (более 150 кДж моль⁻¹) энергетических затрат. Кроме того, методом препаративной ВЭЖХ было выделено вещество – продукт изомеризации **1** и **2**, однако структурная идентификация этого соединения вызывала затруднения по ряду факторов. Методами DFT нам удалось найти крайне необычное химическое превращение [6], приводящее к экзотическому нитрилоксиду (**6**), расчетные спектральные характеристики которого прекрасно совпали с экспериментальными:



Теоретическая находка не только облегчила структурную идентификацию **6**, но и позволила предложить химические доказательства образования **6** при распаде ArNOO [7–9].

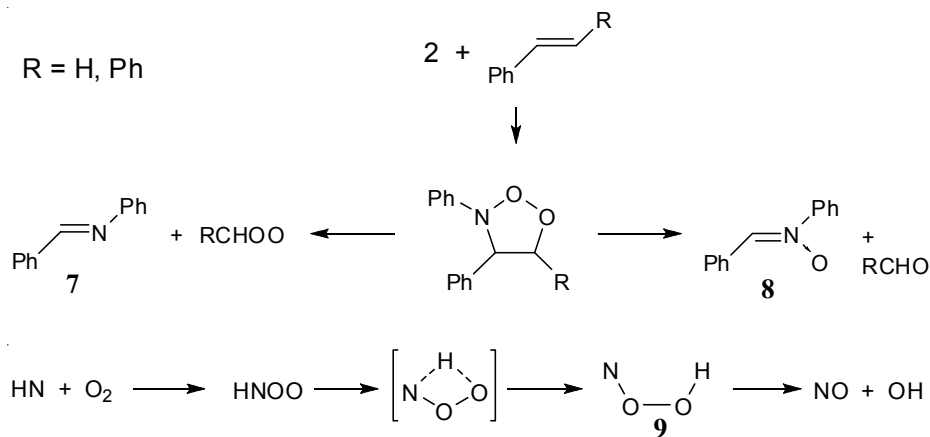
2. Проверка достоверности эксперимента. Ароматические нитрозооксиды – это биполярные частицы, поэтому для них характерно циклоприсоединение по кратным связям. В работе [10] показано, а в работе [11] подтверждено (!) образование имина **7** при циклоприсоединении **2** к стиролу. Казалось бы, какие тут могут быть сомнения! Однако наши теоретические исследования [12–13] свидетельствовали об ином механизме реак-

ции, а именно – об образовании нитрона **8** при распаде циклического интермедиата.

Было предположено [13], что причиной наблюдаемых противоречий являются вторичные фотолитические реакции, протекающие в условиях стационарного фотолиза, примененного для генерации нитрозооксидов в работах [10–11]. Разработанный нами нефотолитический метод генерации ArNOO [14] позволил избежать нежелательного влияния света и осуществить реакцию в «темновых» условиях. Проведенный методом ВЭЖХ анализ продуктов реакции фенилнитрозооксида с *транс*-стильбеном полностью подтвердил правоту теоретического прогноза: в реакционной массе присутствовали **8** и бензальдегид, а имин **7** обнаружен не был.

3. Получение принципиально новых знаний. В ряде процессов, имеющих важное значение для химии атмосферы, образуется нитрен NH , быстро окисляющийся далее молекулярным кислородом до простейшего нитрозооксида HNOO . В диапазоне температур 300÷1000 К основным каналом его превращения является образование пары радикалов – OH и NO . В работе [15] с помощью высокоуровневых квантово-химических расчетов изучен механизм этого превращения. Реакция протекает через ромбовидное переходное состояние с образованием удивительного интермедиата HOON **9**.

Строение и термодинамика **9** стала предметом специального теоретического исследования [16], которое подтвердило уникальные свойства этой частицы: она обладает сверхдлинной, не имеющей аналогов в химии пероксидов, связью OO



(~1.9 Å) и, вопреки канонам химии, достаточно стабильна при этом. Парадоксальное строение и свойства гидрооксида изонитрозила **9** были полностью подтверждены экспериментально методом Фурье–микроволновой спектроскопии и двой-

ного резонанса [17]. Следует особо отметить превосходное совпадение результатов теоретического прогноза и эксперимента.

Автор не разделяет точку зрения Эйринга, приведенную в начале статьи: крайние воззрения редко бывают верны. Однако не вызывает сомнения то, что прикладная математика в виде современной вычислительной квантовой химии уже сейчас стала мощным инструментом исследования химических превращений, обеспечивающим получение достоверных и точных данных о природе химической связи, реакционной способности. Дальнейший прогресс химии во всех направлениях автор связывает с тесным взаимодействием теории и эксперимента и прекращением устаревшего деления ученых на теоретиков и экспериментаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-04-97035), все вычисления проведены на суперкомпьютере центра коллективного пользования ИОХ УНЦ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чайникова Е.М., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. Фенилнитрозооксид: кинетика образования и гибели // Доклады АН. 2003. Т. 390, № 6. С. 796–798.
2. Сафиуллин Р.Л., Хурсан С.Л., Чайникова Е.М., Данилов, В.Т. Образование нитрозооксидов при фотолизе ароматических азидов: анализ продуктов, механизм и кинетические закономерности процесса // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45, № 5. С. 680–688.
3. Чайникова Е.М., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. Электронные спектры и кинетика гибели изомерных форм 4-метоксифенилнитрозооксида // Доклады АН. 2005. Т. 403, № 3. С. 358–360.
4. Чайникова Е.М., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. Изомерные формы арилнитрозооксидов: электронные спектры и реакционная способность // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47, № 4. С. 566–571.
5. Harder T., Stosser R., Wessig P., Bendig J. Low-Temperature Photochemistry of Nitro-Substituted Aromatic Azides; Subsequent Reactions of Intermediates // J. Photochem. Photobiol. 1997. V. 103, P. 105–113.
6. Талипов М.Р., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. Новая внутримолекулярная трансформация ароматических нитрозооксидов // Ж. физ. химии. 2012. Т. 86, № 2. С. 292–301.
7. Chainikova E.M., Safiullin R.L., Spirikhin L.V., Abdullin M.F. A Revised Mechanism of Thermal Decay of Arylnitroso Oxides // J. Phys. Chem. A. 2012. V. 116, № 31. P. 8142–8147.
8. Чайникова Е.М., Сафиуллин Р.Л., Спирихин Л.В. Окислительно-восстановительная изомеризация ароматических нитрозооксидов // Доклады АН. 2012. Т. 442, № 2. С. 200–202.
9. Чайникова Е.М., Сафиуллин Р.Л., Терегулова А.Н., Спирихин Л.В., Галкин Е.Г. Продукты фотоокисления 6-азидохинолина. Термический и фотохимический каналы расходования нитрозооксидов // Доклады АН. 2012. Т. 442, № 4. С. 493–496.
10. Ishikawa S., Tsuji S., Sawaki Y. Structure and reactivity of nitroso oxides // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113, № 11. P. 4282–4288.
11. Чайникова Е.М., Сафиуллин Р.Л., Файзрахманова И.М., Галкин Е.Г. Кинетика и продукты реакции арилнитрозооксидов с замещенными стиrolами // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50, № 2. С. 188–193.
12. Талипов М.Р., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. Квантовохимическое моделирование реакции нитрозооксидов с олефинами // Хим. физика. 2009. Т. 28, № 7. С. 17–25.
13. Талипов М.Р., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. Реакция нитрозооксидов с олефинами: согласованное или несогласованное присоединение? // Ж. физ. химии. 2011. Т. 85, № 3. С. 427–439.
14. Хурсан В.С., Шамукаев В.А., Чайникова Е.М., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. Кинетика и механизм дезоксигенирования нитрозобензолов соединениями трехвалентного фосфора // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 11. С. 2477–2486.
15. Talipov M.R., Khursan S.L., Safiullin R.L. RRKM and Ab Initio Investigation of the NH (X) Oxidation by Dioxygen // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113, № 23. P. 6468–6476.
16. Talipov M.R., Timerghazin Q.K., Safiullin R.L., Khursan S.L. No Longer a Complex, Not Yet a Molecule: A Challenging Case of Nitrosyl O-Hydroxide, HOON // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117, № 3. P. 679–685.

17. Crabtree K.N., Talipov M.R., Martinez O., O'Connor G.D., Khursan S.L., McCarthy M.C. Detection and Structure of HOON: Microwave Spectroscopy Reveals an O-O Bond Exceeding 1.9 Å. // *Science*. 2013. V. 342, № 6164. P. 1354–1357.



**~~INVESTIGATION OF PROPERTIES OF NITROSYL INTERMEDIATES,~~
*ADMIRABILE COMMERCIIUM OF QUANTUM THEORY AND EXPERIMENT***

© S.L. Khursan

Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Centre, Russian Academy of Sciences,
Ufa, Russian Federation

Highly reactive intermediates of nitrosyl nature were investigated by a complex of theoretical and experimental methods. It is shown by several examples that modern computational quantum chemistry and physicochemical experiment complement each other in gaining more knowledge about the chemistry of these compounds.

Key words: nitroso oxides, isonitrosyl hydroxide, quantum chemistry.

УДК 547

**СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
β-ХИТИНА И ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

© О.И. Богданова, Д.К. Поляков, Д.Р. Стрельцов, С.Н. Чвалун

Разработан метод получения биоразлагаемых нанокомпозитов, состоящих из фибрилл β-хитина, включенных в полимерную матрицу полиакриловой кислоты с различным содержанием полисахарида. Метод основан на полимеризации акриловой кислоты *in situ* в предварительно эксфолированном хитине. Эксфолиация проводится в водном растворе акриловой кислоты с концентрацией 1–1 г/л.

Ключевые слова: композит, хитин, полиакриловая кислота, эксфолиация, полимеризационное наполнение.

Полимерные нанокомпозиты относятся к многофазным материалам, состоящим из полимерной матрицы и нанонаполнителя. Особые свойства нанокомпозитов по сравнению с полимером и микрокомпозитом являются следствием наноразмерного эффекта (большой площади поверхности наполнителя) [1]. Необходимым условием улучшения физических свойств (механических, барьерных и пр.) нанокомпозитов является гомогенное распределение наполнителя в матрице, но этому препятствует сильная агрегация. Успешное получение и применение нанокомпозитов на основе найлон-6 и монтмориллонита привлекло многих исследователей как фундаментальной, так и прикладной областей науки. Исследовательская работа, проведенная Toyota Central R&D Labs Inc. [2], показала высокий потенциал полимеризационного наполнения (полимеризация *in situ*) как способа создания композитов на молекулярном уровне. При исследованиях нанокомпозитов на основе различных глин и найлона-6 было отмечено, что сила взаимодействия между матрицей

и наполнителем напрямую влияет на макроскопические механические свойства [2]. β-Хитин способен образовывать кристалло-сольваты с алифатическими аминами [3], которые проникают в кристаллическую решетку полисахарида, увеличивая межплоскостное расстояние по оси *b* кристалла. Аналогично в кристаллическую решетку β-хитина проникает акриловая кислота [4]. Причем при термической обработке набухшего в акриловой кислоте полисахарида образуется более стабильная ламеллярная структура, а набухание в растворителях увеличивается. Эти данные показывают, что между β-хитином и акриловой кислотой могут возникать сильные взаимодействия, что может быть использовано при создании композиционного материала на основе β-хитина и полиакриловой кислоты (ПАК).

Схема получения композиционного материала представлена на рис. 1. Исходный хитин в виде гладиусов кальмаров депротенировали воздействием раствора щелочи при комнатной температуре. Очистку от кар-

БОГДАНОВА Ольга Игоревна, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, e-mail: pishi.olge@gmail.com

ПОЛЯКОВ Дмитрий Константинович – к.х.н., Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», e-mail: polyakov@cc.nifhi.ac.ru

СТРЕЛЬЦОВ Дмитрий Ростиславович – к.ф.-м.н., Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, e-mail: streltsov.dmitry@gmail.com

ЧВАЛУН Сергей Николаевич – д.х.н., Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН), e-mail: s-chvalun@yandex.ru

боната кальция не проводили, так как согласно литературным данным [5], его содержание незначительно. Для предотвращения бактериального заражения при хранении в воде депротенированного хитина, в воду добавляли небольшое количество азидата натрия.

Эксфолиация хитина проходила с добавкой акриловой кислоты (Fluka) ($c = 1.1$ г/л, $pH = 3$) при перемешивании на магнитной мешалке в течение 4–5 часов, в результате получался вязкий однородный гель (рис. 2, а). Концентрация хитина в смеси 0.8 г/л. Стоит отметить, что при увеличении концентрации акриловой кислоты ($> 4-5$ г/л) или без ее добавления (< 0.9 г/л), депротенированный хитин при перемешивании лишь фрагментируется, а вязкость смеси не возрастает. Причиной возрастания вязкости смеси при эксфолиации является высокое характеристическое отношение получаемых фибрилл хитина. На изображении, полученном при помощи атомно-силового микроскопа (АСМ) (рис. 2, б, в), видно, что длина волокон хитина может достигать нескольких микрометров, диаметр фибрилл, согласно АСМ-изображению, – $12-16$ нм. Для исследования

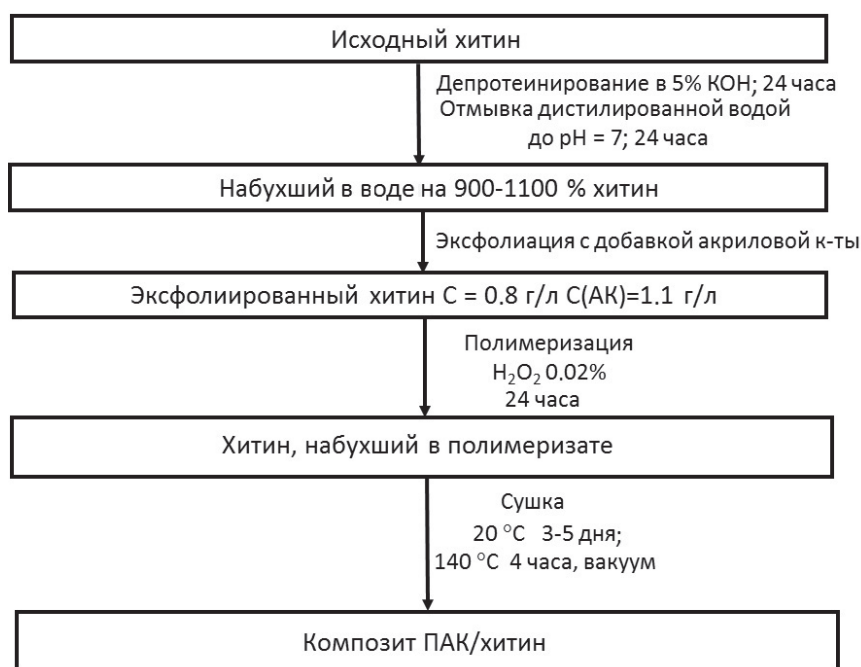


Рис. 1. Схема получения композита ПАК/хитин

эксфолированного хитина с помощью АСМ, гель разбавляли дистиллированной водой в 100 раз, наносили каплю полученной смеси на свежий скол слюды, а затем сушили при комнатной температуре. Стоит отметить, что это значение может быть завышено, так как диаметр фибрилл сопоставим с кривизной зонда микроскопа, а также возможна деформация частиц при сканировании. Фибриллы хитина представляют собой длинные волокна, таким образом, процесс эксфолиации с добавлением акриловой кислоты не приводит к значительному разрушению аморфной фазы нативных фибрилл хитина.

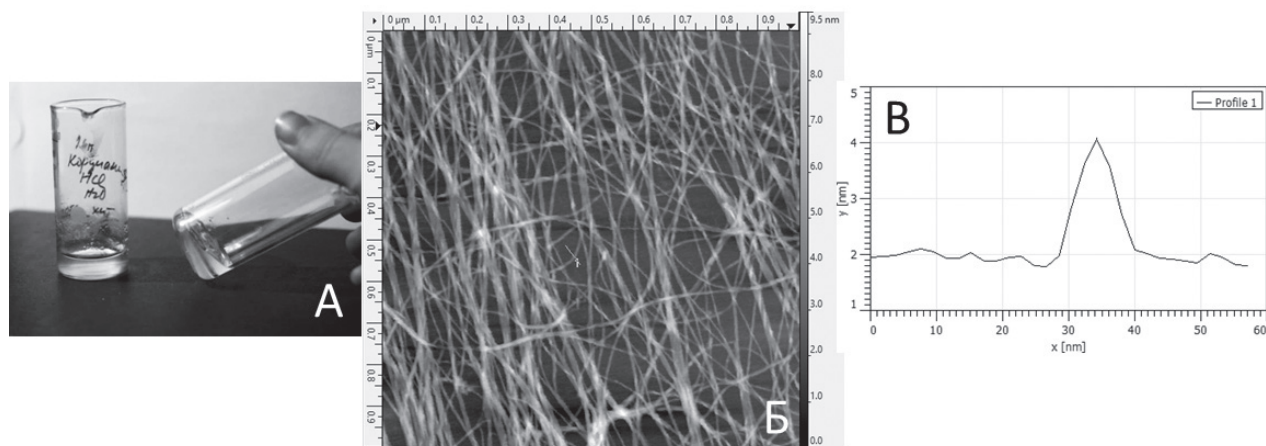


Рис. 2. Эксфолированный хитин: фотография геля $C_{\text{хит}} = 0.8$ г/л (а) и АСМ-изображение высушенного на слюде геля (б), поперечный профиль одной из фибрилл хитина (в)

Далее эксфолированный хитин ($c_{\text{хит}} = 0,8$ г/л) помещали в ампулу с вакуумным крапом, добавляли необходимое для получения композита количество акриловой кислоты (с содержанием хитина от 1 до 3%) и инициатор (35% H_2O_2 , Sigma Aldrich). Концентрация акриловой кислоты в полученной смеси составляла 2,5–3,0% мас., концентрация инициатора – 0,02% мас. по отношению к мономеру. Реакционную смесь дегазировали при помощи форвакуумного насоса и полимеризовали в течение 24 часов при комнатной температуре. Полимеризат помещали в «палец», на который была натянута полиэтиленовая пленка, и сушили при комнатной температуре в течение 3–5 дней. Полученную пленку (толщина 20–100 мкм), не снимая с «пальца», дополнительно сушили в вакуумном шкафу при 140°C. Полученная по данной методике пленка ограниченно набухает в воде. Равновесная степень набухания композитов с содержанием 1, 2 и 3% хитина равна 7,7, 5,6 и 2,4 соответственно. Сравнение набухания в воде пленки композита до и после высокотемпературной сушки в сравнении с пленкой из чистой ПАК показало, что высушенная при 140°C пленка при выдерживании в течение длительного времени в воде только ограниченно набухает и сохраняет форму, в то время как невысушенная пленка и пленка из чистого полимера полностью теряли форму. Это объясняется тем, что в процессе сушки происходит химическая сшивка полиакриловой кислоты с частицами хитина через образование связей между карбоксильными группами полимера и гидроксильными или свободными аминогруппами полисахарида. Косвенным доказательством химической сшивки между матрицей и наполнителем также является сохранение формы образца при нагревании до 250°C (рис. 3), в то время как температура стеклования ПАК составляет 120°C.

Таким образом, разработан метод эксфолиации β -хитина из кальмара в мягких условиях под действием акриловой кислоты. Полученные фибриллы хитина обладают высоким характеристическим отношением. Эксфолированный хитин был использован для

получения композита методом полимеризации *in situ*. Полученные композиты ограниченно набухают в воде вследствие химической сшивки матрицы и наполнителя.

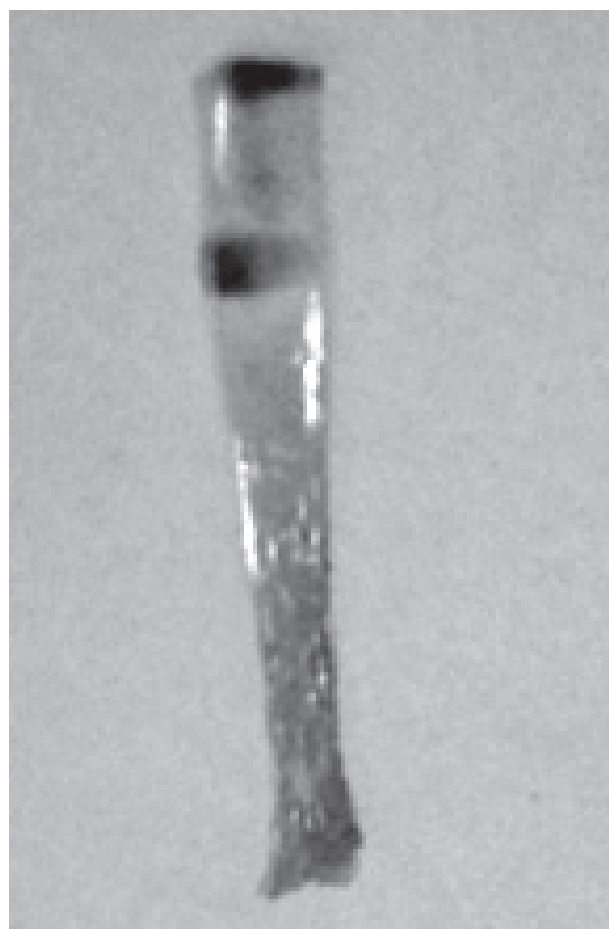


Рис. 3. Фотография образца композита ПАК/хитин с содержанием наполнителя 1% после нагрева до 250°C в режиме динамического деформирования (1 Гц)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 14-03-01132.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bordes, P., Pollet, E., Averous, L. Nanobiocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems // *Prog. Polym. Sci.* 2009. V. 34. P. 125–155.
2. Okada A., Usuki A. Twenty Years of Polymer-Clay Nanocomposites // *Macromol. Mater. Eng.* 2006. V. 291. P. 1449–1476.
3. Noishiki Y., Nishiyama Y., Wada M., Okada S., Kuga S. Inclusion Complex of β -Chitin and Aliphatic Amines // *Biomacromolecules.* 2003. V. 4, № 4. P. 944–949.

4. Saito Y., Tomotake Y., Shida S. Formation of a Lamellar Compound by Reaction of Acrylic Acid Crystalsolvated in Highly Crystalline β -Chitin // Biomacromolecules. 2007. V. 8, № 4. P. 1064–1068.

5. Kurita K. Chitin and Chitosan: Functional Biopolymers from Marine Crustaceans // Marine Biotechnology. 2006. V. 8. P. 203–226.



SYNTHESIS OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON β -CHITIN AND POLYACRYLIC ACID

© **O.I. Bogdanova^{1,2}, D.K. Polyakov², D.R. Streltsov¹, S.N. Chvalun^{1,2}**

¹N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

²National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, Russian Federation

The paper describes a method for producing biodegradable nanocomposites based on polyacrylic acid and β -chitin. The obtained composite was shown to contain fibrils incorporated in polymer matrix with different contents of polysaccharide. The method consists of *in situ* polymerization in the pre-exfoliated chitin. Exfoliation is carried out in an aqueous acrylic acid solution with a concentration of 1–1 g/l.

Key words: composite, chitin, polyacrylic acid, exfoliation, polymerisation *in situ*.

УДК 544.723

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ШРОТА ЛИШАЙНИКА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ НИКЕЛЯ (II)

© Р.В. Семенов, А.К. Смирнов, Т.В. Смотрина

Изучены сорбционные свойства шрота лишайника по отношению к ионам никеля (II). В рамках моделей Ленгмюра и Дубинина-Радушкевича оценены значения площади поверхности сорбента в набухшем состоянии и эффективной энергии активации, свидетельствующей о преобладающем вкладе физической сорбции ионов Ni(II) на шроте. Высокие значения степени и скорости извлечения никеля из водных растворов указывают на перспективность шрота лишайника в аспекте очистки воды от соединений никеля.

Ключевые слова: сорбция, Ni(II), лишайник, *Cladonia sylvatica*, атомно-абсорбционный анализ.

В последние годы большое внимание уделяется биосорбентам полисахаридной природы, представляющим собой вторичные ресурсы агропромышленного комплекса. В данном аспекте весьма перспективным материалом, по нашему мнению, являются шроты, остающиеся после извлечения из слоевищ лишайников биологически активных веществ. Имеются сведения об уникальной способности лишайников извлекать из окружающей среды и накапливать в своем слоевище различные элементы, в том числе и радиоактивные [1].

Основу слоевищ лишайников составляют полисахариды, такие как лишенин, изолихенин, галактоманнан и хитин. Их содержание достигает 70–80% в пересчете на сухое сырье [2]. Несмотря на невысокое содержание хитина в слоевищах лишайников (6–10%), степень его дезацетилирования значительно выше по сравнению с азотсодержащими полимерами клеточных стенок свободноживущих грибов [2]. Следовательно, при рассмотрении возможных механизмов сорбции с участием гидроксильных и карбоксильных групп биомолекул лишайников необходимо учитывать и хелатообразующие свойства первичных аминогрупп.

Для исследования использовали шрот, полученный в результате предварительной обработки лишайника рода *Cladonia sylvatica* органическими растворителями: ацетон, хлороформ, петролейный эфир в аппарате Сокслета с целью извлечения низкомолекулярных компонентов. Сорбцию ионов Ni(II) проводили в статических и динамических условиях из растворов NiCl₂ (модуль – отношение массы сорбента к объему раствора – 100) при 20°C. Концентрацию ионов никеля в растворе определяли фотометрически, согласно [3]. Содержание никеля в шротах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) с использованием спектрометра «АAnalyst-400». ИК-спектры исходных и Ni-содержащих воздушно-сухих образцов записывали на ИК-Фурье-спектрометре «ALPHA» фирмы «Bruker» в таблетках с KBr при 20°C. Изотермы сорбции паров воды измеряли с использованием анализатора удельной поверхности и пористости Autosorb iQ компании Quantachrome Instruments.

При рассмотрении возможных механизмов сорбции ионов металлов на полисахаридных сорбентах учитывают, как правило, процессы ионного обмена на карбоксильных

СЕМЕНОВ Роман Вениаминович, Марийский государственный университет,
e-mail: aksmi@yandex.ru

СМИРНОВ Александр Константинович – к.х.н., Марийский государственный университет,
e-mail: aksmi@yandex.ru

СМОТРИНА Татьяна Валерьевна – к.х.н., Поволжский государственный технологический университет, e-mail: tatyana-smotrina@yandex.ru

группах, комплексобразование с участием атомов азота амидных и ацетамидных групп и атомов кислорода гидроксильных групп и элементарного звена. Анализ ИК-спектров исходного и Ni-содержащего шрота показал, что степень деацетилирования хитина, входящего в состав препарата, оцененная по отношению интенсивностей полос при 1654 см^{-1} (амид I) и внутреннего стандарта (1040 см^{-1}), согласно [4] составляет порядка 36%, что согласуется с данными [2]. Полоса карбонильного поглощения в области 1730 см^{-1} свидетельствует о наличии в исследуемом шроте карбоксильных групп и, следовательно, о потенциальной возможности сорбировать ионы металлов по механизму ионного обмена. Однако определенная согласно [5] карбоксильная кислотность групп не превышает $0,24 \pm 0,02$ ммоль/г, что не позволяет рассчитывать на высокие сорбционные возможности шрота как катионообменника. Для Ni-содержащего препарата наблюдается увеличение интенсивности полосы амид-I при 1650 см^{-1} , исчезновение полос в области 1580 см^{-1} и 1545 см^{-1} , обусловленных деформационными колебаниями N-H связей. Это связано, по нашему мнению, с формированием в результате сорбции металлокомплексов, вовлекающих свободные пары электронов донорноакцепторных атомов азота.

Полисахариды, благодаря наличию полярных групп, обладают высоким сродством к молекулам воды. Поэтому при изучении механизма сорбции катионов металла в системе «биополимер–водный раствор электролита» необходимо учитывать влияние молекул растворителя. Изотермы сорбции паров воды шрота лишайников представлены на рис. 1. Там же приведены изотермы для наиболее изученных полисахаридов – микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) и хитозана. Все они подобны, имеют σ -образный вид, характерный для большинства частично-кристаллических стеклообразных полимеров, в которых в процессе сорбции развиваются высокоэластические деформации [6]. Результаты количественного анализа изотерм сорбции паров воды с использованием квазихимической мо-

дели сорбции (КХМ) [7] приведены в табл. 1, там же приведена предельная величина сорбции a_0 , отвечающая относительному давлению $P/P_s=1$. Концентрация активных центров и величина предельной сорбции в шротах лишайника существенно выше, чем в целлюлозе, и соизмерима с таковыми для хитозана, что предопределяет возможность использования лишайников в качестве альтернативного хитозану и более доступного сырья для создания гигроскопичных биоматериалов.

Таблица 1

Параметры КХМ

Образец	a_m , г/г	β	α	a_0 , г/г	R
МКЦ	0,30	0,856	15	0,206	0,999
Хитозан	0,72	0,955	10	1,593	0,999
Шрот	0,072	0,898	30	0,703	0,998
Шрот (0,1M NiCl ₂)	0,079	0,912	48	1,098	0,997

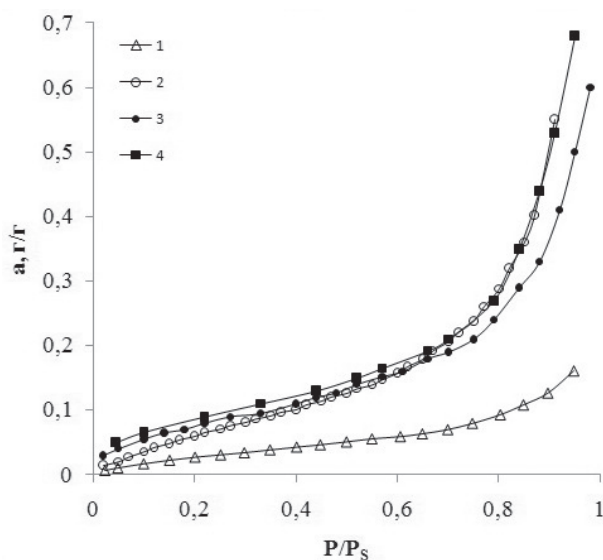


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды МКЦ (Sigma Aldrich Chemie GmbH) (1); хитозаном (степень ДА>0,75; ММ (3,1–3,5)*10⁵ (Sigma Aldrich Chemie GmbH)) (2); исходным (3) и Ni-содержащим (4) шрота лишайника

Увеличение содержания катионов металла в шроте приводит к росту величин a_m и a_0 . Это может быть обусловлено разрыхлением структуры материала за счет координации Ni(II) с функциональными группами макромолекул, а также дополнительным связыванием молекул воды ионами Ni²⁺ при их гидратации, что необходимо учитывать при анализе закономерности

стей ионной адсорбции. На это указывает и закономерный рост констант α и β , характеризующих «жесткость» цепей полимера. В частности, параметр β показывает возможность в результате кинетической подвижности звеньев предоставить пространство для размещения молекулы сорбата: чем больше β , тем больше подвижность матрицы полимера [7].

Для определения сорбционной емкости шрота лишайника к ионам Ni(II) получена изотерма сорбции из водных растворов NiCl₂ при 20°C (рис. 2). При описании изотерм сорбции ионов металлов на полимерных сорбентах используют различные модельные представления. Несмотря на то что реальная поверхность шрота не характеризуется наличием энергетически эквивалентных адсорбционных центров, например, по причине его многокомпонентного полимерного состава, экспериментальные данные достаточно хорошо аппроксимируются в рамках модели Ленгмюра, что позволяет приближенно оценить величину предельной сорбции (a_0), а также удельную поверхность ($S_{уд}$) сорбента в набух-

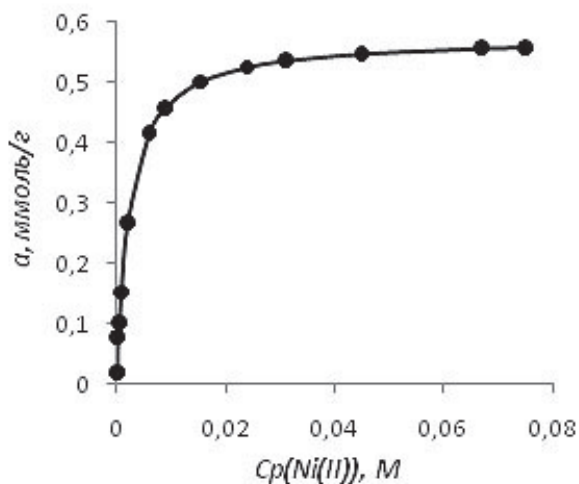


Рис. 2. Изотерма сорбции Ni(II) шротом

шем состоянии (табл. 2). Последнюю оценивали, рассматривая в качестве геометрических размеров «посадочной площадки», размер гидратированного иона Ni²⁺.

В ряде работ для описания процесса сорбции из жидкой фазы на потенциально неоднородных поверхностях часто используется уравнение Дубинина-Радушкевича, позволяющее оценить величину эффективной энергии активации [8]:

$$\ln \frac{a_0}{a} = \left(\frac{RT}{E_{ef}} \right)^2 \cdot \left[\ln \frac{C_0}{C} \right]^2,$$

где a – величина равновесной сорбции, моль/г, a_0 – величина предельной сорбции, моль/г, E_{ef} – эффективная энергия сорбции, Дж/моль, C и C_0 – исходная и равновесная концентрация соответственно, моль/л.

Величины предельной сорбции ионов никеля (II) шротом лишайника, полученные с применением рассмотренных моделей в целом, согласуются друг с другом (см. табл. 2). Шрот лишайника *Cladonia sylvatica* в контексте сорбционной способности по отношению к ионам Ni(II) (см. табл. 2), как оказалось, занимает промежуточное положение между такими актуальными биополимерами, как целлюлоза ($a_0 \approx 16$ мг/г) [8] и хитозан ($a_0 \approx 60$ мг/г) [9], что связано, по нашему мнению, с низким содержанием азотсодержащих полимеров в слоевищах лишайника.

Значение эффективной энергии активации, полученное по уравнению Дубинина-Радушкевича свидетельствует о преобладающем вкладе физической сорбции ионов Ni(II) на шроте. Данный факт подтверждается также результатами атомно-абсорбционной спектроскопии¹, указывающими на то, что большая часть сорбированного никеля удаля-

Таблица 2

Результаты обработки изотерм сорбции ионов Ni(II) из водного раствора NiCl₂

Модель Ленгмюра				Уравнение Дубинина-Радушкевича	
$a_0, мг/г$	$K, л/моль$	R	$S_{уд}, м^2/г$	$a_0, мг/г$	$E_{ef}, кДж/моль$
33,81±0,01	434±1	0,998	140±2	29,82±0,02	0,94±0,01

¹ Содержание никеля: в исходном шроте – 1,3±0,1 мг/кг; в металлокомплексе шрота, полученного из 0,1М раствора NiCl₂, – 6899±1 мг/кг.

ется в процессе «отмывки» шрота дистиллированной водой и весьма привлекательно в аспекте регенерации сорбента.

Кроме того, степень извлечения Ni(II) из водных растворов с концентрациями менее 10^{-3} моль/л, определяемая по формуле:

$$\alpha = \frac{(C_0 - C) \cdot 100\%}{C_0},$$

составляет более 70%, что, с учетом ПДК ионов никеля в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования ($1,7 \cdot 10^{-6}$ М), указывает на перспективность использования шрота для очистки воды от соединений никеля.

Одной из важнейших технологических характеристик сорбента является, как известно, скорость достижения сорбционно-десорбционного равновесия. В связи с этим нами была поставлена задача определения кинетических особенностей сорбции ионов Ni(II) из раствора. Как оказалось, 70 и 90% от величины максимальной степени извлечения металла при данной концентрации Ni(II) достигается шротом за время порядка 3 и 20 минут соответственно, что является весьма актуальным с точки зрения использования данного биосорбента в динамическом режиме концентрирования металла из раствора.

Значительное влияние на величину сорбции в полисахаридных сорбентах оказывает, как известно, рН раствора [8]. Диапазон кислотности среды, соответствующий максимальной сорбционной емкости обусловлен с одной стороны соотношением энергий взаимодействия катионов металла и водорода с активными центрами полимера, а с другой стороны – значениями рН среды, определяющими начало образования осадков гидроксидов и основных солей металлов. Было показано, что в сильноокислой области катионы Ni(II) практически не извлекаются из раствора ($a \approx 1$ мг/г). В области рН от 2 до 4 наблюдается резкий рост величины сорбции. Широкий диапазон рН (от 4 до 10 единиц рН) – плато максимальной сорбционной емкости шрота представляет большой практический интерес: нет необходимости в пред-

варительной подготовке очищаемой воды доведением ее до оптимального значения кислотности.

Высокая сорбционная способность шрота по отношению к парам воды и ионам Ni(II), устойчивость в кислых водных средах, а также высокая скорость достижения сорбционно-десорбционного равновесия и широкий диапазон рН максимальной сорбционной способности, определяют возможность использования лишайников в качестве альтернативного целлюлозе и хитозану сырья для создания сорбционных биоматериалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соловьева М.И., Кудинова З.А., Кузьмина С.С. Содержание микроэлементов в слоевищах лишайников родов *Cladonia* и *Cetraria* в зависимости от места произрастания // Наука и образование. 2007. № 3. С. 118–122.
2. Мейчик Н.Р., Любимова Е.Г., Ермаков И.П. Ионообменные свойства клеточной стенки кустистого лишайника *Cladonia Rangiferina* // Физиология растений. 2010. Т. 57, № 2. С. 273.
3. ПНД Ф 14.1.46-96. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации никеля в сточных водах фотометрическим методом с диметилглиоксимом.
4. Вихорева Г.А. Синтез и свойства водорастворимых производных хитина: дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГТА им. А.Н. Косыгина, 1998. 317 с.
5. Подтероб А.П. Определение катионообменной емкости некоторых видов растительного сырья и материалов на его основе // Вестник БГУ. Сер. 2. 2008. № 3. С. 76–81.
6. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Щербина А.А. и др. Сорбция и диффузия воды в поливинилпирролидоне // ВМС. 2008. Т. 50 (А), № 6. С. 977–988.
7. Клюев Л.Е., Гребенников С.Ф. Термодинамические закономерности квазихимической модели сорбции паров набухающими полимерами // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72, № 3. С. 534–537.
8. Никифорова Т.И. Физико-химические основы хемосорбции ионов d-металлов модифицированными целлюлозосодержащими материалами: дис. ... д-ра хим. наук. М.: ФГБОУ ВПО «Ивановский го-

сударственный химико-технологический университет», 2014. 365 с.

9. Горовой Л.Ф., Косяков В.Н. Сорбционные свойства хитина и его производных // Хитин и хито-

зан: получение, свойства и применение / под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. М.: Наука, 2001. С. 217–246.



SORPTION PROPERTIES OF LICHEN GROATS IN RELATION TO Ni(II) IONS

© R.V. Semenov¹, A.K. Smirnov¹ T.V. Smotrina²

¹Mari Sate University, Yoshkar-Ola, Russian Federation

²Volga State University of Technology, Yoshkar-Ola, Russian Federation

Sorption properties of lichen groats in relation to Ni(II) ions were studied. The surface area of the sorbent in the swollen state and effective activations energy were estimated in terms of the Langmuir and Dubinin-Radushkevich models. This attests to the prevailing contribution of physical adsorption of Ni(II) ions to groats. High extent and rate of extraction of Ni(II) from water solutions indicate the efficiency of lichen groats in water purification from Ni compounds.

Key words: sorption, Ni(II), lichen, *Cladonia sylvatica*, atomic sorption analysis.

СКОРОСТЬ ДЕФОРМАЦИИ КАЛЬЦИТА В ПРИСУТСТВИИ ХЕЛАТИРУЮЩИХ АГЕНТОВ

© Я.И. Симонов, И.Ф. Газизуллин, З.Н. Скворцова, В.Ю. Траскин

При исследовании деформации под напряжением смоченного водой порошка кальцита показано, что скорость деформации зависит от состава раствора: введение в водный раствор хелатирующих агентов (оксиэтилидендифосфоновой кислоты или нитрилтриуксусной кислоты) значительно уменьшает скорость деформации. Сопоставление действия исследованных хелатантов на скорость растворения и роста кристаллов кальцита в отсутствие напряжения позволяет сделать вывод об определяющей роли стадии роста кристаллов в процессе деформации по механизму рекристаллизационной ползучести (растворения-пересадки под давлением).

Ключевые слова: рекристаллизационная ползучесть, кальцит, хелатирующие агенты, скорость растворения, скорость кристаллизации, адсорбция.

Введение. Выяснение механизмов влияния состава среды на деформацию карбонатов по механизму растворения-пересадки под давлением (РП) актуально в связи с целым рядом задач, таких как описание компактизации карбонатных пород, ведущей к снижению их пористости и проницаемости, оценка последствий медленной эволюции заводненных нефтяных пластов, изучение диагенеза морских осадков, сохранение памятников культуры. В литературе имеется большое число работ, в которых изучается влияние различных добавок на скорость растворения или роста карбоната кальция, однако практически отсутствуют работы, в которых эти процессы рассматриваются в условиях действия напряжения. Определить, на какой из стадий РП (растворение в напряженных участках, диффузионный перенос растворенного материала в ненапряженную область или осаждение) действуют добавки – значит продвинуться в сторону понимания механизма их влияния.

В данной работе выяснялось, какое действие на скорость компактирования порошков CaCO_3 и деформацию природного известняка оказывают хелатанты, способные, как известно, сильно влиять на скорость растворения и/или осаждения карбоната кальция при отсутствии напряжений.

Объекты и методы исследования. Механические испытания проводились на порошке кальцита марки ЧДА со средним размером частиц 25 ± 8 мкм в матрице диаметром 8 мм. Испытания проводили на приборе ИЗВ-1, позволяющем осуществлять дозированную одноосную сжимающую нагрузку на образцы и измерять время с точностью до 1 мсек и смещение пуансона H с точностью до 0,1 мкм. На первом этапе в течение 30 мин задавалась нагрузка 25 Н, что соответствовало номинальному напряжению (в расчете на диаметр пуансона) 0,52 МПа. Затем напряжение сбрасывалось до 0,2 МПа, благодаря чему в течение некоторого време-

СИМОНОВ Ярослав Игоревич, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, e-mail: yarsimonoff@mail.ru

ГАЗИЗУЛЛИН Ильяс Фирдаусович, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, e-mail: ilyasg@mail.ru

СКВОРЦОВА Зоя Николаевна – д.х.н., Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, e-mail: zskvor@yahoo.com

ТРАСКИН Владимир Юрьевич – к.х.н., Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, e-mail: traskine@yahoo.com

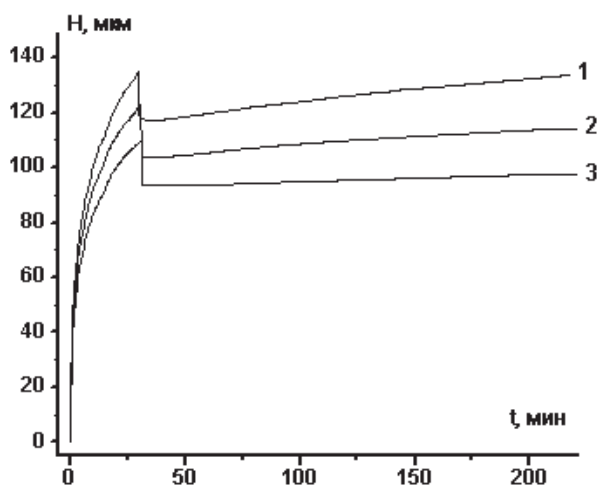


Рис. 1. Типичные кривые деформации порошка кальцита в отсутствие (1) и в присутствии ОЭДФ: $C=10^{-5}$ М (2), 10^{-3} М (3)

ни можно было измерять скорость уплотнения порошка при постоянной площади контактов между частицами.

В качестве добавок к водному раствору использовались оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ) и нитрилотриуксусная кислота (Трилон А) в интервале концентраций от 10^{-9} до 10^{-3} М. Растворы готовились из насыщенного раствора CaCO_3 (рН 8,2) добавлением в него хелатанта; значение рН поддерживали постоянным, подщелачивая раствор.

Скорость растворения кальцита определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии на индуктивно связанной плазме (прибор ULTIMA 2С Jobin Yvon) по результатам измерения концентрации кальция и примесных катионов в потоке растворов, омывающих монокристалл природного кальцита.

Для оценки влияния хелатантов на скорость кристаллизации карбоната кальция проводили его синтез по методике, описанной в работе [1]. Распределение частиц по размеру во взвеси, образующейся сразу после приготовления, определяли на седиментометре СВ-1.

Результаты и их обсуждение. При пресовании сухого порошка (или порошка, смоченного нерастворяющей жидкостью) после предварительного уплотнения не наблюдается заметного перемещения пуансона, в то время как порошок, пропитанный собственным

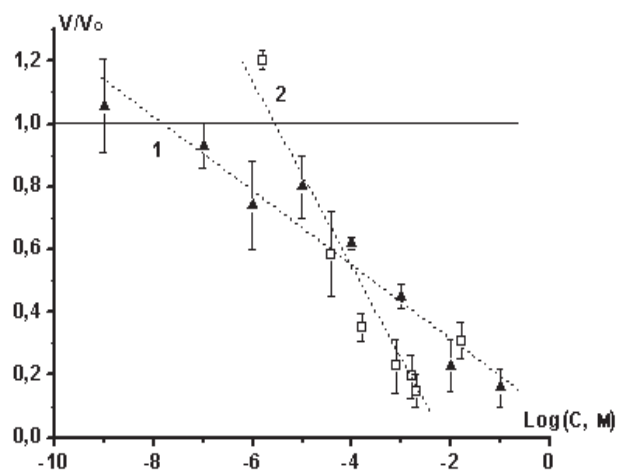


Рис. 2. Зависимость относительной скорости деформации V/V_0 (V и V_0 – скорости в присутствии и в отсутствие добавки) от концентрации ОЭДФ (1) и Трилона А (2)

насыщенным водным раствором, продолжает уплотняться со скоростью, сохраняющейся практически постоянной в течение 6–8 часов.

Типичные кривые деформации порошка кальцита при разных концентрациях добавки ОЭДФ представлены на рис. 1. Расчет скоростей деформации на втором этапе (после предпрессовки) в присутствии добавок показал, что при возрастании их концентрации скорость деформации значительно замедляется (рис. 2).

В литературе имеются указания на то, что фосфоновые кислоты адсорбируются на кальците, замедляя как растворение, так и рост кристаллов [2–4]. Проведенные нами измерения скорости растворения кальцита показали, что замедление скорости наблюдается в широком диапазоне концентраций водных растворов ОЭДФ. В то же время присутствие Трилона А, в отличие от ОЭДФ, заметно ускоряет растворение кальцита (рис. 3).

Для сравнения влияния добавок на скорость роста кристаллов были определены размеры частиц кальцита, образующихся в процессе синтеза в присутствии ОЭДФ и Трилона А. Средний размер частиц выпадающего осадка, определенный по данным седиментационного анализа, зависит от концентрации добавки, причем ОЭДФ действует в гораздо большей степени, чем Трилон А (рис. 4).

Влияние добавок на размер образующихся частиц может проявляться на стадии нук-

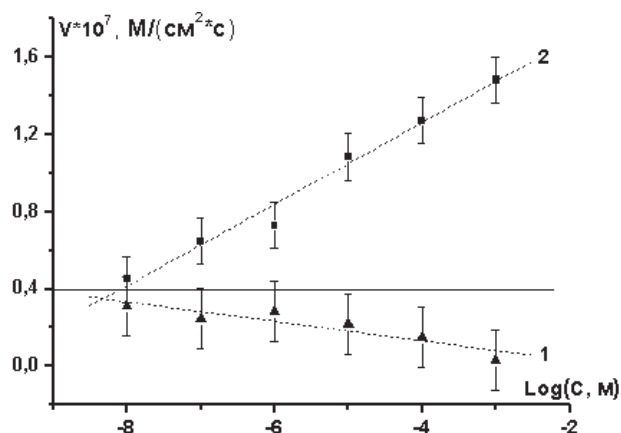


Рис. 3. Концентрационные зависимости скорости растворения кальцита в присутствии ОЭДФ (1) и Трилона А (2)

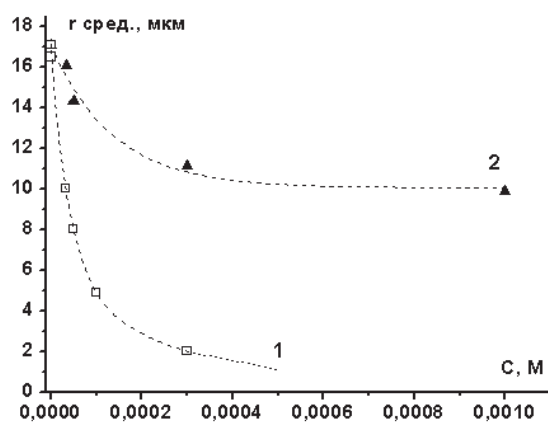


Рис. 4. Зависимость среднего размера частиц кальцита от концентрации ОЭДФ (1) и Трилона А (2)

леации или роста кристаллов, а также в процессе их дезагрегации. Согласно [5], добавки ОЭДФ практически не влияют на процесс нуклеации кристаллов кальцита, а проведенные нами измерения показывают, что введение хелатантов через некоторое время после образования осадка CaCO_3 не приводит к изменению размеров частиц. Эти данные говорят о том, что примесь, скорее всего, оказывает влияние на стадии роста кристаллов.

В литературе имеются указания на то, что процесс рекристаллизационной ползучести порошков карбоната кальция происходит в граничном режиме (т.е. лимитирующей стадией, по крайней мере, при деформации, не превышающей нескольких процентов, является растворение или осаждение) [6]. Замедление ползучести в присутствии добавок как повышающих, так и понижающих скорость растворения кальцита, но значительно замедляющих рост кристаллов, свидетельствует в пользу того, что в данном случае скорость процесса лимитируется осаждением растворенного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wray J. L., Daniels F. Precipitation of Calcite and Aragonite // Journ. of the American Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 2031–2033.
2. Spanos N., Kanellopoulou D.G., Petros G. The Interaction of Diphosphonates with Calcite Surfaces: Understanding the Inhibition Activity in Marble Dissolution // Langmuir. 2006. V. 22. P. 2047–2081.
3. Hamza S. M., Hamdona S. K.. Dissolution of Calcium Carbonate Carbonate Crystals: A Constant-composition Kinetic Study // Journ. of the Chem. Soc., Faraday Trans.. 1992. V. 88. P. 2713–2716.
4. Xyla A., Koutsoukos P. Effect of Diphosphonates on the Precipitation of Calcium Carbonate in Aqueous Solution // Journ. of the Chem. Soc., Faraday Trans. 1987. V. 83. P. 1477–1484.
5. Kanellopoulou D. G., Koutsoukos P. G. The Calcitic Marble/Water Interface: Kinetics of Dissolution and Inhibition with Potential Implications in Stone Conservation // Langmuir. 2003. V. 19. P. 5691–5699.
6. Zhang X., Spiers C.J. Compaction of Granular Calcite by Pressure Solution at Room Temperature and Effects of Pore Fluid Chemistry // Intern. Journ. of Rock Mechanics & Mining Sci. 2005. V. 42. P. 950–960.

CALCITE DEFORMATION RATE IN THE PRESENCE OF CHELATING AGENTS

© Ya.I. Simonov, I.F. Gazizullin, Z.N. Skvortsova, V.Yu. Traskin

Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russian Federation

Compressive strain rate of wetted calcite depends upon the composition of water solution. Chelating agents such as 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic and nitrilotriacetic acids slow down the pressure solution creep of calcite powder. The effect of the same compounds on dissolution and crystallization rates of calcite crystals has been studied. The crystallization rate is likely to be the limiting stage in the dissolution-precipitation deformation of calcite.

Key words: pressure solution, calcite, chelating agents, dissolution rate, precipitation rate, adsorption.

УДК 577.151

РЕГУЛЯЦИЯ АКТИВНОСТИ ЛИПАЗЫ *CANDIDA RUGOSA* В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ЖЕЛЧНЫХ КИСЛОТ

© Л.Р. Богданова, Т.А. Коннова, Ю.Ф. Зуев

Проведено комплексное исследование влияния солей желчных кислот на реакцию ферментативного гидролиза липазой *Candida rugosa* субстрата п-нитрофениллаурата. Определены константы скорости и энергии активации элементарных стадий реакции гидролиза п-нитрофениллаурата липазой *Candida rugosa* в растворах дезоксихолата натрия. Установлено, что регуляция активности липазы в растворах амфифильных соединений осуществляется за счет изменения формы организации субстрата и его доступности к активному центру фермента.

Ключевые слова: липаза, соли желчных кислот, мицеллярные агрегаты.

Липазы – ферменты, расщепляющие сложноэфирные связи, функционируют на поверхности раздела фаз вода–масло. Целью работы являлось исследование молекулярных механизмов регуляции активности липаз в микрогетерогенных системах на основе солей желчных кислот и поиск взаимосвязи между физико-химическими и каталитическими характеристиками систем. В работе использовали липазу *Candida rugosa* (КФ 3.1.1.3, Sigma, США). Для модификации физико-химических характеристик межфазной поверхности, образованной субстратом (п-нитрофениловым эфиром лауриновой кислоты (ПНФЛ, MP Biomedicals LLC)), был использован ряд натриевых солей желчных кислот (СЖК), отличающихся числом и расположением гидроксильных групп: дезоксихолат натрия (ДХН), хенодезоксихолат натрия (ХДХН), холат натрия (ХН).

Для расчета кинетических показателей использовали данные изменения оптической плотности при длине волны 400 нм (поглощение анионной формы п-нитрофенола). Величины максимальных скоростей реакций

и констант Михаэлиса определяли из зависимостей начальных скоростей гидролиза от концентрации субстрата в координатах Лайнуивера-Берка [1].

ПНФЛ – гидрофобное соединение, труднорастворимое в воде. Известно, что при концентрациях выше 10 мкМ происходит его самоассоциация, и образуются мицеллярные агрегаты [2]. Проведенная оценка растворимости ПНФЛ в воде и в растворах: дезокси-, хенодезокси- и холата натрия, согласно известной методике [3], показала что в исследованном ряду СЖК растворимость ПНФЛ возрастает по мере увеличения гидрофобности амфифилов. Метод ЯМР-самодиффузии (1Н ЯМР ФП с ИГМП, 600.13 МГц) на примере ДХН позволил проанализировать изменение структуры коллоидной системы, образованной субстратом, при варьировании концентрации СЖК (табл. 1).

Характер изменения радиуса частиц свидетельствует о взаимодействии ПНФЛ с ДХН и образовании смешанных агрегатов. Ниже ККМ молекулы ДХН встраиваются в агрегаты, образованные водонерастворимым суб-

БОГДАНОВА Лилия Рустемовна – к.б.н., Казанский институт биохимии и биофизики КазНЦ РАН, e-mail: chemli@mail.ru

КОННОВА Татьяна Анатольевна – к.б.н., Казанский институт биохимии и биофизики КазНЦ РАН, e-mail: tatiana.a.konnova@gmail.com

ЗУЕВ Юрий Федорович – д.х.н., Казанский институт биохимии и биофизики КазНЦ РАН, e-mail: yufzuev@mail.ru

стратом. По достижении ККМ образующиеся мицеллы «растворяют» ПНФЛ за счет его солюбилизации. При высоких концентрациях ДХН размер смешанных агрегатов не отличается от размера индивидуальных мицелл ДХН.

Таблица 1

Влияние концентрации ДХН на коэффициент самодиффузии и радиус ассоциатов ПНФЛ

$C_{ДХН}$, мМ	$D_{ДХН}$, 10^{-10} м ² /с	$D_{ПНФЛ}$, 10^{-10} м ² /с	$R_{ПНФЛ}$, нМ
0		0.09	20
0.1	4.29	0.037	48
2.5	4.28	0.06	30
5	4.08	0.23	7.8
7	4.00	0.63	2.9
10	3.24	0.70	2.5
19	2.40	1.50	1.2
30	1.90	1.25	1.4

Для анализа влияния СЖК на структуру липазы *Candida rugosa* использовалась модель дискретных классов триптофанов в белке [4]. В растворах ДХН наблюдался красный сдвиг флуоресценции обоих компонентов (табл. 2), что говорит об увеличении полярности микроокружения триптофановых остатков, проникновении молекул растворителя вглубь фермента и, как следствие, разворачивании белка. В растворах ХН и ХДХН, в отличие от раствора ДХН, не происходило достоверного изменения положения максимума флуоресценции обоих компонентов.

Таблица 2

Положение максимумов суммарной флуоресценции (λ_{max}) остатков триптофана липазы *Candida rugosa* и положения максимумов компонентов (λ_{max}^I и λ_{max}^{II}) в буфере и в растворах ПАВ ($C_{ПАВ} = 1$ мМ, рН=7.2)

Система	λ_{max} , нМ	λ_{max}^I , нМ	λ_{max}^{II} , нМ
Буфер	340.0	328.6	356.6
ДХН	349.2	332.6	360.8
ХДХН	345.5	329.0	357.3
ХН	345.2	328.5	357.3

При анализе кинетических данных реакции ферментативного гидролиза ПНФЛ ли-

пазой в растворах СЖК были получены колоколообразные зависимости начальных скоростей реакции от концентрации натриевых солей холевой, хенодезоксихолевой и дезоксихолевой кислот. Наблюдалась концентрационная зависимость активности фермента с максимумом при концентрации 4-8 мМ (ДХН), 6 мМ (ХДХ) и 12 мМ (ХН), которая примерно в два раза выше ККМ (рис. 1).

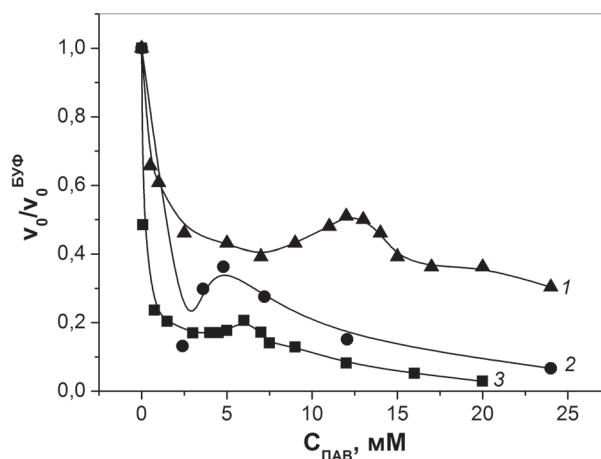


Рис. 1. Зависимость активности липазы *Candida rugosa* от концентрации СЖК: 1 – ХН, 2 – ДХН, 3 – ХДХН (рН=7.2, 23°C)

Для того чтобы понять молекулярные механизмы действия СЖК на каталитический процесс на примере ДХН был проведен анализ изменения констант скорости, энергий активаций элементарных стадий изучаемой реакции и эффективности катализа (s) с концентрацией амфифила. Сравнительный анализ данных (табл. 3) показал, что ДХН влияет на все элементарные стадии реакции. Максимальная скорость реакции и константа Михаэлиса меняются нелинейно с ростом концентрации СЖК, однако эффективность катализа снижается по сравнению с буферным раствором. Сравнение степени изменения констант k_1 , k_{-1} и k_2 в растворах ДХН позволило заключить, что уменьшение эффективности катализа в большей степени определяется изменением константы скорости диссоциации фермент-субстратного комплекса k_{-1} . Уменьшение энергии активации этой стадии может быть вызвано дестабилизацией этого комплекса в растворах ДХН; в результате происходит смещение равновесия обратимой

Константы скорости, энергии активации элементарных стадий реакции и эффективность катализа для реакции ферментативного гидролиза ПНФЛ в буфере и в растворах ДХН (для 25°C при условии $k_2 \ll k_3$)

СДХН, мМ	$k_1, 10^6 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$	$k_{-1}, \text{с}^{-1}$	$k_2, \text{с}^{-1}$	$E_1, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$E_{-1}, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$E_2, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$s, 10^6 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$
0	2.6	$9.2 \cdot 10^{-2}$	27.2	26.0	372.6	61.1	2.7
4	1.5	3.3	5.1	47.7	185.1	51.9	0.9
4.8	7.7	$4.6 \cdot 10^{-2}$	12.6	41.9	41.0	84.6	0.2

стадии образования фермент-субстратного комплекса в сторону исходных реагентов.

Можно предположить, что агрегация ДХН способствует локальному концентрированию участников реакции, облегчая образование фермент-субстратного комплекса (мицеллярный каталитический эффект). Однако в целом эффективность катализа остается низкой. Сравнивая энергию активации процессов диссоциации фермент-субстратного комплекса (E_{-1}) и процесса ацилирования фермента (E_2), можно заключить, что, несмотря на увеличение константы скорости образования фермент-субстратного комплекса в 4.8 мМ растворе ДХН, эффективность катализа и там остается низкой вследствие непродуктивного распада комплекса. С ростом концентрации СЖК происходит изменение характера каталитической системы: образующиеся мицеллы сольбилизируют субстрат, меняя его доступность к активному центру фермента. Таким образом, регуляция активности липазы *Candida rugosa* в микрогетерогенных растворах на основе СЖК в первую очередь

осуществляется за счет изменения состояния субстрата в растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 14-03-31151 мол_а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корниш-Боуден Э. Основы ферментативной кинетики / под ред. Б.И. Курганова. М.: Мир, 1979. 280 с.
2. Menger F.M. Chemistry of interfacial organic processes // Pure Appl. Chem. 1979. V. 51. P. 999–1007.
3. Аблакова Ю.Р., Миргородская А.Б., Захарова Л.Я., Валева Ф.Г. Системы на основе неионных амфифильных соединений: агрегация и каталитические свойства // Изв. АН., Сер. Хим. 2010. Т. 4. С. 768–773.
4. Reshetnyak Y.K., Burstein E.A. Decomposition of protein tryptophan fluorescence spectra into log-normal components. II. The statistical proof of discreteness of tryptophan classes in proteins // Biophys. J. 2001. V. 81. P. 1710–1734.

CANDIDA RUGOSA LIPASE ACTIVITY REGULATION IN MICELLAR SOLUTIONS OF BILE SALTS

© L.R. Bogdanova, T.A. Konnova, Yu.F. Zuev

Kazan Institute of Biochemistry and Biophysics, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Science, Kazan, Russian Federation

A complex study of bile salts influence on p-nitrophenyl laurate fermentative hydrolysis by lipase *Candida rugosa* was carried out. The rate and activation energy constants of elementary reaction steps of p-nitrophenyl laurate hydrolysis by lipase *Candida rugosa* in solutions of sodium deoxycholate were determined. It was found that regulation of the lipase activity in solutions of amphiphilic compounds is carried out by changing the shape of the substrate organization and its accessibility to the active site of the enzyme.

Key words: lipase, bile salts, micellar aggregates.

УДК 544.77.022.532+544.77.051.62

МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ И СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ЖЕЛЧНЫХ КИСЛОТ

© Ю.А. Валиуллина, Л.Р. Богданова, Б.З. Идиятуллин, Ю.Ф. Зуев

Исследованы процессы мицеллообразования и солюбилизации в растворах двух солей желчных кислот, отличающихся числом гидроксильных групп: холата и дезоксихолата натрия. Методом ЯМР получены концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии в их растворах. Определены критические концентрации мицеллообразования, гидродинамические радиусы молекул СЖК и их мицелл. Установлено, что в отличие от традиционных ПАВ мицеллообразование в растворах солей желчных кислот происходит ступенчато. Исследованы солюбилизационные свойства мицеллярных растворов солей желчных кислот.

Ключевые слова: ПАВ, соли желчных кислот, мицеллы, структура, солюбилизация.

Соли желчных кислот (СЖК) – природные амфифильные соединения, имеющие важное физиологическое значение. Они участвуют в пищеварении, солюбилизируя холестерин и другие пищевые липиды. Благодаря физиологической совместимости и способности к солюбилизации СЖК используют в фармацевтической промышленности для доставки лекарств [1]. СЖК, в отличие от традиционных ПАВ, обладают уникальной структурой (рис. 1).

Их основу составляет жесткое стерановое ядро с гидрофобными метильными и метиленовыми группами с одной стороны молекулы, и полярными гидроксильными и карбоксильными группами с другой. Пространственное расположение гидрофобных и гидрофильных групп таково, что молекулы обладают плоскостной амфифильностью: имеется выпуклая гидрофобная область и вогнутая гидрофильная [1]. Особенности строения СЖК отражаются на их агрегационном по-

ведении, а также влияют на их способность к солюбилизации. В связи с уникальным строением СЖК, их биологической активностью и широким применением эти вопросы в настоящее время активно изучаются [1–2].

Целью работы было охарактеризовать агрегационные свойства двух СЖК, отличающихся числом гидроксильных групп: холата и дезоксихолата натрия (ХН и ДХН соответственно, рис. 1), а также проследить, как особенности агрегации отражаются на солюбилизационных свойствах их растворов. Для исследования агрегации СЖК применяли

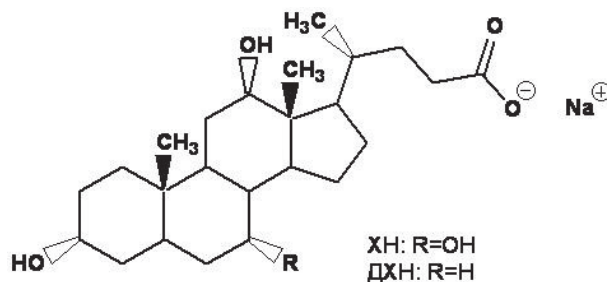


Рис. 1. Структура исследуемых СЖК

ВАЛИУЛЛИНА Юлия Анатольевна, Казанский институт биохимии и биофизики КазНЦ РАН, e-mail: valiullina@mail.knc.ru

БОГДАНОВА Лилия Рустамовна – к.б.н., Казанский институт биохимии и биофизики КазНЦ РАН, e-mail: chemli@mail.ru

ИДИЯТУЛЛИН Булат Зямилович – к.б.н., Казанский институт биохимии и биофизики КазНЦ РАН, e-mail: bidiyatullin@mail.knc.ru

ЗУЕВ Юрий Федорович – д.х.н., Казанский институт биохимии и биофизики КазНЦ РАН, e-mail: zuev@mail.knc.ru; yufzuev@mail.ru

широко используемый для изучения процессов мицеллообразования метод ЯМР-самодиффузии.

ДХН и ХН («Sigma», США) с содержанием основного компонента соответственно 97% использовали без дополнительной очистки. Для приготовления растворов применяли дистиллированную воду, очищенную с помощью системы Milli Q.

Измерения коэффициентов самодиффузии (КСД) ДХН выполнены на спектрометре ЯМР AVANCE III («Bruker», Германия) с датчиком ТХ1 5mm, оснащенным градиентной катушкой. Для измерения КСД использована импульсная последовательность «стимулированное эхо» с биполярными градиентами. Измерения КСД проведены на ядрах протонов ^1H (600.13 МГц). Градиент магнитного поля в экспериментах изменяли в интервале от 0 до $0.5 \text{ Тл}\cdot\text{м}^{-1}$ при постоянном времени диффузии и длительности импульсов градиента магнитного поля.

Исследование сольубилизационной емкости мицелл методом УФ-спектроскопии проводили в растворах ПАВ по методике [2–3]. В качестве зонда использовали п-нитрофенил-лаурат (ПНФЛ).

Для исследованных СЖК концентрационный ход эффективного КСД мицеллообразующего иона характеризуется зеркальной s-образной зависимостью (рис. 2).

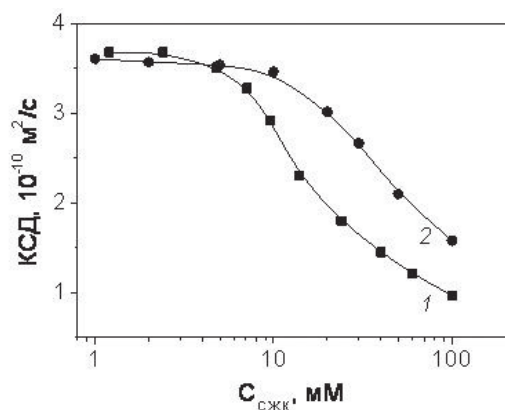


Рис. 2. Зависимость эффективного КСД мицеллообразующих ионов от концентрации раствора ДХН – 1, ХН – 2

Экспериментальные данные обрабатывали согласно методике, подробно описанной ранее [2]. Четко определяется начальный горизонтальный участок, отвечающий коэффи-

циенту самодиффузии для свободной формы СЖК (3.68×10^{-10} , $3.61 \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ для ДХН и ХН соответственно). Полученные значения ККМ (2.8 и 9.7 мМ для ДХН и ХН соответственно) хорошо согласуются с литературными данными [4]. Ранее нами было показано, что в отличие от традиционных ПАВ коэффициент самодиффузии мицелл ДХН с концентрацией изменяется, а следовательно, изменяется их размер [2]. Аналогичная ситуация наблюдается и в случае ХН (рис. 3).

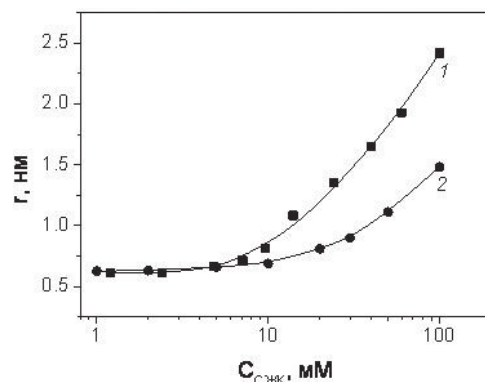


Рис. 3. Зависимость средних размеров мицелл, рассчитанных по уравнению Стокса–Эйнштейна [2] на основании данных рис. 2, от концентрации раствора ДХН – 1, ХН – 2

Кроме того, по сравнению с растворами традиционных ПАВ в растворах СЖК образуются мицеллы меньшего размера [2], что вызвано описанными выше особенностями строения СЖК. На агрегацию жестких молекул СЖК влияют стерические ограничения при взаимодействии их неполярных групп. Кроме того, ограничения на взаимную ориентацию и сближение неполярных частей молекул СЖК могут накладывать водородные связи, образуемые гидроксильными группами их полярной поверхности, о чем свидетельствует изменение величины химсдвигов соответствующих протонов, наблюдающееся при концентрациях выше ККМ (рис. 4). ХН, содержащий три гидроксильные группы, образует мицеллы меньшего размера по сравнению с ДХН (две гидроксильные группы).

Таким образом, по данным ЯМР-диффузиометрии в отличие от классических ПАВ, для которых характерны мицеллы фиксированного размера, радиус мицелл СЖК увеличива-

ется с концентрацией ПАВ, причем это увеличение является монотонным. По сравнению с ДХН менее гидрофобный ХН образует мицеллы меньшего размера и отличается более высоким значением ККМ.

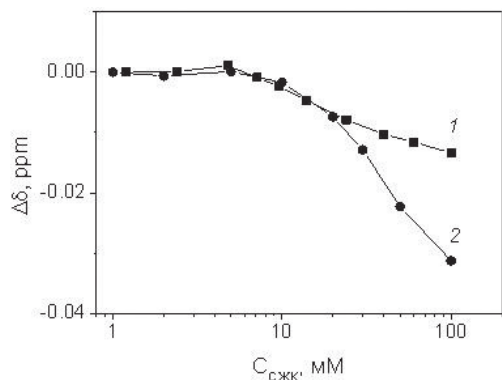


Рис. 4. Изменение величины химсдвига протона гидроксильной группы, резонирующего при 3.64 и 3.50 ppm (1 mM раствор ДХН и ХН соответственно), с ростом концентрации ДХН – 1, ХН – 2

Представляет интерес проследить, как особенности мицеллообразования в растворах СЖК отразятся на их способности к солубилизации. Была оценена растворимость п-нитрофениллаурата в воде и в 100 mM водных растворах СЖК согласно известной методике [2–3]. Полученные данные показывают, что растворимость зонда увеличивается в 360 и 125 раз в растворах ДХН и ХН соответственно. Однако растворимость ПНФЛ в растворах СЖК существенно ниже по сравнению с мицеллярными растворами класси-

ческих ПАВ [2]. Этот факт можно объяснить небольшим размером мицелл СЖК и стерическими препятствиями со стороны жесткого стеранового остова их молекул.

Таким образом, проведенное нами исследование позволило выявить взаимосвязь между особенностями строения молекул СЖК и мицеллообразующими и солубилизационными свойствами их растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 14-03-31151 мол_a.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhao Y. Facial amphiphiles in molecular recognition: from unusual aggregates to solvophobic driven foldamers // *Current Opinion in Colloid & Interface Sci.* 2007. V. 12. P. 92–97.
2. Богданова Л.Р., Гнездилов О.И., Идиятуллин Б.З., Курбанов Р.Х., Зуев Ю.Ф., Усъяров О.Г. Мицеллообразование в растворах дезиксихолата натрия // *Коллоидный журнал.* 2012. Т. 74, № 1. С. 3–9.
3. Аблакова Ю. Р., Миргородская А. Б., Захарова Л. Я., Валеева Ф. Г. Системы на основе неионных амфифильных соединений: агрегация и каталитические свойства // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2010. Т. 4. С. 768–773.
4. Das S., Thapa U., Ismail K. Aggregation and adsorption behaviors of sodium deoxycholate in water-ethylene glycol medium // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2010. V. 83. P. 1352–1358.

MICELLE FORMATION AND SOLUBILITY IN SOLUTIONS OF BILE SALTS

© Yu.A. Valiullina, L.R. Bogdanova, B.Z. Idiyatullin, Yu.F. Zuev

Kazan Institute of Biochemistry and Biophysics, Kazan Scientific Centre, Russian Academy of Sciences, Kazan, Russian Federation

In this paper we studied the processes of micellization and solubilization in solutions of two bile salts differing in the number of hydroxyl groups of cholate and sodium deoxycholate. The concentration dependences of self-diffusion coefficients in their solutions were obtained by the NRM method. The critical micelle concentrations, hydrodynamic radii of the monomers and their micelles were determined. It was revealed that micelle formation in solutions of bile salts occurred step by step in contrast to traditional surfactants. Solubilization properties of micellar solutions of bile salts were investigated.

Key words: surfactants, bile salts, micelles, structure, solubilization.

УДК 547.458.8

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УВЛАЖНЕНИЯ БИОПОЛИМЕРОВ
НА ИХ НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ**

© Ю.Б. Грунин, Л.Ю. Грунин, В.И. Таланцев, Е.А. Никольская, Д.С. Масас

Проведен анализ современных представлений о структурной организации микрофибрилл целлюлозы. На основе экспериментальных исследований сорбционных процессов с применением протонной магнитной релаксации предложена схема формирования дополнительной капиллярно-пористой системы целлюлозы. Установлено, что при влагосодержании целлюлозы 8–10% происходит заполнение ее микропор, сопровождающееся возрастанием их поперечных размеров, увеличением удельной поверхности и уменьшением степени кристалличности образцов.

Ключевые слова: биосинтез, целлюлоза, микрофибрилла, водородная связь, ядерный магнитный резонанс.

Целлюлоза является одним из самых распространенных и ежегодно возобновляемых биополимеров на нашей планете. В природе целлюлоза образуется в результате биосинтеза [1–3].

Обзор публикаций по структурной организации целлюлозы показывает, что авторы доминирующего числа современных работ приходят к выводу о ее кристаллическом строении [4]. Переломным моментом в изучении надмолекулярной структуры целлюлозы оказался 1984 г., когда Аталла и Вандерхарт [5] с помощью ЯМР-¹³C-спектроскопии, исследуя образцы целлюлозы, вращающиеся под магическим углом, обнаружили два кристаллических алломорфа, из которых состоят все известные виды целлюлозы, что было подтверждено большинством последующих экспериментов [6–9].

Поскольку глюкопиранозное звено целлюлозы имеет конформацию кресла C₁, то

принадлежащие ему гидроксильные группы лежат в экваториальной плоскости, в которой находится большинство атомов целлюлозной молекулы, и поэтому все внутримолекулярные и межмолекулярные водородные связи цепочек лежат в одной квазилистовой плоскости. Это дает основание представить структурную организацию микрофибриллы в виде стопки таких листов.

Межлистовые взаимодействия осуществляются за счет более слабых водородных связей типа C–H···O, число которых в целлюлозном остатке достигает 14, а также сил Вандер-Ваальса. Рассматриваемая модель была подтверждена экспериментально Ли и Реннекармом [8].

Поскольку внутрисловоые водородные связи существенно превышают межлистовые, создаются предпосылки для формирования микропористой структуры, образующейся между листовыми нанофибриллами. Расчет

ГРУНИН Юрий Борисович – д.х.н., Поволжский государственный технологический университет, e-mail: GruninYB@volgatech.net

ГРУНИН Леонид Юрьевич – к.х.н., Поволжский государственный технологический университет, e-mail: mobilenmr@hotmail.com

ТАЛАНЦЕВ Владимир Иванович, Поволжский государственный технологический университет, e-mail: TalancevVI@volgatech.net

НИКОЛЬСКАЯ Екатерина Александровна, Университет Восточной Финляндии (University of Eastern Finland), e-mail: isolenta@hotmail.com

МАСАС Дарья Сергеевна, Поволжский государственный технологический университет, e-mail: MasasDS@volgatech.net

показывает, что эти микропоры являются щелевидными и они могут занимать пространства между бинарными листами.

В настоящей работе представлены результаты измерений времен спин-решеточной релаксации T_1 , спин-спиновой релаксации T_2 , временного спада сигнала свободной индукции (ССИ) и его Фурье-образа от протонов сухой и увлажненной целлюлозы на ЯМР-релаксметре «Спин-трек». Рабочая частота релаксметра $20 \cdot 10^6$ Гц для ядер атомов водорода ^1H , длительность 90° -импульса $5 \cdot 10^{-6}$ с. Время парализации приемника $2.5 \cdot 10^{-6}$ с. Для определения времени T_1 использовался «нуль-метод» [4]. В работе также использовался адсорбционный метод изопиестических серий [10] для получения изотерм адсорбции воды хлопковой целлюлозой (ГОСТ 595-79).

Установлено, что спектр влажной целлюлозы состоит из трех компонент:

- широкой с амплитудой a_1 и временем релаксации T_2^1 (10–12 мкс), представленной протонами внутренних областей кристаллитов целлюлозы;
- средней с амплитудой a_2 и временем релаксации T_2^2 (20–25 мкс);
- узкой с амплитудой a_3 и временем релаксации T_2^3 порядка 100–180 мкс.

Форма сигнала хорошо аппроксимируется функцией (1):

$$FID(t) = a_1 \exp\left[-\left(\frac{t}{T_2^1}\right)^{b_1}\right] \cos \omega_1 t + a_2 \exp\left[-\left(\frac{t}{T_2^2}\right)^{b_2}\right] + a_3 \exp\left[-\left(\frac{t}{T_2^3}\right)^{b_3}\right], \quad (1)$$

где $a_1, a_2, a_3, T_2^1, T_2^2, T_2^3$ – амплитуды компонент сигнала и их характеристические времена поперечной ЯМР- ^1H -релаксации соответственно; b_1, b_2, b_3 – коэффициенты, учитывающие распределение времен корреляции.

Амплитуды a_1, a_2, a_3 представляют собой протонные населенности внутренних областей кристаллитов, их поверхностей и молекул адсорбированной воды соответственно.

Время спин-спиновой релаксации T_2 протонов средней компоненты при увлажне-

нии целлюлозы ведет себя индифферентно до 8% его абсолютного влагосодержания, после чего начинает уменьшаться. Это можно объяснить проникновением диффундирующих в межлистовые поры микрофибриллы молекул воды, где под влиянием расклинивающего давления со стороны адсорбированной жидкости формируется дополнительная капиллярно-пористая система, что также подтверждается результатами работ [11–12]. При этом вращательная способность активных центров (ОН-групп) на поверхности этих пор носит заторможенный характер из-за стерических затруднений.

В нашей работе [4] была подтверждена экспериментально гипотеза о доминирующем вкладе поверхностных молекул кристаллитов в формирование так называемых «аморфных» областей целлюлозы. Поскольку содержания протонов поверхностных и внутренних областей целлюлозы пропорциональны амплитудам и, следовательно, протонной населенности внутренних и поверхностных областей целлюлозы, это дает возможность определения степени кристалличности образцов по соотношению амплитуды короткой компоненты к сумме амплитуд средней и короткой компонент

$$K = \frac{A_1}{A_1 + A_2} = \frac{1}{1 + \frac{A_2}{A_1}}. \quad (2)$$

В наших работах [4; 11; 13] были предложены методики определений удельной поверхности ($S_{уд}$), степени кристалличности (k), среднего поперечного размера кристаллита

Т а б л и ц а

Зависимость параметров целлюлозы от влагосодержания (w)

$w, \%$	k	$w_m, \text{г/г}^*$	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	$d_k, \text{Å}$	$d_l, \text{Å}$
4	0,73	0,030	105	82	8
6	0,727	0,0303	106	81,4	12
8	0,724	0,031	108,5	80	15,5
12	0,712	0,032	112	76,8	22,5
14	0,70	0,033	116	75	25,5
16	0,68	0,055	124	66	27
18	0,65	0,039	136	60	28

Примечание. * – емкость монослоя.

(d_k), среднего поперечника пор (d_p), разработанные на основе теории ЯМР-релаксации в мультифазных системах и теории адсорбционных процессов.

Данные табл. свидетельствуют об уменьшении степени кристалличности, росте удельной поверхности, уменьшении среднего поперечника кристаллитов и увеличении среднего поперечника пор увлажняющейся целлюлозы. Эти результаты подтверждают высказанные положения об особенностях изменения надмолекулярной структуры и сорбционных свойств целлюлозы при ее увлажнении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Delmer D.P., Amor Y. Cellulose biosynthesis // *The Plant Cell*. 1995. V. 7. P. 987–1000.
2. Doblin M.S., Kurek I., Jacob-Wilk D., Delmer D.P. Cellulose Biosynthesis in Plants: from Genes to Rosettes // *Plant Cell Physiol*. 2002. V. 43, № 12. P. 1407–1420.
3. Carpita N.C. Update on Mechanisms of Plant Cell Wall Biosynthesis: How Plants Make Cellulose and Other (1→4)- β -d-Glycans // *Plant Physiology*. 2011. V. 155, № 1. P. 171–184.
4. Грунин Ю.Б., Грунин Л.Ю., Никольская Е.А., Таланцев В.И. Микроструктура целлюлозы и ее изучение методом релаксации ЯМР // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2012. Т. 54, № 3. С. 397–405.
5. VanderHart D.L., Atalla R.H. Studies of Microstructure in Native Celluloses Using Solid-state ^{13}C NMR // *Macromolecules*. 1984. Vol. 17. P. 1465–1472.
6. Baker A.A., Helbert W., Sugiyama J., Miles M.J. New insight into cellulose structure by atomic force microscopy shows the I α crystal phase at near-atomic resolution // *Biophysical Journal*. 2000. V. 79. P. 1139–1145.
7. Nishiyama Y., Johnson G.P., French A.D., Forsyth V.T., Langan P. Neutron Crystallography, Molecular Dynamics, and Quantum Mechanics Studies of the Nature of Hydrogen Bonding in Cellulose I β // *Biomacromolecules*. 2008. V. 9, № 11. P. 3133–3140.
8. Li Q., Renneckar S. Supramolecular Structure Characterization of Molecularly Thin Cellulose I Nanoparticles // *Biomacromolecules*. 2011. V. 12, № 3. P. 650–659.
9. Brown R.M. Cellulose Structure and Biosynthesis: What is in Store for the 21-st Century // *Journal of Polymer Science. Part A Polymer Chemistry*. 2004. V. 42. P. 487–495.
10. Николаев В.П., Агеев А.А., Фролов Ю.Г. Изопиестический метод анализа // *Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева*. 1978. Вып. 101. С. 84–101.
11. Грунин Ю.Б., Грунин Л.Ю., Никольская Е.А., Таланцев В.И., Гогелашвили Г.Ш. Особенности процессов сорбции паров воды и азота на целлюлозе // *Журнал физической химии*. 2013. Т. 87, № 1. С. 84–88.
12. Tang H.R., Bellton P.S. Molecular Dynamics of Polycrystalline Cellobiose Studied by Solid-State NMR // *Solid State Magnetic Resonance*. 2002. V. 21. P. 117–133.
13. Грунин Ю.Б. Анализ системы целлюлоза–вода модифицированными методами протонного магнитного резонанса: дис. ... д-ра хим. наук. Рига, 1989.

THE INFLUENCE OF MOISTURE BIOPOLYMERS ON THEIR SUPRAMOLECULAR STRUCTURES

© Yu.B. Grunin¹, L.Yu. Grunin¹, V.I. Talantsev¹, E.A. Nikolskaya², D.S. Masas¹

¹Volga State University of Technology, Yoshkar-Ola, Russian Federation

²University of Eastern Finland, Kuopio, Finland

Modern ideas on the structural organization of cellulose microfibrils are analyzed. A scheme for the formation of a cellulose additional capillary and porous system is put forward based on pilot studies of sorption processes with the use of proton magnetic relaxation. It has been established that at 8–10% moisture content of cellulose a filling of its micropores occurs accompanied by an increase in their cross-sectional dimensions, an increase in the specific surface and reduced crystallinity of samples.

Key words: biosynthesis, cellulose, microfibril, hydrogen bond, nuclear magnetic resonance.

УДК 541.64

**РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ГУСТОСШИТЫХ ПОЛИМЕРАХ
НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ**

© И.Н. Сенчихин, Е.С. Жаворонок, В.И. Ролдугин

Получены спектры внутреннего трения эпокси-аминных сеток из дианового и алифатического эпоксидных олигомеров, а также их смесей с алифатическим олигоамином. На спектрах сеток с диановым олигомером имеет место вторичная релаксация, а в алифатических олигомерах и сетках ее нет. Расчет по методу групповых вкладов ван Кревелена подтвердил, что процессы вторичной релаксации в указанных отвержденных системах обусловлены движением алифатических (глицеридовых и оксипропиленовых) фрагментов. Рассмотрены релаксационные процессы в исходных (неотвержденных) олигомерах.

Ключевые слова: вторичная релаксация, стеклование, густосшитая сетка, эпокси-аминный полимер.

Введение. Молекулярная подвижность в полимерах во многом определяет свойства композиционных материалов и изделий на их основе [1]. Если для линейных полимеров основное внимание традиционно уделяется движению сегментов, то для пространственно-сшитых (особенно густосшитых) полимеров особое значение приобретает информация о подвижности целых микроучастков сетки. Существенное влияние при этом оказывают не только концентрация и характер распределения узлов сетки, но и природа, и гибкость фрагментов молекулярных цепей между этими узлами. С этой точки зрения интерес представляют густосшитые эпокси-аминные сетки на основе смесей диановых (ароматических) и алифатических эпоксидных олигомеров (ЭО), характеризующихся заведомо различной гибкостью основной цепи. Таким образом, целью настоящей работы было исследование густосшитых смешанных эпокси-аминных сеток на основе олигомеров с цепями разной гибкости по присущим им релаксационным переходам.

Экспериментальная часть. Объектами исследования были эпоксидные олигомеры различной природы: диановый ЭО ЕРІКОТЕ 828 (Е828) с $M_n=375$ и $f_{ЭП}=1.99$, алифатический полифункциональный ЭО Лапроксид 703 с $M_n=732$ и $f_{ЭП}=2.43$, а также отвердитель – олигооксипропилендиамин Jeffamine D230 с $M_n=230$ и $f_{NH}=4.0$. Системы для отверждения готовили смешением ЭО или их бинарной смеси со стехиометрическим количеством отвердителя в расчете на общее содержание эпоксидных групп. Отверждение проводили до степени завершения 100% в соответствии с ранее полученными нами ТТТ-диаграммами [2]. Исследования проводили в диапазоне 120–400 К в режиме нагрева со скоростью 2 К/мин методом свободных крутильных колебаний на горизонтальном крутильном маятнике при частотах 1–6 Гц.

Результаты и их обсуждение. Типичные спектры внутреннего трения (ВТ) полностью отвержденных эпокси-аминных систем представлены на рис. 1. Для систем с Е828 (кривые 2 и 3) наблюдаются первичная

СЕНЧИХИН Иван Николаевич – к.х.н., Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, e-mail: isenchikhin.ras@gmail.com

ЖАВОРОНОК Елена Сергеевна – к.х.н., Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, e-mail: zhavoronok_elena@mail.ru

РОЛДУГИН Вячеслав Иванович – д.ф.-м.н., Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, e-mail: roldugin@phychе.ac.ru

(ПР, высокотемпературная) и вторичная (ВР, низкотемпературная) релаксация. ПР проявляется в виде интенсивного узкого пика и ее положение зависит от соотношения ЭО в исходной смеси. ВР представляет собой широкий пик с низкой интенсивностью, положение которого практически не зависит от соотношения ЭО (180-260 К).

Для системы Л703-Ј230 (кривая 1, рис.) наблюдается только ПР. При этом спектры ВТ полностью отвержденных образцов при первом и втором сканировании (темные и светлые точки соответственно) практически идентичны друг другу, особенно в области стеклования, что свидетельствует о полном отверждении системы.

Согласно авторам [1], ПР в полимерах обусловлена кооперативным движением крупных участков макромолекул или трехмерных сеток, тогда как ВР, чаще всего, – движением отдельных, сравнительно небольших фрагментов цепей. Обычно ВР в эпокси-аминных сетках на основе диановых ЭО связывают с движением глицеридовых (например, [1; 3]) фрагментов, образующихся при раскрытии эпоксидного кольца в процессе отверждения, и с совместным движением глицеридовых и дифенилолпропановых структурных единиц [4]. Последний вариант, в силу заведомо разли-

чной гибкости глицеридовых и дифенилолпропановых фрагментов, представляется спорным. Кроме того, во внимание, как правило, не принимается вклад фрагмента молекулы отвердителя (ароматического или (цикло)алифатического фрагмента) в процессы ВР. Поэтому для идентификации природы фрагментов, ответственных за ВР в густосшитых эпоксидных сетках, мы предложили схему расчета температуры ВР с использованием метода групповых вкладов ван Кревелена [5]. Суть ее заключается в следующем: согласно [1], для многих линейных полимеров ВР (β -переход) обусловлена квазинезависимым движением сегментов, последующее кооперативное движение которых проявляется в виде стеклования (α -перехода). В этом случае соблюдается соотношение Бойера $T_{\beta}/T_{\alpha} \approx 0.75$ [6]. Таким образом, рассчитав по методу ван Кревелена величины T_{β} гипотетических полимеров со звеньями $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ или $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ (фрагменты, образующиеся при раскрытии эпоксидного кольца), а также $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ (остаток дифенилолпропана в диановых ЭО) и $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3-$ (оксипропилен – звено алифатического ЭО и отвердителя), можно в первом приближении оценить температуру ВР (T_{β}) соответствующих фрагментов.

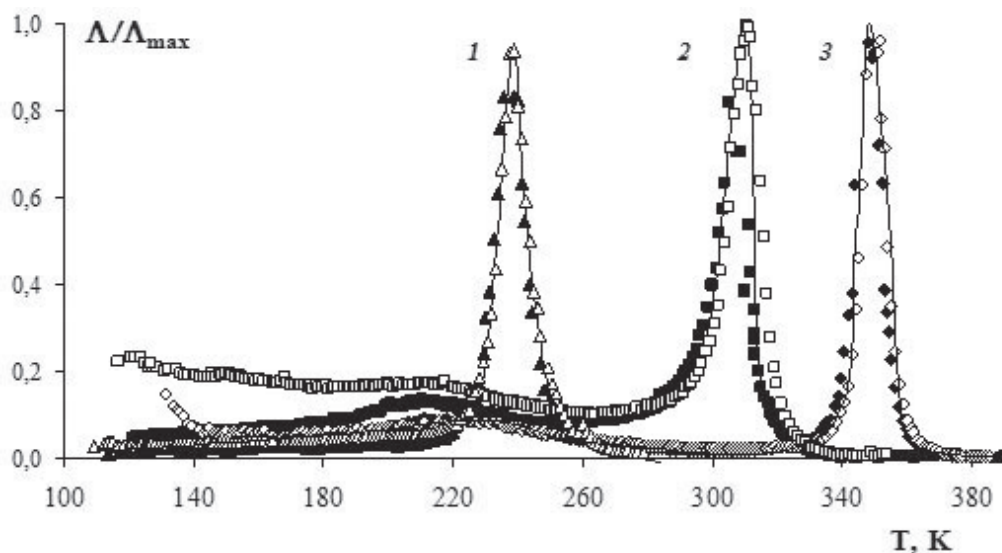


Рис. Температурные зависимости приведенного логарифмического декремента затухания полностью отвержденных систем на основе ЭО и Ј230. Содержание E828 (мас.%) в смеси с Л703 составляет 0 (1), 70 (2) и 100 (3). Приведены результаты первого (темные точки) и второго (светлые точки) сканирования для систем, исходно отвержденных до степени отверждения 100%

Согласно результатам расчетов, ВР алифатических (глицероловых и оксипропиленовых) фрагментов должна протекать в низкотемпературной области (190–240 К), тогда как ВР менее гибких дифенилолпропановых фрагментов – в высокотемпературной (около 325 К), где и наблюдаются процессы ПР для диановых ЭО. В пользу этого свидетельствуют литературные данные: для поликарбонатов на основе дифенилолпропана (бисфенола А) без гибких алифатических фрагментов в области 170–420 К ВР отсутствует [7]. Таким образом, ВР в исследуемых эпокси-аминных сетках обусловлена именно движением алифатических фрагментов – глицероловых и оксипропиленовых. По-видимому, эти процессы накладываются друг на друга, что и обуславливает достаточно широкий пик ВР (см. рис.).

Согласно [1], даже для густосшитых эпоксидных сеток наличие частых сшивок не накладывает принципиальных ограничений на локальные мелкомасштабные движения при 100–250 К. Для проверки этого утверждения были получены спектры ВТ исходных ЭО и отвердителя. Как и для полностью алифатической эпокси-аминной сетки (Л703-Ј230), для исходных алифатических олигомеров (Л703 и Ј230) в исследованном диапазоне температур наблюдается только ПР. Для дианового олигомера Е828, однако, наряду с интенсивным пиком ПР при 259 К, в области 120–230 К протекают слабовыраженные процессы ВР. На первый взгляд, их можно было бы связать с движением дифенилолпропановых фрагментов олигомера, однако результаты вышеупомянутых расчетов опровергают это предположение. Непротиворечивым вариантом, по нашему мнению, является отнесение ВР в исходном Е828 к движению глицероловых фрагментов, исходно содержащихся в Е828 в незначительном количестве ($n = 0.12$). Что касается кооперативного характера ПР в исходных олигомерах, то признать сегмент единицей, ответственной за него, нельзя, так как длина всей молекулы олигомера меньше размера сегмента. О последнем можно судить хотя бы по отсутствию для указанных объектов высокоэластического состо-

яния. Можно предположить, что ПР исходных ЭО связана с кооперативным движением целых молекул, причем одинаковая природа звена в алифатических Л703 и Ј230 обуславливает практически одинаковую T_{\max} этого перехода, и близость ее к T_{\max} вторичной релаксации в Е828.

Заключение. Для дианового эпоксидного олигомера ЕРІКОТЕ 828 и эпокси-аминных сеток на его основе методом крутильного маятника в диапазоне температур 120–310 К фиксируются процессы первичной (стеклование) и вторичной релаксации. Для алифатических эпоксидных олигомеров и сеток на их основе при тех же условиях эксперимента наблюдается только первичная релаксация. Расчеты по методу групповых вкладов ван Кревелена показали, что вторичная релаксация в ЕРІКОТЕ 828 связана с движением глицероловых групп, содержащихся в малом количестве, а в сетках на основе этого олигомера – дополнительно за счет движения глицероловых групп, образующихся вследствие отверждения, и оксипропиленовых фрагментов, являющихся звеньями олигомерного отвердителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. 256 с.
2. Сенчихин И.Н., Жаворонок Е.С., Ролдугин В.И. ТТТ-диаграммы отверждающихся эпокси-аминных смесей на основе дианового и алифатического эпоксидных олигомеров // Вестник МГПУ. Естественные науки. 2011. № 2(8). С. 22–29.
3. Бартенев Г.М., Шут Н.И., Баглюк С.В., Рупышев В.Г. Релаксационные переходы в полистироле и их классификация // Высокомолек. соед. Сер. А. 1988. Т. 30, № 11. С. 2294–2300.
4. Jordan J.L., Foley J.R., Silviour C.R. Mechanical properties of Epon 826/ DEА epoxy// Mechanics of Time-Dependent Materials. 2008. V. 12. С. 249–272.
5. Van Krevelen D.W., te Nijenhuis K. Properties of polymers: their correlation with chemical structure;

their numerical estimation and prediction from additive group contributions. Elsevier, 2009. 1004 p.

6. Boyer R.F. Mechanical motions in amorphous and semi-crystalline polymers // Polymer J. 1976. V. 17, № 11. P. 996–1008.

7. Fleck N.A., Stronge W.J., Liu J.H. High strain-rate shear response of polycarbonate and polymethylmethacrylate // Proceedings of the Royal Society of London. 1990. V. 429. P. 459–479.



RELAXATION TRANSITIONS IN CROSS-LINKED POLYMERS BASED ON EPOXY OLIGOMERS

© I.N. Senchikhin, E.S. Zhavoronok, V.I. Roldugin

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

The internal friction spectra of cured epoxy-amine networks based on DGEBA and aliphatic epoxy oligomers and their blends with an aliphatic oligoamine hardener have been obtained. It is shown that in the presence of DGEBA the secondary relaxation in the spectra is observed, whereas in aliphatic epoxy oligomers and their polymers there is the glass transition only. Calculations by the van Krevelen group contribution method confirm that the secondary relaxation processes are caused by the motion of aliphatic (glyceryl and oxypropylene) fragments. The relaxation spectra of original (uncured) oligomers are also discussed in the paper.

Key words: secondary relaxation, glass transition, high cross-linked network, epoxy-amine polymer.

УДК 541.183.5:539.143.43

СОСТОЯНИЕ СОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ В МИКРОПОРИСТЫХ АКТИВНЫХ УГЛЯХ, ПО ДАННЫМ ЯМР-релаксации

© Г.Ш. Гогелашвили, Д.В. Ладычук, Е.В. Хозина, Ю.Б. Грунин, Р.Ш. Вартапетян

Изложены результаты изучения структурных и сорбционных свойств микропористых активных углей (АУ) с использованием импульсного метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Проанализированы различия в адсорбции молекул воды для типичных микропористых АУ и супермикропористого АУ по характеру изменения времен спин-спиновой (T_2) и спин-решеточной (T_1) релаксации молекул воды. Найдена взаимосвязь между структурно-сорбционными характеристиками АУ и состоянием адсорбата.

Ключевые слова: адсорбция, микропористые активные угли, углеродные адсорбенты, ядерный магнитный резонанс, спин-спиновая и спин-решеточная релаксация.

В работе изучены образцы активных углей (АУ), полученные из различного сырья: 4 лабораторных АУ из фурфурола – ФАС-1, ФАС-2, ФАС-3, ФАС-Н; промышленный АУ из торфа – СКТ-6А и лабораторный АУ из черного шелока – Карболин-2. Параметры их пористой структуры рассчитаны из изотерм адсорбции (ИА) паров азота при $T = 77$ К по уравнениям теории ТОЗМ и паров воды при $T = 293$ К сравнительным методом [1]. Измерение времен спин-спиновой (T_2) и спин-решеточной (T_1) релаксации молекул сорбированной воды осуществлялось на спектрометре ЯМР с рабочей частотой 42 МГц по методу Карра-Парселла-Мейбума-Гилла и по так называемому «нуль-методу» соответственно [2].

Для оценки размеров микропор АУ по ИА паров воды большое значение имеет анализ состояния воды, в частности, возможность образования кластеров адсорбированных молекул воды, а также анализ размеров кластеров воды в пористом пространстве АУ. Изучение состояния адсорбата позволяет более детально исследовать также механизм адсор-

бции. С этой точки зрения весьма перспективным представляется изучение адсорбционных систем методами импульсного ЯМР.

Наличие первичных адсорбционных центров (ПАЦ), с которыми молекулы воды образуют водородные связи, приводит к ограничению трансляционной и вращательной подвижности молекул воды. Как следует из анализа данных для различных АУ, увеличение времен релаксации наблюдается с ростом полуширины микропор (x_0), общего объема пор (W) и одновременном уменьшении количества ПАЦ (a_m). С ростом относительного давления (p/p_s) паров воды возрастает число молекул воды, адсорбированных на одном центре релаксации, выступающем в роли ПАЦ, что приводит к изменению (уменьшению) мощности стоков намагниченности. В результате с ростом количества молекул воды, адсорбированных на 1 ПАЦ (a/a_m), процесс релаксации замедляется, величина T_2 растет и постепенно выходит на плато. Зависимость $(a/a_m)_n$ при полном заполнении микропор от объемной плотности ПАЦ (a_m/W_0)

ГОГЕЛАШВИЛИ Гоча Шотаевич – к.х.н., Поволжский государственный технологический университет, e-mail: GogelashviliGS@volgatech.net; gogosho@mail.ru

ЛАДЫЧУК Дмитрий Владимирович – к.х.н., Поволжский государственный технологический университет, e-mail: LadychukDV@volgatech.net; dannyvan@mail.ru

ХОЗИНА Елена Вадимовна – к.ф.-м.н., Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, e-mail: volosh@phyche.ac.ru; elena-khozina@rambler.ru

ГРУНИН Юрий Борисович – д.х.н., Поволжский государственный технологический университет, e-mail: GruninYuB@volgatech.net

ВАРТАПЕТЯН Рубен Шавашович – д.х.н.

для изученных типичных микропористых АУ ($x_0 = 0.25-0.65$ нм) представлена на рис. 1. Значения $(a/a_m)_n$ определены по зависимостям $T_2 = f(a/a_m)$ и соответствуют значениям T_{2n} на плато, т.е. до точки последнего перегиба на данных кривых ($p/p_s \approx 0,95$).

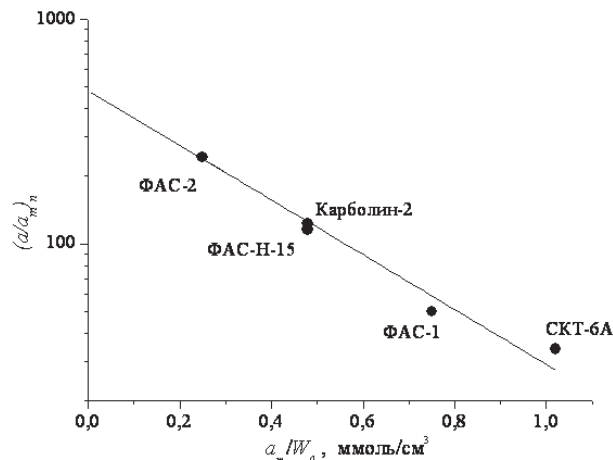


Рис. 1. Зависимость количества молекул воды, приходящихся на один ПАЦ, при полном заполнении микропор $(a/a_m)_n$ от объемной плотности ПАЦ (a_m/W_0) для изученных типичных микропористых АУ

Из рис. 1 видно, что с ростом a_m/W_0 величина $(a/a_m)_n$ уменьшается, и указанная зависимость может быть аппроксимирована экспоненциальной функцией:

$$\left(\frac{a}{a_m}\right)_n = 482 * \exp\left(-2.81 \frac{a_m}{W_0}\right).$$

Из указанного уравнения, описывающего данные для разных АУ, следует, что чем больше величина a_m/W_0 , тем меньшее количество молекул воды приходится на один ПАЦ при полном заполнении объема микропор (при предельной величине адсорбции). По-видимому, наличие ПАЦ, близко расположенных друг от друга, «структурирует» адсорбат и препятствует плотной упаковке адсорбированных молекул воды. С другой стороны, согласно приведенной формуле, при экстраполяции кривой к нулевой абсциссе можно оценить число молекул на 1 ПАЦ при полном заполнении. Полученное значение равно 482. Очевидно, при выполнении таких условий плотность адсорбированной воды в порах АУ должна быть примерно равна плотности объемной воды.

Представляет интерес состояние адсорбированных молекул воды в супермикропористом АУ ФАС-3 ($x_0 = 0.8$ нм). Оно должно отличаться от состояния адсорбата в типичных микропорах, где имеет место рыхлая упаковка молекул при адсорбции [3]. Согласно предложенному механизму адсорбции паров воды [4], в углеродных адсорбентах могут образоваться кластеры из координированных по водородным связям молекул воды. В зависимости от соотношения между шириной пор и расстоянием между ПАЦ кластеры будут расти независимо друг от друга до некоторой предельной величины, или будут сливаться с образованием мостиковых связей с кластерами, адсорбированными на противоположных стенках, либо вдоль одной стенки пор. Изменения величин T_1 и T_2 адсорбированной воды в зависимости от a/a_m (рис. 2) для АУ ФАС-3 можно соотнести с изменениями размеров кластеров молекул воды вокруг ПАЦ.

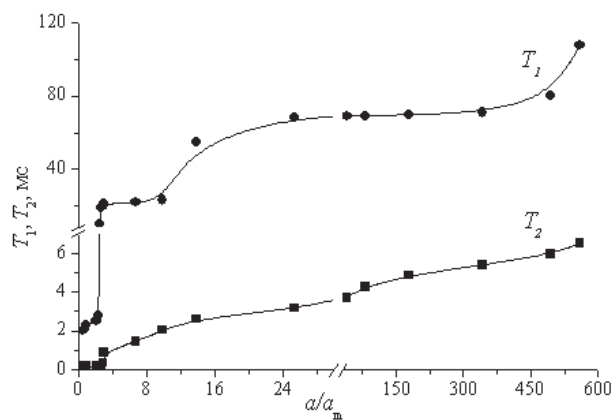


Рис. 2. Зависимости времени спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксации от количества молекул воды, приходящихся на 1 ПАЦ (a/a_m), для супермикропористого АУ ФАС-3

В табл. приведены значения T_1 и T_2 молекул воды, адсорбированной в ФАС-3, соответствующие им величины p/p_s , a , a/a_m , а также радиусы r_k и порядковый номер координационной сферы N , характеризующие модельный кластер. Как видно из табл., при адсорбции воды $p/p_s > 0.91$, значение a/a_m возрастает до 560. Условия слияния кластеров на поверхности мезопор определяются, исходя из оценки размеров кластеров и расстояния между ПАЦ в АУ ФАС-3. В первом приближении принимается, что ПАЦ распределены равномерно по

Характеристики модельного кластера из адсорбированных молекул воды в супермикропористом АУ ФАС-3 (пояснения в тексте)

p/p_s	a , ммоль/г	a/a_m	r_k , нм	N	T_1 , мс	T_2 , мс
0.3	0.30	2	<0.32	1.0	2.5	0.25
0.7	3.12	24	0.7	2.2	22.0	3.15
0.81	10.12	78	1.03	3.3	72.0	4.20
0.91	62.00	477	1.89	5.9	73.0	5.40
1.00	72.75	560	>1.89	адсорб. слой	106.0	6.60

всей поверхности пор АУ. При предельной величине адсорбции (72.75 ммоль/г) число молекул воды, в среднем приходящееся на 1 ПАЦ, равно 560, что соответствует радиусу полусферического кластера примерно 2 нм. Сравнивая диаметр кластера, образованного при $p/p_s = 1$, со средним расстоянием между ПАЦ $l \approx 5.4$ нм для ФАС-3, можно предположить, что слияния микрокапель на одной стенке микропоры не происходит. В то же время этот процесс возможен между микрокаплями, расположенными на противоположных стенках микропоры в случае, если ее полуширина меньше расстояния между ПАЦ.

В работе показано, что сорбированная вода при объемном заполнении микропор имеет особую структуру вследствие воздействия перекрывающихся электростатических полей противоположных стенок щелевидных микропор и обладает определенной подвижностью молекул. При этом величина a_m/W_0 является определяющим фактором для значений T_{2n} и $E_{акм}$ молекул адсорбированной воды при максимальном заполнении микропор АУ. Зависимости $T_{p,2} = f(p/p_s)$ и $T_{p,2} = f(a/a_m)$ для АУ ФАС-3 отражают особенности процесса послойной адсорбции молекул воды в порах для

супермикропористых АУ с образованием микрокапель вокруг ПАЦ с числом молекул 480–560 при $p/p_s = 0.95–1$. При этом в супермикропорах АУ ($x_0 = 0.7–2$ нм) не происходит их полное объемное заполнение водой, в отличие от типичных микропор ($x_0 < 0.7$ нм).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гогелашвили Г.Ш., Вартапетян Р.Ш., Ладычук Д.В., Грунин Ю.Б., Хозина Е.В. Особенности адсорбции и ядерной магнитной релаксации молекул воды в активных углях. Сообщение 1. Связь спин-спиновой релаксации адсорбированных молекул воды со структурными параметрами микропористых активных углей // Коллоид. журн. 2003. Т. 65, № 5. С. 595–602.
2. Чижик В.И. Ядерная магнитная релаксация. СПб.: Изд-во С.-Пб. ун-та. 2004. 10 с.
3. Гогелашвили Г.Ш., Вартапетян Р.Ш., Ладычук Д.В., Грунин Ю.Б., Хозина Е.В. Особенности адсорбции и ядерной магнитной релаксации молекул воды в активных углях. Сообщение 2. Состояние воды в активном угле с относительно широкими порами по данным ЯМР-релаксации // Коллоид. журн. 2004. Т. 66, № 3. С. 310–316.
4. Вартапетян Р.Ш., Волошук А.М. Механизм адсорбции молекул воды на углеродных адсорбентах // Успехи химии. 1995. Т. 64, вып. 11. С. 1055–1072.

THE CONDITION OF SORBED WATER IN MICROPOROUS ACTIVE COALS ACCORDING TO NMR-RELAXATION DATA

© G.Sh. Gogelashvili¹, D.V. Ladychuk¹, E.V. Khozina², Yu.B. Grunin¹, R.Sh. Vartapetyan²

¹Volga State University of Technology, Russia, Yoshkar-Ola, Russian Federation

²A.N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russian Federation

The article presents the research results on structural and sorption properties of the microporous active coals (AC) using a pulsed nuclear magnetic resonance method (NMR). Analysis is performed on distinctions in adsorption of water molecules for typically microporous AC and supermicroporous AC based on the nature of changing spin-spin (T_2) and spin-lattice (T_1) relaxation times of water molecules. The interrelation is found between structural and sorption characteristics of AC and the adsorbate condition.

Key words: adsorption, microporous active coals, carbon adsorbents, nuclear magnetic resonance, spin-spin and spin-lattice relaxation.

УДК 544.7

МОДИФИКАЦИЯ ЯДЕР И ОБОЛОЧЕК ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КАПСУЛ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

© Т.В. Букреева, И.В. Марченко, А.А. Кочетков, М.А. Ванця

Проведена модификация оболочек полиэлектролитных капсул флуоресцентными красителями: метиловым фиолетовым, индиго и индигокармином за счет адсорбции на полиэлектролитные слои, а также загрузка пористых сферических микрочастиц карбоната кальция – ядер капсул – модельным флуоресцентным красителем родамином 6G и препаратами для фотодинамической терапии Фотодитазином и Фотосенсом. Модифицированные красителями оболочки капсул исследованы методом конфокальной флуоресцентной лазерной сканирующей микроскопии и с помощью измерения дзета-потенциала системы. Спектрофотометрически определена загрузка ядер капсул флуорофорами, а также их выход *in vitro* в воде и физиологическом растворе.

Ключевые слова: полиэлектролитные капсулы, флуоресцентные красители, носители для фотодинамической терапии.

Полиэлектролитные капсулы считаются перспективным объектом в области разработки новых средств доставки лекарств. Модификация таких капсул молекулами органических флуоресцентных красителей, с одной стороны, может применяться для визуализации системы, а с другой стороны, краситель может играть роль функционального содержимого капсулы, например, для использования в фотодинамической терапии. Одна из проблем фотодинамической терапии – побочные эффекты, обусловленные токсичностью красителей. Решением может стать заключение препаратов в биосовместимые контейнеры с пролонгированным управляемым выходом вещества. Включение красителей в оболочки капсул может быть использовано также для дистанционного вскрытия капсул под действием лазерного излучения [1]. При этом молекулы красителей подбираются так, чтобы они поглощали лазерное излучение, запуская процесс разрушения оболочек. Для пере-

численных выше целей, ориентированных на практическое применение полиэлектролитных капсул, необходима разработка методик включения флуоресцентных красителей различного типа в оболочки и ядра капсул и исследование физико-химических процессов, обеспечивающих такое включение.

В данной работе проведена модификация оболочек полиэлектролитных капсул, полученных по традиционной методике послойной адсорбции [2] из полиаллиламина гидрохлорида (ПАА) и полистиролсульфоната натрия (ПСС), флуоресцентными красителями метиловым фиолетовым, индиго и индигокармином за счет адсорбции на поверхность оболочки (рис. 1).

Выбранные полиэлектролиты наиболее часто применяют для формирования капсул, поэтому именно на них обычно отрабатываются общие принципы модификации полиэлектролитной оболочки функциональными соединениями и наночастицами. В качестве ядер капсул были использованы сферические

БУКРЕЕВА Татьяна Владимировна – к.х.н., Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, e-mail: bukreeva@crys.ras.ru

МАРЧЕНКО Ирина Валерьевна – к.ф.-м.н., Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, e-mail: iramarchenko85@mail.ru

КОЧЕТКОВ Андрей Анатольевич, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», e-mail: kochetkova@list.ru

ВАНЦЯН Михаил Артавазович – к.х.н., Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», e-mail: mikhvan@yahoo.com

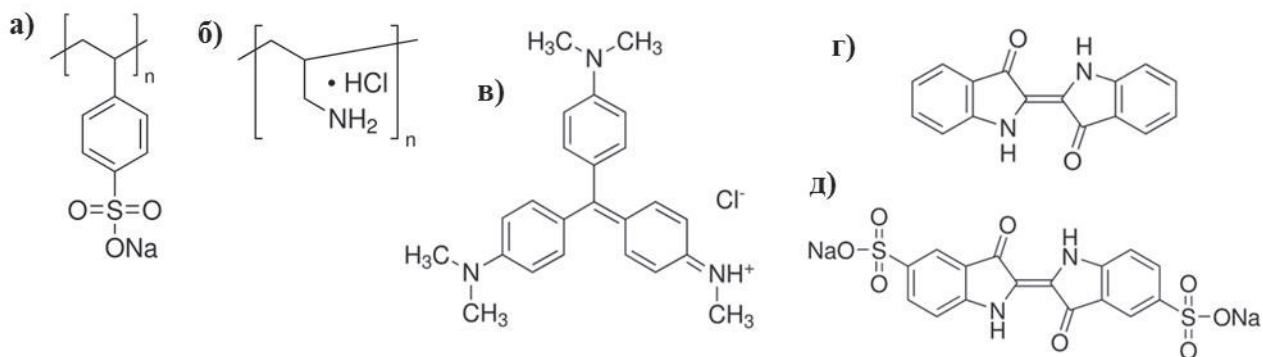


Рис. 1. Формулы полиэлектролитов (а, б) и флуоресцентных красителей (в–д), используемых в работе: а – полистиролсульфонат натрия; б – полиаллиламин гидрохлорид; в – метиловый фиолетовый; з – индиго; д – индигокармин

микрочастицы карбоната кальция, полученные при смешивании водных растворов хлорида кальция и карбоната натрия [3]. Молекулы метилового фиолетового в водном растворе в обычных условиях имеют положительный заряд, поэтому их адсорбировали на частицы карбоната кальция с оболочкой, верхний слой которой образован ПСС (500 мкл раствора красителя с концентрацией 0.0125 мг/мл на 10 мг частиц CaCO_3). Дзета-потенциал капсул $(\text{ПAA/ПСС})_3$ составлял -20 ± 5 мВ, после адсорбции метилового фиолетового составил -15 ± 4 мВ. Так как поверхность осталась отрицательно заряженной, в качестве следующего полиэлектролитного слоя наносили ПAA, а затем – ПСС. Дзета-потенциал полученных капсул составил -20 ± 2 мВ. Далее ядро из CaCO_3 было растворено с помощью ЭДТА [3]. Полученные полые капсулы равномерно флуоресцируют (рис. 2, а), то есть, несмотря на незначительное изменение поверхностного заряда после адсорбции, краситель эффективно включается в оболочку.

В связи с плохой растворимостью индиго в воде, его сорбция из водных суспензий проходила с образованием кристаллитов субмикронного размера (рис. 2, б). При этом адсорбция происходила при верхнем слое из ПAA (таким образом, общий состав оболочки до нанесения красителя – $(\text{ПAA/ПСС})_3\text{ПAA}$). Как и в случае метилового фиолетового после адсорбции красителя было нанесено еще два полиэлектролитных слоя – ПAA/ПСС. Дзета-потенциал полых капсул составил -22 ± 7 мВ,

что свидетельствует о довольно высокой устойчивости полученной коллоидной системы.

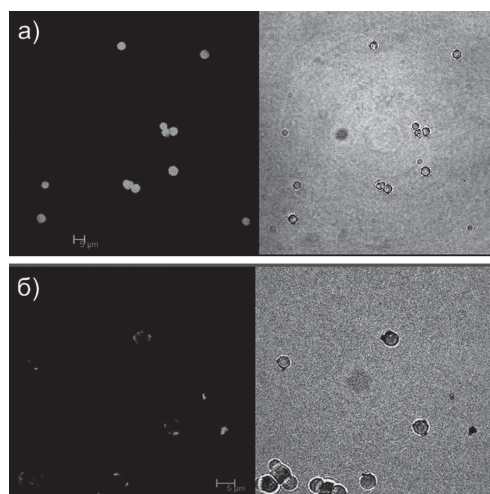


Рис. 2. Изображение в конфокальном флуоресцентном лазерном сканирующем микроскопе полых капсул из ПAA/ПСС с красителями метиловым фиолетовым (а) и индиго (б) в составе оболочки (возбуждение лазером с длиной волны 635 нм)

Индигокармин адсорбировался из водного раствора, при этом состав оболочки и последовательность полиэлектролитных слоев были те же, что и для капсул с индиго. Методом флуоресцентной микроскопии наблюдалось равномерное распределение красителя по оболочке, как и для метилового фиолетового, с той лишь разницей, что возбуждение флуоресценции происходило с помощью лазера с длиной волны 488 нм. Абсолютная величина дзета-потенциала системы примерно вдвое ниже потенциала, полученного для оболочек с двумя другими красите-

лями, поэтому устойчивость капсул невелика и происходит их частичная агрегация.

Таким образом, в результате работы проведено эффективное включение флуоресцентных красителей различного типа в оболочку полиэлектролитных капсул из ПАА и ПСС. При этом обычно красители электростатически адсорбируются на полиэлектролитные слои капсул, а в рассматриваемых случаях, по-видимому, электростатическая составляющая не играет определяющей роли. Полученные капсулы, модифицированные метиловым фиолетовым и индиго, устойчивы в водной суспензии за счет электростатической стабилизации внешними полиэлектролитными слоями ПСС. Показано, что индиго включается в оболочки микрокапсул в виде кристаллитов субмикронного размера, а два остальных красителя равномерно распределяются по полимерной оболочке. Этот результат важен для планируемых дальнейших исследований воздействия лазерного излучения на модифицированные полиэлектролитные оболочки с целью их дистанционного разрушения и высвобождения закапсулированного материала.

Вторая часть работы посвящена включению в пористые сферические микрочастицы карбоната кальция – ядра капсул – модельного флуоресцентного красителя родамина 6G, а также препаратов для фотодинамической терапии Фотодитазина (диметилглюкаминовой соли хлорина Е6) и Фотосенса (смеси фталоцианиновых красителей производства ФГУП ГНЦ «НИОПИК»). Красители адсорбировались на частицы CaCO_3 из водного раствора с концен-

трацией 1.24 мг/мл в течение 5 ч. Количество загруженного вещества определяли спектрофотометрически по разнице величин оптической плотности в максимуме характеристической полосы поглощения красителя до и после адсорбции. Процент загрузки (на массу ядер CaCO_3) составил 1.7 для родамина 6G, 12.2 для Фотодитазина и 0.0125 для Фотосенса. Спектрофотометрическое исследование десорбции красителей в воде и физиологическом растворе NaCl показало, что с увеличением ионной силы раствора выход вещества из используемых пористых носителей увеличивается. Перекристаллизация сферических частиц ватерита в кубические кристаллы кальцита и, как следствие, выход основной части красителя в течение нескольких дней наблюдались только при загрузке частиц родамином. Ядра CaCO_3 оставались загруженными Фотодитазин и Фотосенсом и демонстрировали интенсивную флуоресценцию в течение нескольких недель, что свидетельствует о перспективности использования этих пористых частиц в качестве носителей для фотодинамической терапии.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИК РАН при поддержке Минобрнауки и финансовой поддержке РФФИ, грант № 14-03-00979а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Marchenko I.V., Parakhonsky G.V., Bukreeva T.V. et al. // Proc. SPIE. 2009. V. 7547. 75470I.
2. Donath E., Sukhorukov G.B., Caruso F. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. P. 2202–2205.
3. Sukhorukov G.B., Volodkin D.V., Gunther A. et al. // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 2073–2081.

MODIFICATION OF CORES AND SHELLS OF POLYELECTROLYTE CAPSULES WITH FLUORESCENT DYES

© T.V. Bukreeva^{1,2}, I.V. Marchenko^{1,2}, A.A. Kochetkov², M.A. Vantsyan²

¹A.V. Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

²National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, Russian Federation

The shells of polyelectrolyte capsules were modified with fluorescent dyes: methyl violet, indigo and indigo carmine by adsorption onto polyelectrolyte layers. The porous spherical calcium carbonate particles (capsule cores) were loaded with model fluorescent dye rhodamine 6G and preparations for photodynamic therapy Photoditasine and Photosens. Capsule shells modified with the dyes were investigated by confocal laser scanning microscopy and by measuring zeta-potential of the systems. Using spectrophotometry, the loading of the capsule cores with fluorophores and the *in vitro* release in water and physiological solution were determined.

Key words: polyelectrolyte capsules, fluorescent dyes, carriers for photodynamic therapy.

УДК 678.742.2

ВЛИЯНИЕ ПЕРОКСИДА НА КОЛЛОИДНУЮ СТРУКТУРУ СМЕСИ НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА И ПОЛИПРОПИЛЕНА

© Г.Б. Бобров, А.Е. Заикин

Исследовано влияние вулканизирующей системы на основе органического пероксида и пероксида с добавлением олигоэфиракрилата (ОЭА) на морфологию смеси полипропилена (ПП) и бутадиен-нитрильного каучука (БНК), получаемой в условиях динамической вулканизации. Доказано, что введение перекиси в смесь, содержащую 70 % БНК, вызывает обращение фазы бутадиен-нитрильного каучука из непрерывной в дисперсную. Это обусловлено ростом вязкости БНК. ПП при всех концентрациях перекиси остается непрерывной фазой. В присутствии ОЭА те же процессы происходят при меньшем содержании перекиси.

Ключевые слова: полипропилен, бутадиен-нитрильный каучук, динамическая вулканизация, термоэластопласт, структура.

Введение. Общеизвестно [1], что механические свойства полимерных смесей зависят от большого количества факторов, таких как: прочность каждой из фаз, межфазная адгезия, структура смеси, соотношение компонентов и пр. В свою очередь структура смеси очень сильно зависит от технологии и условий смешения. Влияние этого фактора должно быть особенно сильным при динамической вулканизации, когда непосредственно в процессе смешения должно происходить изменение вязкостей полимерных компонентов.

Для динамически вулканизированных смесей ПП и этиленпропилендиенового каучука имеются несколько противоречивые данные [2] о их структуре, но для смесей на основе кристаллического полиолефина и СКН такие данные отсутствуют.

Данное исследование посвящено анализу воздействия перекисной вулканизирующей системы на морфологию смеси полипропилена и бутадиен-нитрильного каучука.

Экспериментальная часть. В качестве основы для полимерной композиции был выбран полипропилен марки PP1550J

(ПТР=2,9–3,5г/10 мин) и бутадиен-нитрильный каучук марки БНКС-40 с содержанием акрилонитрила 40% мас. и вязкостью по Муни, равной 50–60. Соотношение ПП:БНК в смеси составляло 30:70. Все образцы содержат 5 м.ч. технического углерода марки П234 на 100 м.ч. БНК. В качестве вулканизирующего агента был взят органический пероксид 2,5-диметил-2,5-ди-(трет-бутилперокси)-гексан (Trigonox 101), в качестве совулканизирующего агента – диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3).

Смеси полимеров готовили смешением их в расплаве при температуре 180°C.

Золь-гель анализ образцов проводили в приборе Сокслета [3] путем экстрагирования о-ксилолом при температуре кипения о-ксилола. Поскольку ПП без остатка растворяется в о-ксилоле, массу золь-фракции БНК рассчитывали как разницу массы растворившейся части образца и массы полипропилена, взятой из рецептуры.

Густоту вулканизационной сетки БНК определяли по уравнению Флори-Ренера [4]. Для этого оставшийся после экстрагирования нерастворимый гель БНК сушили до посто-

БОБРОВ Глеб Борисович, Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: dycnm@mail.ru

ЗАИКИН Александр Евгеньевич – д.т.н., Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: azaikin@mail.ru

янной массы, затем подвергали набуханию в толуоле при комнатной температуре в течение 72 часов. Из этих данных рассчитывали плотности химически сшитых цепей (ν).

Структуру смесей изучали с помощью цифрового оптического микроскопа Keyence VHX-1000 как в проходящем, так и в отраженном свете. Исследовался внешний вид образцов после экстрагирования золь-фракции горячим о-ксилолом по описанной выше методике.

Обсуждение результатов. Известно, что очень сильное влияние на конечные свойства каучука оказывает густота сетки, образующейся в результате вулканизации. Поэтому на первом этапе были исследованы зависимости содержания гель-фракции и густоты вулканизационной сетки СКН в смеси от концентрации Trigopox и ТГМ.

Ввод в смесь перекиси ожидаемо ведет к увеличению доли гель-фракции в каучуке и повышению густоты его вулканизационной сетки (табл.). Однако такой путь повышения густоты сетки имеет значительный недостаток – с увеличением содержания перекиси усиливается деструкция фазы ПП, что ведет к нежелательному ухудшению различных свойств смеси.

Т а б л и ц а

Зависимость плотности химически сшитых цепей (ν) и содержания гель-фракции в СКН от содержания Trigopox и ТГМ

Содержание Trigopox, % мас.	Содержание ТГМ, % мас.	$\nu \cdot 10^4$, моль/см ³	Гель-фракция в СКН, % мас.
0,25	0	6,5	84
0,5	0	8,9	87
1	0	10,9	95
2	0	12,9	97
0,5	0,5	13,5	97
0,5	1	18,1	98,5
0,5	2	18,1	99

Добавление к перекиси ТГМ способствует росту доли гель-фракции и повышению густоты вулканизационной сетки в БНК (см. табл.) при значительно меньшем содержании перекиси. Следовательно, ТГМ при-

нимает участие в радикально-цепном процессе так, что уменьшает долю деструктивных процессов и увеличивает число актов, ведущих к образованию химических связей между макромолекулами каучука. Кроме того, существует вероятность образования привитых сополимеров ПП и СКН посредством прививки к их цепям ТГМ, что должно привести к повышению адгезии.

О непрерывности фаз можно судить по доли экстрагированного ПП и по внешнему виду образца после экстрагирования о-ксилолом [5]. Стоит отметить, что ПП и незащитый БНК растворимы в о-ксилоле при его температуре кипения, тогда как вулканизированный БНК в нем не растворяется.

При концентрации перекиси до 0,5% (без ТГМ) масса золь-фракции заметно превышает массу ПП в смеси. Это позволяет утверждать, что экстрагирован весь, или почти весь содержащийся в ней ПП. Следовательно, фаза ПП непрерывна. Нерастворенный после экстрагирования остаток смесей не распался на куски и имел вид эластичной губки (рис. 1, а). Из этого можно сделать вывод, что в смеси фаза БНК тоже является непрерывной. Таким образом, при содержании перекиси до 0,5% в смеси наблюдается структура, в которой фазы ПП и БНК непрерывны.

Увеличение содержания перекиси от 0,5 до 1% приводит к изменению в структуре образца. После экстрагирования от губкообразного образца отделяется большое количество мелких эластичных частичек. По данным оптической микроскопии эти частички имеют вытянутую форму, а их длина колеблется от 30 до 60 мкм.

При еще большем содержании перекиси – 2% – вся нерастворимая в о-ксилоле часть смеси представляет собой дисперсный порошок, состоящий из эластичных частичек (рис. 1, б). Видно, что фаза каучука превращается в дисперсную. Это вызвано увеличением густоты сетки в каучуке и потерей им текучести. При смешении под действием сдвиговых напряжений происходит разрушение неспособных к течению частичек каучука.

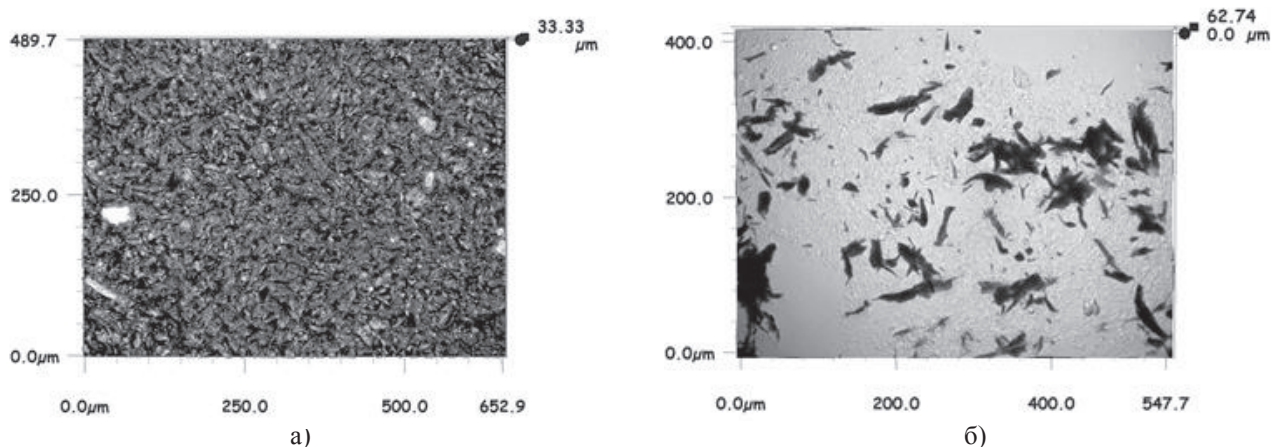


Рис. 1. Вид образцов с различным содержанием перекиси и ТГМ, после экстрагирования: а – 0,5% перекиси (изображение в отраженном свете); б – 0,5% перекиси и 2% ТГМ (изображение в проходящем свете)

Таким образом, увеличение концентрации перекиси вызывает обращение фазы БНК, которая из непрерывной превращается в дискретную.

В присутствии ТГМ уменьшается концентрация перекиси, при которой наблюдается обращение фазы СКН из непрерывной в дискретную. Так, в присутствии ТГМ обращение фазы СКН происходит уже при 0,5% перекиси, тогда как в отсутствие ТГМ оно происходит только при 2% перекиси. Это вполне закономерно, поскольку ТГМ увеличивает густоту вулканизационной сетки и вязкость БНК. Увеличение концентрации ТГМ не приводит к значительным изменениям в размере частиц, большинство частиц по-прежнему имеет размеры от 30 до 60 мкм.

Из полученных данных можно сделать вывод, что после смешения в расплаве ПП и СКН в соотношении 30:70 итоговая смесь имеет матричную структуру. А происходящие во время смешения под действием перекиси

и ТГМ процессы сшивки и деструкции, так сказываются на разности вязкостей полимеров, что происходит обращение фазы каучука даже при соотношении термопласт–каучук, равном 30:70, первый является дисперсионной средой, а второй – дисперсной фазой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М., 1980. 304 с.
2. Tsai Yu. // Journal of Elastomers and Plastics. 2009. V. 41. P. 209–221.
3. Беккер Х., Беккерт Р., Бергер В. Органикум. М., 2008. Т. 1. 504 с.
4. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М., 1968. 536 с.
5. Xu Ch., In Situ Reactive Compatibilized Polypropylene/Nitrile Butadiene Rubber Blends by Zinc Dimethacrylate: Preparation, Structure, and Properties // Polymer Engineering and Science. China, 2013.

INFLUENCE OF PEROXIDE ON THE COLLOID STRUCTURE OF POLYPROPYLENE AND NITRILE-BUTADIENE RUBBER BLEND

© G.B. Bobrov, A.E. Zaikin

Kazan national research technological university, Kazan, Russian Federation

This study investigates the influence of a vulcanizing system based on organic peroxide and oligoether acrylate concentration on the morphology of the polypropylene and nitrile-butadiene rubber (NBR) blend produced under dynamic vulcanization. It has been proved that addition of peroxide to the 70% nitrile-butadiene rubber blend induces the transformation of the NBR phase from continuous to dispersed one. This occurs due to an increase in NBR viscosity. The polypropylene phase remains continuous at all peroxide concentrations. In the presence of oligoether acrylate the same processes occur at lower peroxide concentrations.

Key words: polypropylene, nitrile-butadiene rubber, dynamic vulcanization, thermoplastic elastomer, structure.

УДК 546.881

КАТИОНЫ ОКСОВАНАДИЯ(IV) В РЕАКЦИЯХ *oedph*- КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

© Е.В. Мотовилова, Т.В. Попова, Н.В. Щеглова, Т.В. Смотрина

Методами спектрофотометрии и потенциометрического титрования исследовано взаимодействие катионов оксованадия(IV) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой (*oedph*, H_5X) в водном растворе в условиях широкого варьирования кислотности и мольного соотношения компонентов. Установлено, что в диапазоне pH 0–8,0 с понижением кислотности растворов в условиях трехкратного избытка лиганда конкурируют реакции образования моно- и биядерных оксиэтилидендифосфонатов оксованадия(IV) состава $[(VO)_2H_3X]^{2+}$ ($\lg\beta = 6,39$), $[(VO)_2H_2X]^+$ ($\lg\beta = 9,74$), $[(VO)H_2X]^-$ ($\lg\beta = 11,94$) и $[(VO)_2H_3X(H_4X)_4]^{2-}$ ($\lg\beta = 18,02$). Показано, что в щелочных растворах за счет усиления гидролитических процессов оксиэтилидендифосфонаты оксованадия(IV) разрушаются с образованием кинетически неустойчивых ванадитов, которые легко окисляются в ванадаты.

Ключевые слова: спектрофотометрия, потенциометрическое титрование, комплексные соединения оксованадия(IV), биядерные комплексы.

Почти все комплексные соединения оксованадия(IV) являются биологически активными. Соединения ванадила(IV) оказывают прямое воздействие на внутриклеточные ферменты, связанное с переносом фосфатных групп. При этом ионы оксованадия(IV) координируют нуклеотиды через атомы кислорода остатков ортофосфорной кислоты. Поэтому реакции комплексообразования катионов оксованадия(IV) с фосфонатными лигандами можно рассматривать как модельные системы, изучение которых очень важно для понимания биохимической роли ионов ванадила(IV). Установлено, что все основные эффекты инсулина, направленные на регуляцию метаболизма углеводов и липидов, также имитируются именно соединениями ванадила(IV) [1–2].

Алкилфосфоновые кислоты как объекты исследования представляют существенный интерес благодаря ярко выраженной специ-

фичности их взаимодействия с рядом важных в практическом и биохимическом отношении катионов, проявляя селективные стабилизирующие свойства к катионам и оксокатионам металлов первого переходного ряда с высокой электрофильностью [3]. Электронная конфигурация T_{2g}^1 атома ванадия +4 в ионе оксованадия(IV) обеспечивает эффективные комплексообразующие свойства катиона. Важнейшим представителем гем-замещенных алкилдифосфоновых кислот является гидроксиэтилидендифосфоновая кислота (*oedph*, H_5X), способная образовывать сложные полиядерные ассоциаты и разнообразные комплексные соединения даже в сильноокислых средах [4–5].

Водные растворы солей ванадила(IV) ярко-синего цвета. Этот цвет придает им гидратированный пентаакваванадил(IV)-ион, который устойчив в водном растворе только в очень кислых средах с $pH < 3$. При более вы-

МОТОВИЛОВА Екатерина Витальевна, Марийский государственный университет,
e-mail: tvporova45@yandex.ru

ПОПОВА Татьяна Владимировна – к.х.н., Московский государственный областной гуманитарный институт, e-mail: tvporova45@yandex.ru

ЩЕГЛОВА Наталья Валерьевна – к.х.н., Марийский государственный университет,
e-mail: ecoanalit@marsu.ru

СМОТРИНА Татьяна Валерьевна – к.х.н., Марийский государственный университет,
e-mail: tatyana-smotrina@yandex.ru

соких значениях pH этот ион легко гидролизуется, переходя в различные гидролитические формы, и при $\text{pH} > 5$ из водных растворов солей ванадила выпадает осадок темно-коричневого цвета, состоящий в основном из оксида ванадия(IV). Пентааквакомплексный ион имеет форму октаэдра с атомом кислорода иона ванадила(IV) в одном из положений по аксиальной линии, что вызывает аксиальное искажение геометрии [6].

В электронном спектре поглощения сульфата оксованадия(IV) в видимой области регистрируется полоса светопоглощения с максимумом на длине волны 770 нм. Образование оксиэтилидендифосфонатов оксованадия(IV) сопровождается батохромным смещением (в зависимости от pH на $\lambda = 810\text{--}870$ нм) с гиперхромными эффектами полосы светопоглощения и появлением дополнительной новой полосы светопоглощения в интервале pH 4,5–7,0 с максимумом светопоглощения на длине волны 620 нм (рис. 1).

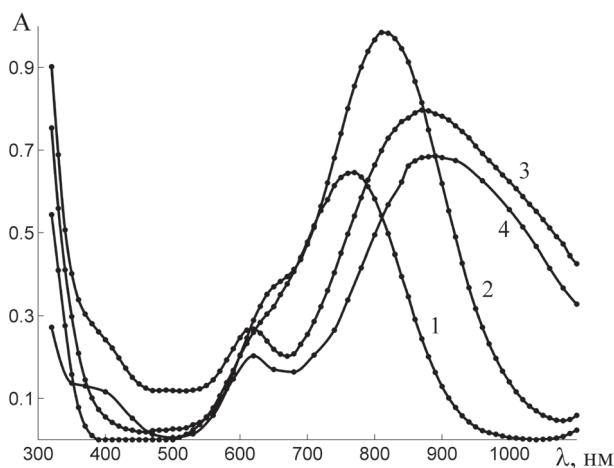


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов сульфата VOSO_4 (1) и растворов *oedph*-комплексов с pH 2,29 (2), 5,03 и 7,05 (3), 6,30 (4). $C(\text{VOSO}_4) = 0,008$ моль/л, $C(\text{VOSO}_4):C(\text{oedph}) = 1:3$, $l = 5$ см

Установлено, что состав координационной сферы *oedph*-комплексов ванадила(IV) зависит как от исходного мольного соотношения компонентов и исходной концентрации соли ванадила(IV), так и от pH растворов. Из общей зависимости $A = f(\text{pH})$ можно выделить несколько областей pH, в которых установлено оптимальное мольное соотноше-

ние и оценены термодинамические константы устойчивости образующихся комплексных частиц. Это интервалы значений pH: 2,0–2,9; 4,5–5,5; 6,3–6,4 и 6,8–8,0. Интересным является факт локального повышения оптической плотности при pH 6,3–6,4, что свидетельствует об образовании комплексной частицы, существующей только при этом значении pH (рис. 2). Сложный вид графической зависимости характеризует многообразие процессов взаимодействия сульфата оксованадия(IV) с *oedph*, происходящих при постепенном уменьшении кислотности растворов.

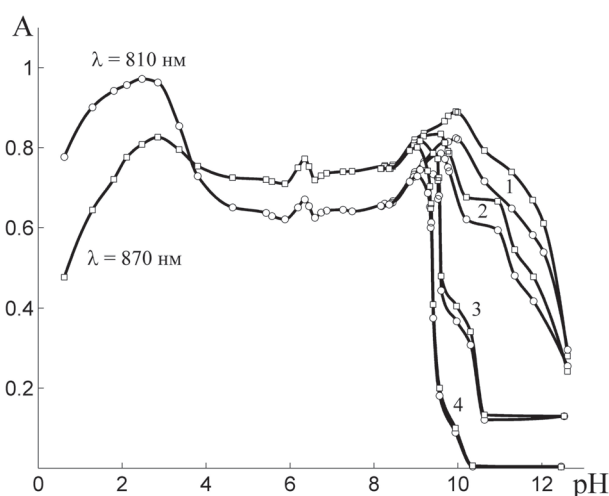


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов от pH: $C(\text{VOSO}_4) = 0,008$ моль/л, $C(\text{VOSO}_4):C(\text{oedph}) = 1:3$, $l = 5$ см: в день приготовления (1), через сутки (2), трое суток (3), шесть суток (4)

Образование биядерной комплексной частицы с мольным соотношением $\text{Me}:\text{lig} = 2:1$, которая при насыщении системы лигандом переходит в биядерный комплекс 2:5, начинается уже при pH 0,4. В интервале комплексообразования pH 2,9–4,5 происходит сложная внутримолекулярная перегруппировка конкурирующих биядерных частиц, которая заканчивается доминированием моноядерных оксиэтилидендифосфонатов оксованадия(IV).

Пространственный контур отдельной молекулы *oedph* обеспечивает ее оптимальную бидентатность, как правило, за счет ионизированных атомов кислорода разных фосфоновых групп. При формировании полиядерных оксиэтилидендифосфонатов возможна допол-

нительная координация одного ионизированного двухзарядного аниона *oedph* через атом кислорода кратной связи $\langle P = O \rangle$. Сопоставление констант равновесия процессов комплексообразования и констант устойчивости образующихся комплексов позволяет сделать вывод о том, что наиболее устойчивой комплексной частицей из биядерных в изучаемом интервале рН является биядерный комплексный ион с отношением $Me:lig$ 2:5, образование которого происходит как при подщелачивании сильнокислого раствора, содержащего ионы оксованадия(IV) и избыток *oedph*, так и при подкислении раствора, содержащего *oedph*-комплексы оксованадия(IV) с мольным соотношением 1:1 и 2:1.

Мольное соотношение $Me:lig$ в каждой оптимальной области рН устанавливали по изменению оптической плотности растворов методами насыщения и изомольных серий для длин волн 810 и 870 нм. Отдельные фрагменты общей зависимости $A = f(pH)$ использовали для оценки термодинамической стабильности доминирующих комплексных оксиэтилидендифосфонатных частиц оксованадия(IV) методом смещения равновесия. При моделировании реакций комплексообразования использовали преобладающие формы ионизации *oedph*, мольную долю которых рассчитывали для каждого значения рН с использованием ступенчатых констант диссоциации лиганда.

До рН 6,3 при наличии избытка лиганда в системе конкурируют между собой моно- и биядерные *oedph*-комплексы состава $[(VO)_2H_3X]^{2+}$ ($\lg\beta = 6,39$), $[(VO)_2H_2X]^+$ ($\lg\beta = 9,74$), $[(VO)H_2X]^-$ ($\lg\beta = 11,94$) и $[(VO)_2H_3X(H_4X)_4]^{2-}$ ($\lg\beta = 18,02$). При рН 6,3 единственно устойчивой является трехъядерная частица состава $[(VO)_3 X(HX)]^{3-}$ ($\lg\beta = 24,72$), которая уже при рН 6,8 разрушается в результате сложного взаимодействия моно- и полиядерных оксиэтилидендифосфонатов.

В водных растворах при рН > 8 происходит повышение оптической плотности и изменение цвета растворов, что свидетельствует о разрушении оксиэтилидендифосфонатов

оксованадия(IV) за счет образования сложных ванадитов, что является отличительной особенностью состояния катионов ванадила(IV) в щелочных средах.

В интервале рН 9,0–12,5 растворы со временем обесцвечиваются, изменяется вид электронных спектров поглощения, полностью исчезает полоса с максимумом светопоглощения на длине волны 870 нм, повышается кислотность. Гидролитическое взаимодействие ванадитов полностью подавляет процесс комплексообразования и оксиэтилидендифосфонаты разрушаются. Незакомплексованные ванадиты легко окисляются кислородом воздуха до ванадат-ионов (рис. 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Марий Эл (грант №13-03-97059).

ЛИТЕРАТУРА

1. Голубев М.А. Сравнительная характеристика ванадийсодержащих соединений, обладающих инсулиноподобным действием // Вопросы медицинской химии. 2000. Т. 46, № 2. С. 155–161.
2. Беляева Н.Ф. Ванадийсодержащие соединения – новый класс терапевтических средств для лечения сахарного диабета // Вопросы медицинской химии. 2000. Т. 46, № 4. С. 344–360.
3. Курбатова Л.Д., Медведева Н.И. Оптические спектры соединений ванадия(V, IV) при экстракции ди-2-этилгексилфосфорной кислотой // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45, № 1. С. 95–97.
4. Кабачник М.И. О комплексообразующих свойствах оксиэтилидендифосфоновой кислоты в водных растворах // Докл. АН СССР. 1967. Т. 177, № 3. С. 582–585.
5. Попова Т.В., Чистякова А.А. Особенности формирования оксиэтилидендифосфонатных комплексов хрома(III) в водном растворе // Актуальные проблемы экологии, биологии и химии: мат-лы науч. конф. Йошкар-Ола: Изд-во МарГУ, 2011. Вып. 2. С. 267–271.
6. Щербаква С.А. Исследование комплексообразования ванадия (III, IV) с ионами гидроксила методом экстракции (распределения) // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23, № 3. С. 770–773.



OXOVANADIUM(IV) CATIONS IN THE *oedph*-COMPLEXATION REACTIONS

© E.V. Motovilova¹, T.V. Popova², N.V. Scheglova¹, T.V. Smotrina¹

¹Mari State University, Yoshkar-Ola, Russian Federation

²Moscow State Regional Institute of Humanities, Orekhovo-Zuevo, Russian Federation

The interaction of oxovanadium(IV) cations with oxiethylidendiphosphone acid (*oedph*, H_3X) in aqueous solution over a wide range of acidity and molar ratios of the components has been investigated by spectrophotometric and potentiometric titration methods. It has been found that the reactions of the formation of mono- and binuclear oxovanadium(IV) oxiethylidendiphosphonates $[(VO)_2H_3X]^{2+}$ ($\lg\beta = 6,39$), $[(VO)_2H_2X]^+$ ($\lg\beta = 9,74$), $[(VO)H_2X]^-$ ($\lg\beta = 11,94$) and $[(VO)_2H_3X(H_4X)_4]^{2-}$ ($\lg\beta = 18,02$) compete with each other at pH values between 0 and 8.0 with reduction in the acidity of the solutions in the presence of threefold excess ligand. It has been shown that oxovanadium(IV) oxiethylidendiphosphonates are destroyed in the alkaline solutions due to intensification of hydrolytic processes with the formation of kinetically unstable vanadites, which are easily oxidized into vanadates

Key words: spectrophotometry, potentiometric titration, complex compounds of oxovanadium(IV), binuclear complexes.

ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ В АНАЛИТИЧЕСКИХ ЦЕЛЯХ НА ГХ-МС КОМПЛЕКСЕ

© А.Г. Терентьев, Р.В. Хатымов, М.В. Иванова

На примере группы дитиодигликолей показана возможность получения масс-спектров отрицательных ионов в режиме резонансного захвата электронов на коммерческом хромато-масс-спектрометре (ГХ-МС). Выявлены закономерности образования положительных ионов при электронной ионизации и отрицательно заряженных ионов, возникающих при резонансном захвате электронов молекулами исследованной группы. Показана практическая возможность получения аналитической информации с помощью масс-спектров отрицательных ионов резонансного захвата электронов, а именно – оценки молекулярной массы органических соединений.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, отрицательные ионы, резонансный захват электронов, тиодигликоли.

Идентификация отравляющих веществ и их производных, а также более масштабная проблема поиска новых эффективных методов анализа веществ не потеряла своей актуальности. В настоящей работе в качестве объектов исследования был выбран ряд дитиодигликолей, являющихся продуктами гидролиза иприта и маркерами присутствия этого отравляющего вещества. Традиционно наиболее эффективным методом анализа сложных смесей соединений по праву считается хромато-масс-спектрометрия [1]. Различная комбинация методов (газовой, жидкостной и др.) хроматографии и масс-спектрометрической техники с ее большим разнообразием способов ионизации и масс-анализа предоставляет широкие возможности для аналитических исследований. При этом следует подчеркнуть, что не все эти возможности, предоставляемые даже коммерческими приборами в стандартном исполнении, для рутинного анализа апробированы должным образом. Так, в настоящей работе достаточно распространенный в химических лабораториях комплекс «газовый хроматограф / масс-спектрометр» (ГХ/МС) использовался в малоизученном режи-

ме ионизации электронами низких энергий (до 15 эВ) с регистрацией отрицательных ионов (ОИ), которые образуются в процессе резонансного присоединения свободных электронов к изолированным молекулам.

Теоретические основы и приборное исполнение масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов (МС ОИ РЗЭ) разрабатывались группой ученых под руководством В.И. Хвостенко в г. Уфе, начиная с 1960-х гг. [2–3]. Правила и закономерности образования ОИ существенно отличаются от таковых положительных ионов (ПИ), на которых базируется функционирование «традиционной», («классической», или «70-электрон-вольтовой») масс-спектрометрии. Особое внимание необходимо обратить на тот факт, что МС ПИ обладает двумя аналитическими характеристиками: отношение массы ионов к заряду (m/z) и интенсивность ионного сигнала (I), в то время как масс-спектры ОИ РЗЭ трехмерны, и третьим измерением служит шкала энергии ионизирующих (захватываемых) электронов (E_e), на которой отражаются области эффективного присоединения электронов, тем

ТЕРЕНТЬЕВ Андрей Геннадьевич – к.х.н., Военная академия войск радиационной, химической и биологической защиты и инженерных войск им. Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко Министерства обороны РФ, e-mail: tag2278@mail.ru

ХАТЫМОВ Рустем Владиславович – к.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, e-mail: rustem@anrb.ru

ИВАНОВА Марина Владимировна, Военная академия войск радиационной, химической и биологической защиты и инженерных войск им. Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко Министерства обороны РФ, e-mail: varhbz@mil.ru

самым предоставляя дополнительную информацию об индивидуальном электронном и пространственном строении молекул. Кроме того, уникальной характеристикой ОИ является время жизни молекулярных отрицательных ионов (M) относительно автонеутрализации. При достаточно высоком значении этой величины (> 1 мкс) масс-спектрально регистрируются пики молекулярных ОИ, что характерно как раз для тех соединений, для которых идентифицировать молекулярный вес с помощью «традиционной» МС ПИ не удастся. Одной из основных причин малой распространенности метода МС ОИ РЗЭ является то, что до сих пор исследования уфимской группы масс-спектрометристов проводились исключительно на специально переоборудованных масс-спектрометрах [4], а главной целью было изучение строения полиатомных соединений и физических процессов электронно-молекулярного взаимодействия; при этом развитию неоднократно доказанного потенциала метода для решения прикладных аналитических задач внимания уделялось мало [5]. Справедливости ради отметим, что с участием представителей уфимской школы, работающих за границей, сделан важный шаг в этом направлении [6].

Авторами данной статьи поставлена цель получить масс-спектры отрицательных ионов резонансного захвата электронов на коммерческом хромато-масс-спектрометре без существенных технических доработок, показать возможность получения новой аналитической информации, дополняющей, а иногда и превосходящей по важности данные, извлекаемые из масс-спектров положительных ионов.

Экспериментальная часть. Анализ МС ПИ и ОИ проводился на хромато-масс-спектрометрическом комплексе, состоящем из газового хроматографа Кристалл 5000.1, масс-селективного детектора DSQ Termo Finnigan при следующих параметрах: (для газового хроматографа) кварцевая капиллярная колонка DB-5MS (30 м \times 0.25 мм \times 0.25 мкм), хроматографирование в режиме программирования температуры термостата от 40 до 250°C со скоростью 10°C/мин, температура инжекто-

ра 250°C, температура интерфейса 255°C, (для масс-селективного детектора) температура источника ионов 257 °C, диапазон сканируемых масс 30–400 m/z .

Запись масс-спектров ОИ РЗЭ проводилась при энергиях ионизации E_e в диапазоне 1–15 эВ с шагом 1 эВ. Перед проведением эксперимента в целях сохранения катода масс-спектрометра прибор был незначительно доработан по совету, любезно предоставленному Ю.В. Васильевым и В.Г. Воиновым, сталкивавшимся с данной проблемой [7]. Дело в том, что в коммерческих масс-спектрометрах сила тока накала катода регулируется автоматически для обеспечения стабильности тока эмиссии ионизирующих электронов. При проведении эксперимента с малыми энергиями ионизации регистрируемый ток эмиссии падает, что служит сигналом к увеличению силы тока через катод. При достижении критической температуры накала катод выходит из строя. Для предотвращения этого катод был отключен от собственной цепи питания прибора и присоединен к внешнему лабораторному источнику питания НУ 1503D, поддерживающему режим стабилизации тока. Ток накала катода был установлен величиной 1.46 А и соответствовал значению, измеренному заранее в штатном режиме работы прибора. Чтобы прибор не фиксировал неисправность, в разорванную цепь катода был подключен резистор сопротивлением 1.4 Ом, мощностью 5 Вт. Описанную доработку следует расценивать скорее как техническое упрощение автоматизированного управления прибора, нежели усовершенствование.

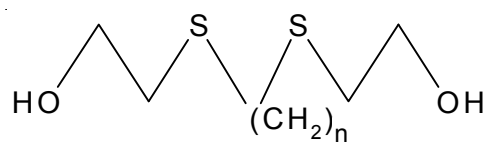


Рис. 1. Обобщенная структура молекул ряда исследованных дитиодигликолей: (1) бис-(2-гидроксиэтил)ди-сульфид ($n=0$, молекулярная масса $\mu = 154$), (2) бис-(2-гидроксиэтилтио)-метан ($n=1$, $\mu = 168$), (3) 1,2-бис-(2-гидроксиэтилтио)-этан ($n=2$, $\mu = 182$), (4) 1,3-бис-(2-гидроксиэтилтио)-пропан ($n=3$, $\mu = 196$), (5) 1,4-бис-(2-гидроксиэтилтио)-бутан ($n=4$, $\mu = 210$), (6) 1,5-бис-(2-гидроксиэтилтио)-пентан ($n=5$, $\mu = 224$)

Калибровка шкалы энергии электронов была проведена при отдельном напуске образца бензола, известного наличием интенсивного пика ионов $C_6H_5^-$ с максимумом при E_e 8 эВ [5].

Результаты и обсуждение. В ряду исследованных дитиодигликолей (1)–(6) с общей структурной формулой $OH(CH_2)_2S(CH_2)_nS(CH_2)_2OH$ ($n = 0-5$) (см. рис. 1) соединения

отличаются длиной цепочек из CH_2 -групп, заключенных между атомами серы. С увеличением размера молекул время выхода хроматографического пика для (1)–(6) возрастает и составляет соответственно 15.13, 16.85, 18.42, 19.69, 20.71, 21.94 мин.

Масс-спектры ПИ и ОИ соединения (6) представлены на рис. 2. Наиболее эффективное присоединение электронов к молекулам изучаемых соединений при получении ОИ

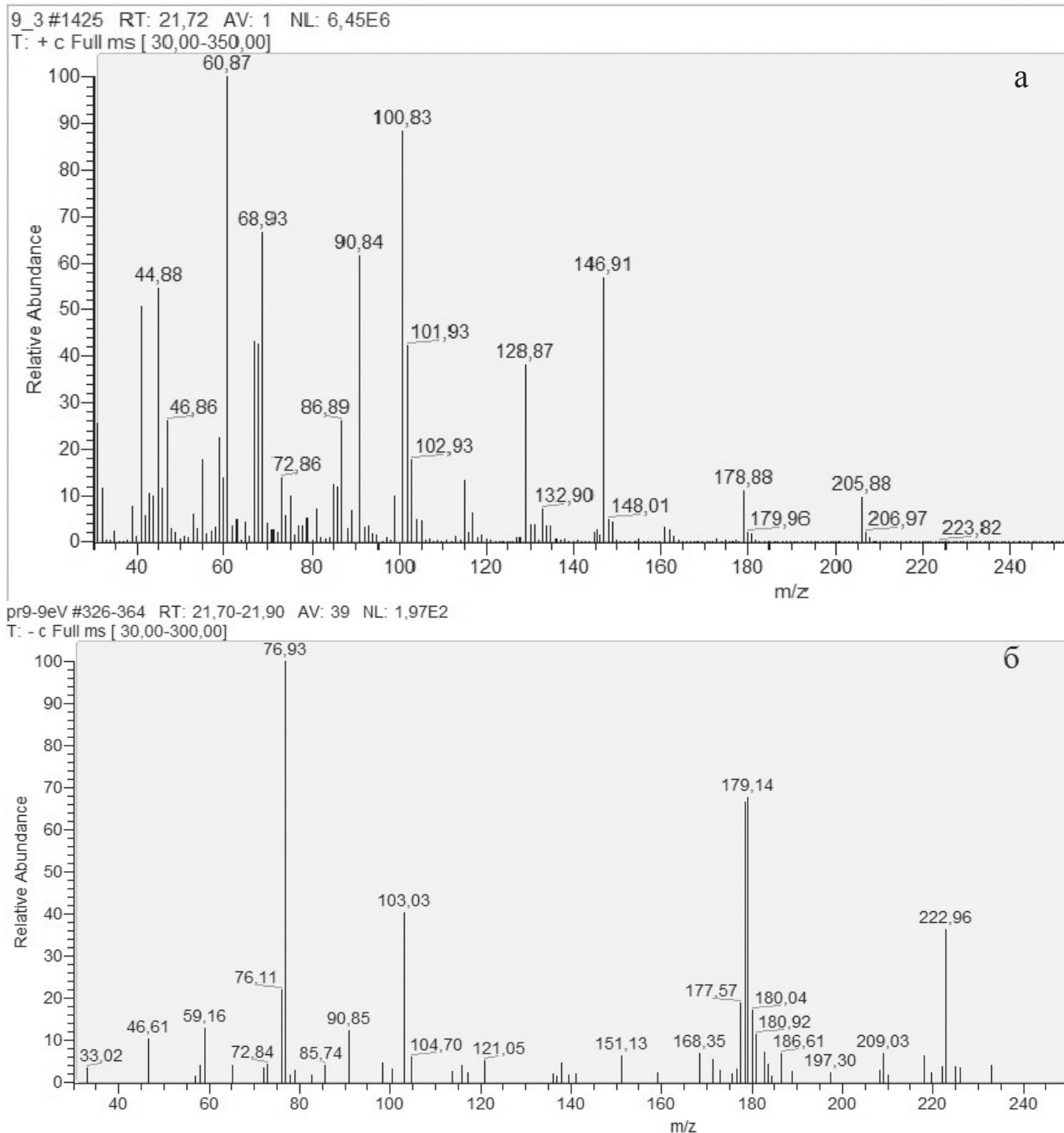


Рис. 2. Масс-спектр ПИ ($E_e = 70$ эВ) (а) и ОИ ($E_e = 6$ эВ) (б) соединения (6)

происходило в узком диапазоне в окрестностях $E_e \sim 6$ эВ (рис. 3), что, несомненно, отражает резонансное происхождение ОИ в наших экспериментах.

По рис. 2 можно отметить сильное различие в ионном составе масс-спектров, а также сравнительную малолинейчатость масс-спектров ОИ. Из анализа масс-спектров ПИ всего ряда соединений можно прийти к заключению, что общей характерной чертой для них является:

- отщепление молекул воды от молекулярных ионов;
- глубокая фрагментация молекул вплоть до образования сравнительно легких осколочных ионов с массами 45, 61, 69 Да.

В масс-спектрах соединений (1)–(4) зарегистрированы пики молекулярных ионов.

Ранее в литературных источниках были сформулированы особенности образования отрицательных ионов органических соединений, содержащих атом (атомы) серы: сульфидов, сульфоксидов и сульфонов [8–9]. Данных о закономерностях образования МС ОИ изучаемой группы в литературе авторами не найдено. При исследовании МС ОИ дитиодигликолей было выявлено:

- фрагментация происходит простым разрывом связей S-C по обе стороны от атомов серы в молекуле, без явных перегруппировочных процессов;
- наличие наиболее интенсивных пиков ОИ с массой 77 Да, а также присутствие интенсивных пиков $(M-H)^-$ (см. рис. 2, б), важных с аналитической точки зрения.

Стоит отметить, что наличие пиков ионов $(M-H)^-$ у всех соединений исследованного ряда предоставляет важную аналитическую информацию о молекулярной массе этих

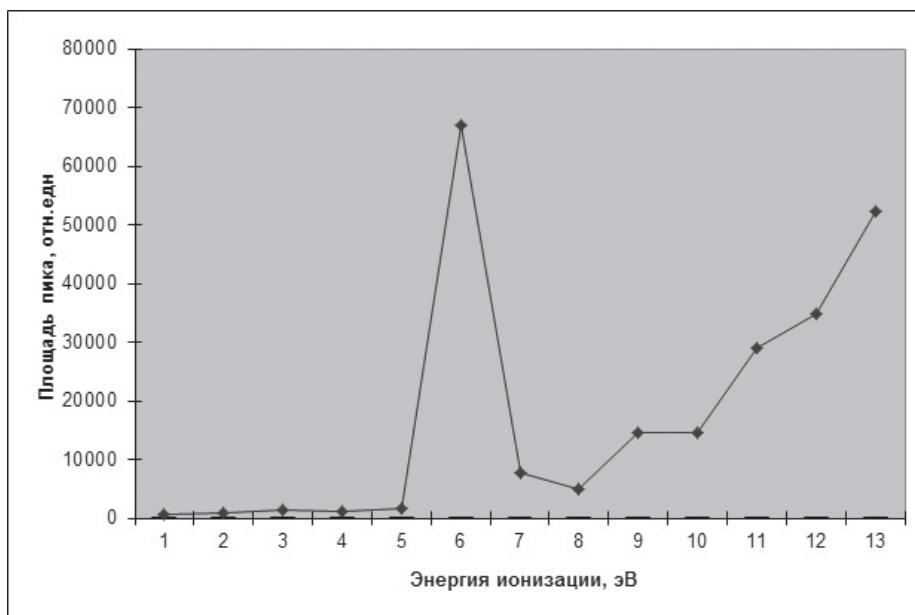


Рис. 3. Кривая зависимости площади под хроматографическим пиком от энергии ионизирующих электронов, построенная по полному току ОИ из соединения (6)

соединений. К примеру, для вещества (6) в МС ОИ присутствует интенсивный пик $(M-H)^-$ (см. рис. 2, б), то время как в МС ПИ никаких значимых пиков в этой области масс практически не наблюдается (см. рис. 2, а).

Таким образом, в результате проведенного исследования показана возможность получения масс-спектров ОИ РЗЭ на коммерческих масс-спектрометрах, включая приближенные резонансные кривые выхода ОИ от энергии ионизирующих электронов. На примере ряда дитиодигликолей обозначены основные различия в масс-спектрах ПИ и ОИ и продемонстрировано практическое применение МС ОИ для получения аналитической информации о веществе, а именно — для оценки молекулярной массы химических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2003. 493 с.
2. Хвостенко В.И. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. М.: Наука, 1981.
3. Хатымова Л.З., Мазунов В.А., Хатымов Р.В. Отечественная история создания и развития физи-

ческих методов химии в идеях и лицах. Масс-спектрометрия отрицательных ионов резонансного захвата электронов // История науки и техники. 2011. № 3. С. 11–25.

4. Мазунов В.А., Хвостенко В.И. Работа с отрицательными ионами на промышленных масс-спектрометрах // Приборы и техника эксперимента. 1969. № 4. С. 224–225.

5. Мазунов В.А., Шукин П.В., Хатымов Р.В., Муфтахов М.В. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в режиме резонансного захвата электронов // Масс-спектрометрия. 2006. Т. 3, № 1. С. 11–32.

6. Voinov V.G., Vasil'ev Y.V., Ji H., Figard B., Morri J., Egan T.F., Barofsky D.F., Deinzer M.L. A gas chromatograph/resonant electron capture-TOF mass spectrometer for four dimensions of negative ion analytical information // Analytical chemistry. 2004. V. 76. P. 2951–2957.

7. Wei J., Liu S., Fedoreyev S.A., Voinov V.G. A study of resonance electron capture ionization on a quadrupole tandem mass spectrometer // Rapid communications in mass spectrometry. 2000. V. 14. № 18. P. 1689–1694.

8. Шмаков В.С., Фурлей И.И., Ляпина Н.К., Хвостенко В.И., Полякова А.А., Вольцов А.А., Парфенова М.А., Толстикова Г.А. Анализ дисульфидов методом масс-спектрометрии отрицательных ионов // Нефтехимия. 1986. Т. 26, № 5. С. 693–701.

9. Ляпина Н.К., Шмаков В.С., Фурлей И.И., Улендеева А.Д., Воробьев А.С., Толстикова Г.А. Масс-спектрометрическое определение сульфоксидов и сульфонов, присутствующих в нефтях // Изв. АН СССР. Сер. химич. 1987. № 7. С. 1688.



APPLICATION OF NEGATIVE ION MASS SPECTROMETRY IN THE GC-MS APPARATUS FOR ANALYTICAL PURPOSES

© A.G. Terentyev¹, R.V. Khatymov², M.V. Ivanova¹

¹Nuclear Biological and Chemical Defense Military Academy, Kostroma, Russian Federation

²Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Scientific Centre, Russian Academy of Sciences, Ufa, Russian Federation

The possibility of obtaining negative ion mass spectra using the commercial GC-MS (gas chromatography – mass spectrometry) apparatus in the resonance electron capture mode is demonstrated by the example of a series of dithiodiglycoles. The regularities in the positive ions formation due to electron ionization, and negative ions formation under the resonant electron capture conditions were revealed. The practical significance of the analytical information derived from the negative ions resonant electron capture mass spectra is discussed, namely, in the context of estimating the molecular weight of the organic compounds.

Key words: mass spectrometry, negative ions, resonant electron capture, thiodiglycoles.

УДК 546.732

**СФ- И ЯМР-ИССЛЕДОВАНИЕ РЕДОКС-ПРОЦЕССОВ
В СИСТЕМЕ Co(II)-ЭДТА-H₂O₂**

© А.И. Шевченко, Н.В. Щеглова, Т.В. Смотрина, Т.В. Попова

С применением спектрофотометрического метода и метода ядерной магнитной релаксации изучены окислительно-восстановительные процессы, происходящие в растворах этилендиаминтетраацетатного комплекса кобальта(II) в присутствии пероксида водорода. Получены данные о влиянии содержания компонентов системы на кинетику образования комплексоната кобальта(III). Показано, что в растворах, содержащих избыток пероксида водорода при $pH > 4.0$, происходит образование промежуточного диамагнитного оксигенированного биядерного комплекса.

Ключевые слова: спектрофотометрия, ЯМР-спектроскопия, комплексные соединения кобальта(III), оксигенированные комплексы.

Установление закономерностей, определяющих механизмы переноса молекулярного кислорода биологически активными молекулами, затруднено из-за высокой молекулярной массы белковой части металлоферментов. Поэтому геометрические особенности строения и реакционную способность этих соединений наиболее удобно рассматривать с использованием комплексов переходных металлов с молекулярным кислородом как модельных систем, имитирующих активные центры природных соединений, обеспечивающих транспорт кислорода в тканях живых объектов. Известно, что ионы кобальта(II) с N- и N,O-координацией лигандов легко окисляются с образованием комплексов кобальта(III) [1], а при наличии в системе молекулярного кислорода редокс-процессы сопровождаются формированием в растворах оксигенированных координационных частиц [2–4], являющихся моделью металлоферментов, способных катализировать окислительно-восста-

новительные процессы с участием пероксид и супероксид-ионов [5].

В работе методами спектрофотометрии и ЯМР ¹H проведено исследование процессов окисления кобальта(II) в составе хелата с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА, H₄X) в присутствии пероксида водорода. Наличие одного неспаренного электрона на e_g-орбитали кобальта(II) в хелатной системе октаэдрической симметрии обуславливает синглетность электронных спектров поглощения розовых растворов ЭДТА-комплекса ($\lambda_{\max} = 500$ нм) и их парамагнитные свойства (время спин-решеточной релаксации (T_1) 0,1 М растворов составляет 0,180 с, погрешность измерения T_1 не превышала 5%). При добавлении избытка реагента-окислителя к водным растворам ЭДТА-комплекса кобальта(II) происходит образование интенсивно фиолетового ЭДТА-хелата кобальта(III), характеризующегося дуплетным электронным спектром поглощения с $\lambda_{\max} = 380$ и 535 нм.

ШЕВЧЕНКО Алексей Игоревич, Марийский государственный университет,
e-mail: ecoanalit@marsu.ru

ЩЕГЛОВА Наталья Валерьевна – к.х.н., Марийский государственный университет,
e-mail: ecoanalit@marsu.ru

СМОТРИНА Татьяна Валерьевна – к.х.н., Марийский государственный университет,
e-mail: tatyana-smotrina@yandex.ru

ПОПОВА Татьяна Владимировна – к.х.н., Московский государственный областной гуманитарный институт, e-mail: tvpopova45@yandex.ru

Наличие полосы переноса заряда в области коротких длин волн подтверждает изменение состояния окисления комплексообразователя, так как трехзарядный катион кобальта в соответствии с теорией жестких и мягких кислот и оснований Пирсона является жесткой кислотой, а отрицательно-заряженные атомы кислорода карбоксильных групп лиганда – более жесткие основания, чем нейтральные атомы азота аминогрупп. Кроме того, повышение заряда кобальта в комплексном ионе обеспечивает снижение парамагнитных свойств растворов и повышение времени ядерной магнитной релаксации ($T_1 = 0.97$ с).

С использованием метода насыщения и при варьировании кислотности среды установлено, что оптимальная область кислотности среды, обеспечивающая стабильное существование высокоокисленного состояния кобальта в ЭДТА-комплексонате состава $[\text{CoX}]^-$, расположена при $\Delta\text{pH} = 2.5\text{--}10.5$. Применение метода Россотти позволило оценить количественные характеристики комплексных частиц состава $[\text{CoX}]^-$, для которого величина логарифма константы устойчивости составила 40.13, что на двадцать порядков превышает таковую для $[\text{CoX}]^{2-}$ и свидетельствует о высокой термодинамической стабильности этилендиаминтетраацетата кобальта(III) в растворе. При изучении влияния концентрации компонентов системы на скорость образования ЭДТА-комплекса кобальта(III) установлено, что определяющими кинетическими факторами реакции окисления являются содержание пероксида водорода и кислотность среды. Повышение как концентрации реагента-окислителя, так и pH раствора приводит к увеличению скорости редокс-процесса, при этом наиболее эффективным является изменение кислотно-основного состава раствора (рис. 1).

Кроме того, в растворах с $\text{pH} > 4.0$ и в присутствии более чем 5-кратного избытка пероксида водорода происходит интенсивное каталитическое разложение реагента-окислителя с выделением молекулярного кислорода и образованием промежуточного комплексного соединения насыщенно синего цвета, для которого в электронном спектре поглощения

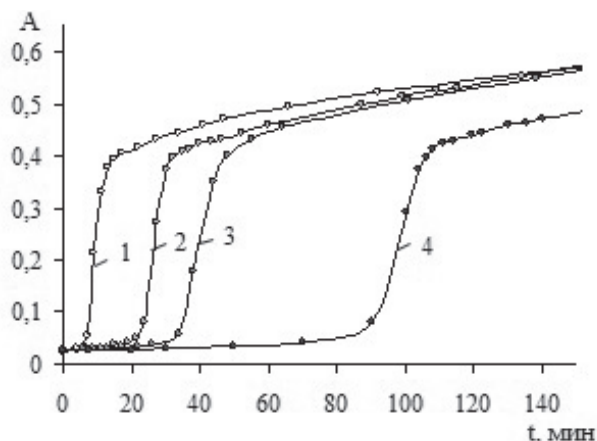


Рис. 1. Изменение оптической плотности системы $\text{Co(II)}\text{-ЭДТА}\text{-H}_2\text{O}_2$ во времени в растворах с pH 6,2 (1), 5,5 (2), 4,8 (3) и 4,2 (4). $C(\text{CoCl}_2) = 0,002$ моль/л, $C(\text{CoCl}_2):C(\text{ЭДТА}):C(\text{H}_2\text{O}_2) = 1:1:20$, $\lambda = 535$ нм, $l = 1$ см

также регистрируются две полосы светопоглощения на длинах волн 380 и 565 нм. Формирование полосы переноса заряда и bathochromное смещение второго максимума светопоглощения, обусловленное уменьшением параметра расщепления невырожденных d-атомных орбиталей в поле лиганда, связано с изменением состава координационных частиц. Методом ЯМР-спектроскопии установлены диамагнитные свойства растворов зарегистрированных координационных частиц ($T_1 = 2,6$ с), обеспечиваемые процессами координации молекулы кислорода ЭДТА-комплексонатом кобальта(III) с образованием двуядерного оксигенированного хелата состава $[\text{XCo} - \text{O}_2 - \text{CoX}]$. Спектрофотометрическое и ЯМР-исследование позволило установить низкую кинетическую стабильность оксигенированного двуядерного ЭДТА-комплекса кобальта(III). Образующийся в результате быстрой оксигенации диамагнитный пероксокомплекс кобальта(III) стабилен в течение нескольких минут, после чего происходит медленный процесс деоксигенации с формированием в течение нескольких часов термодинамически и кинетически стабильного моноядерного слабopарамагнитного фиолетового комплекса кобальта(III). На рис. 2 и 3 представлены временные изменения электронных спектров поглощения и времен спин-решеточной релаксации в растворах системы $\text{Co(II)}\text{-ЭДТА}\text{-H}_2\text{O}_2$.

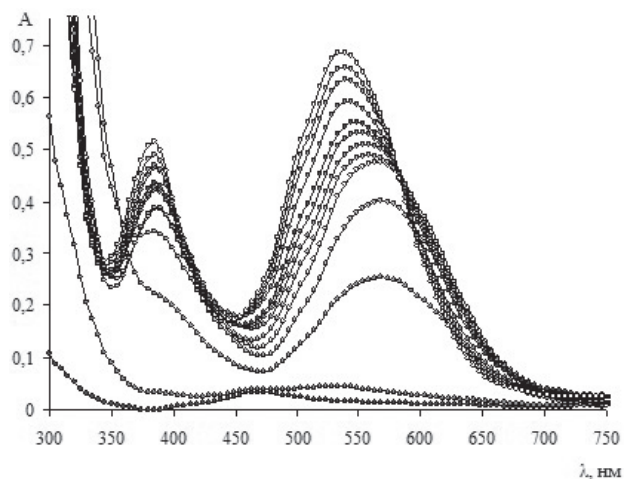


Рис. 2. Изменение электронных спектров поглощения в системе Co(II)-ЭДТА-Н₂О₂ во времени. C(CoCl₂) = 0,002 моль/л, C(CoCl₂):C(ЭДТА):C(Н₂О₂) = 1:1:20, pH = 4,8, l = 1 см

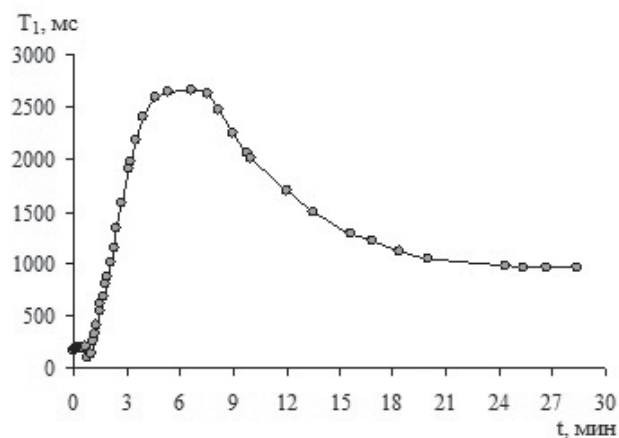


Рис. 3. Изменение времени спин-решеточной релаксации в системе Co(II)-ЭДТА-Н₂О₂ во времени. C(CoCl₂) = 0,1 моль/л, C(CoCl₂):C(ЭДТА):C(Н₂О₂) = 1:1:20

В окиснированном комплексе [XCo – O₂ – CoX] по одной из карбоксильных групп

полиаминополикарбоксилатных лигандов не связаны с центральными ионами в координационных полиэдрах, а молекула кислорода ориентирована угловым способом к экваториальной плоскости октаэдров, обеспечивая мостиковое связывание двух ионов металла. Кинетическая нестабильность окиснированного комплекса обусловлена отщеплением молекулы кислорода с образованием одноядерных пятичленных хелатных систем состава [CoX]⁻.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Марий Эл (грант №13-03-97059).

ЛИТЕРАТУРА

1. Рябчикова Д.И. Неорганические синтезы. М.: Изд-во иностранной литературы, 1951. Т. 2. 250 с.
2. Братушко Ю.И. Координационные соединения 3d-переходных металлов с молекулярным кислородом. Киев: Наукова думка, 1987. 168 с.
3. Cho J., Sarangi R., Kang H.Y., Lee J.Y., Kubo M., Ogura T., Solomon E.I., Nam W. Synthesis, Structural, and Spectroscopic Characterization and Reactivities of Mononuclear Cobalt(III)-Peroxo Complexes // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 16977–16986.
4. Osunlaja A.A., Idris S.O., Iyun J.F., Uzairu A. Kinetic studies of 1-methyl-2-thiourea with superoxide coordinated to cobalt(III) // J. Chem. Pharm. Res. 2013. V. 5, № 9. P. 157–166.
5. Chang E.L., Simmers C., Knight D.A. Cobalt Complexes as Antiviral and Antibacterial Agents // Pharmaceuticals. 2010. № 3. P. 1711–1728.

SPECTROPHOTOMETRIC AND NMR STUDY OF REDOX PROCESSES IN THE SYSTEM Co(II)-EDTA-H₂O₂

© A.I. Shevchenko¹, N.V. Shcheglova¹, T.V. Smotrina¹, T.V. Popova²

¹Mari State University, Yoshkar-Ola, Russian Federation

²Moscow State Regional Institute of Humanities, Orekhovo-Zuevo, Russian Federation

The redox reactions in solutions of the cobalt(II) EDTA complex with hydrogen peroxide have been investigated using spectrophotometric and NMR methods. The effect of the system components concentrations on the kinetics of cobalt(III) complexonate formation has been studied. It is shown that the formation of the intermediate diamagnetic oxygenated binuclear complex occurs in the solutions with excess hydrogen peroxide at pH > 4.0.

Key words: spectrophotometry, NMR spectroscopy, cobalt(III) complex compounds, oxygenated complexes.

УДК 544.77.032.12

**ПРИМЕНЕНИЕ ОКТАКАРБОКСИЛАТА ТЕТРАФЕРРОЦЕНКАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНА
В СИНТЕЗЕ СЕРЕБРЯНЫХ НАНОЧАСТИЦ**

© Т.Ю. Сергеева, Э.Д. Султанова, Р.К. Мухитова, И.Р. Низамеев,
М.К. Кадилов, А.Ю. Зиганшина, А.И. Коновалов

Получены устойчивые коллоидные растворы наночастиц серебра в воде. В качестве стабилизатора и восстановителя было использовано амфифильное производное каликс[4]резорцина с ферроценовыми группами на нижнем ободе. Синтезированные наночастицы серебра охарактеризованы данными УФ- и ИК- спектроскопии, атомно-силовой микроскопии, динамического светорассеяния и термogrавиметрии.

Ключевые слова: серебряные наночастицы, ферроцен, резорцинарен.

Под наночастицами серебра понимают частицы металлического серебра размером от 1 до 100 нм. В настоящее время области применения серебряных наночастиц разнообразны: спектрально-селективные покрытия, в качестве катализаторов химических реакций, для антимикробной стерилизации. Последняя область применения является наиболее важной и включает в себя производство различных упаковок, перевязок, водоземulsionных красок и эмалей для покрытий. В настоящее время существует попытка включать наночастицы серебра в широкий диапазон медицинских принадлежностей, в том числе в костный цемент, хирургические инструменты, хирургические маски [1]. В связи с привлекательными физико-химическими свойствами наночастицы серебра нашли применение

в поверхностной комбинационной томографии. Наличие эффектов поверхностного плазмонного резонанса и интенсивного светорассеяния наночастиц серебра делают их идеальными кандидатами для молекулярной маркировки [2].

Нами были получены наночастицы серебра с использованием октакарбоксилата натрия тетраферроценкаликс[4]резорцина ($\text{FcCA}^{8-} \cdot 8\text{Na}^+$) (схема 1). Ферроцен-каликс[4]резорцин $\text{FcCA}^{8-} \cdot 8\text{Na}^+$ обладает следующими преимуществами для получения коллоидных растворов серебряных наночастиц: хорошо растворим в воде и в водной среде самоорганизуется в супрамолекулярные ассоциаты [3]; ферроценовые группы нижнего обода легко и обратимо окисляются до ферроцений ионов под действием ионов сереб-

СЕРГЕЕВА Татьяна Юрьевна, Казанский (Приволжский) федеральный университет,
e-mail: tanechskal1@mail.ru

СУЛТАНОВА Эльза Дамировна, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, e-mail: elsultanova@iopc.ru

МУХИТОВА Резеда Камилевна, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, e-mail: rezeda@iopc.ru

НИЗАМЕЕВ Ирек Рашатович – к.х.н., Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, e-mail: irek.rash@gmail.ru

КАДИРОВ Марсил Кахирович – д.х.н., Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, e-mail: kamaka59@gmail.com

ЗИГАНШИНА Альбина Юлдузовна – к.х.н., Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, e-mail: az@iopc.ru

КОНОВАЛОВ Александр Иванович – д.х.н., Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, e-mail: konovalov@knc.ru

ра [4]; карбоксилатные группы каликс[4]резорцина $\text{FcCA}^{8-} \cdot 8\text{Na}^+$ могут стабилизировать наночастицы серебра в водной среде [5].

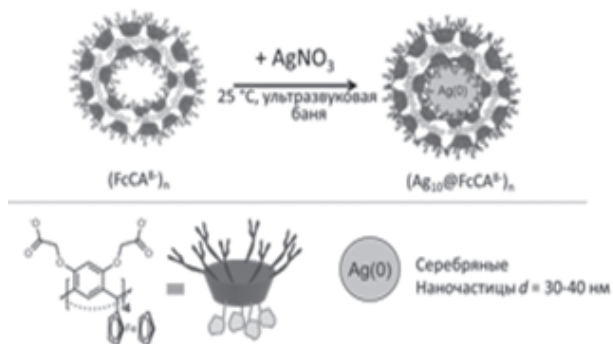


Схема 1. Схема получения серебряных наночастиц

Получение серебряных наночастиц проводилось при комнатной температуре в ультразвуковой бане при соотношении $\text{FcCA}^{8-} \cdot 8\text{Na}^+$ и AgNO_3 1:10. При этом концентрация каликсрезорцина была 0,025 мМ, а концентрация нитрата серебра 0,25 мМ. Формирование серебряных наночастиц наблюдалось с помощью УФ-спектроскопии, по появлению полосы поглощения в области 450 нм, являющейся характеристической полосой поглощения серебряных наночастиц диаметром 30–40 нм. Частицы в твердом виде были выделены ультрацентрифугированием (15 000 обор/мин, 1,5 ч). По данным элементного анализа они состоят из ферроцен-

каликс[4]резорцина $\text{FcCA}^{8+} \cdot 8\text{Na}^+$ и серебра, которые находятся в соотношении приблизительно 1:10 ($\text{Ag}_{10}@\text{FcCA}^{8-} \cdot 8\text{Na}^+$)_n.

($\text{Ag}_{10}@\text{FcCA}^{8-} \cdot 8\text{Na}^+$)_n были охарактеризованы данными термогравиметрии, динамического светорассеяния, атомно-силовой микроскопии, ИК-спектроскопии.

На рис. 1 представлены результаты термогравиметрического анализа $\text{FcCA}^{8+} \cdot 8\text{Na}^+$ и ($\text{Ag}_{10}@\text{FcCA}^{8-} \cdot 8\text{Na}^+$)_n. Математическая обработка полученных результатов подтвердила данные элементного анализа о том, что соотношение ферроцен-каликсрезорцина к серебру составляет 1:10.

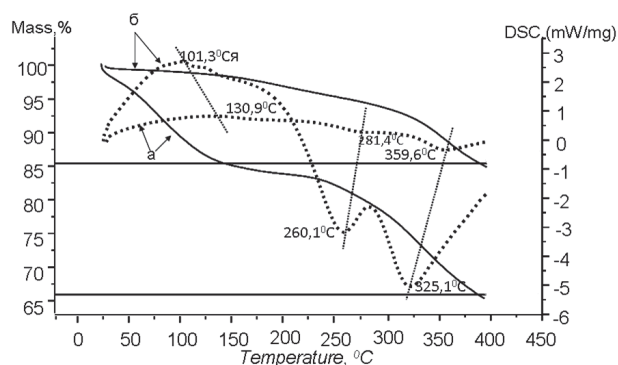


Рис. 1. Термогравиметрический анализ: а – $\text{FcCA}^{8-} \cdot 8\text{Na}^+$; б – ($\text{Ag}_{10}@\text{FcCA}^{8-} \cdot 8\text{Na}^+$)_n

На рис. 2 предоставлены результаты исследования наночастиц ($\text{Ag}_{10}@\text{FcCA}^{8-} \cdot 8\text{Na}^+$)_n методом атомно-силовой микроскопии: мик-

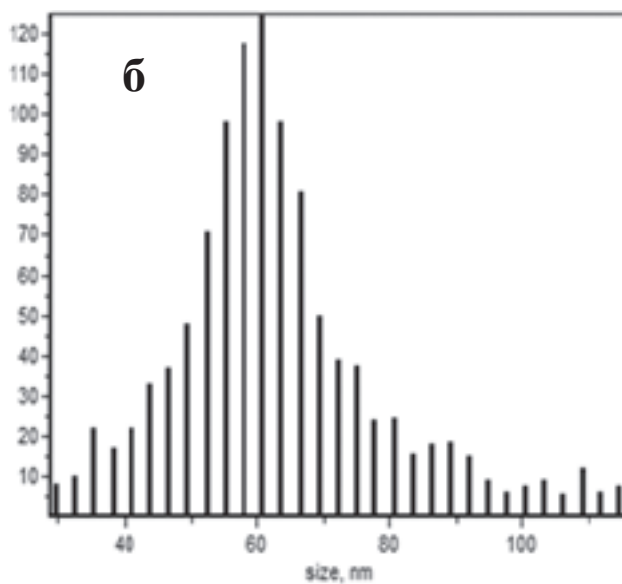
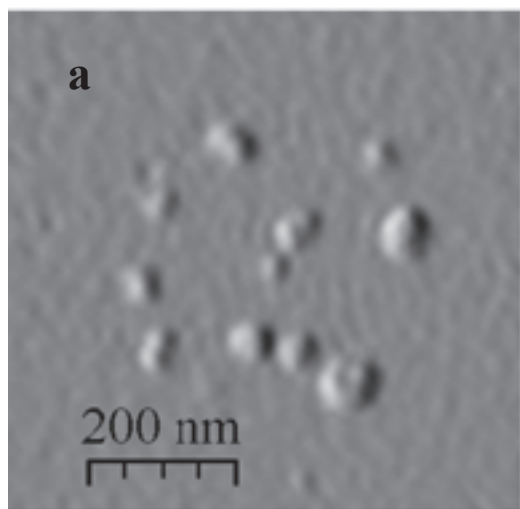


Рис. 2. Результаты исследования частиц методом атомно-силовой микроскопии: а – микроснимок ($\text{Ag}_{10}@\text{FcCA}^{8-} \cdot 8\text{Na}^+$)_n; б – распределение частиц по размерам

роснимок на подложке слюды и распределение частиц по размерам. Размеры частиц образца составили 30–115 нм. Наиболее часто встречающийся размер для отдельных частиц – 60 нм.

В ИК-спектре $\text{FcCA}^{8-} \cdot 8\text{Na}^+$ проявляются полосы колебаний ферроценовых групп и полосы симметричных и ассиметричных колебаний карбоксилатных групп (рис. 3). Для наночастиц $(\text{Ag}_{10}@\text{FcCA}^{8-} \cdot 8\text{Na}^+)_n$ полосы поглощения ферроценовых групп проявляются при тех же длинах волн, что и в ИК-спектре $\text{FcCA}^{8-} \cdot 8\text{Na}^+$, а также смещение полос колебаний карбоксилатных групп. Из полученных результатов можно сделать вывод, что ферроценовые группы резорцинарена полностью регенерируются. Стабилизация серебряных наночастиц осуществляется за счет взаимодействия поверхности наночастиц с карбоксилатными группами резорцинарена.

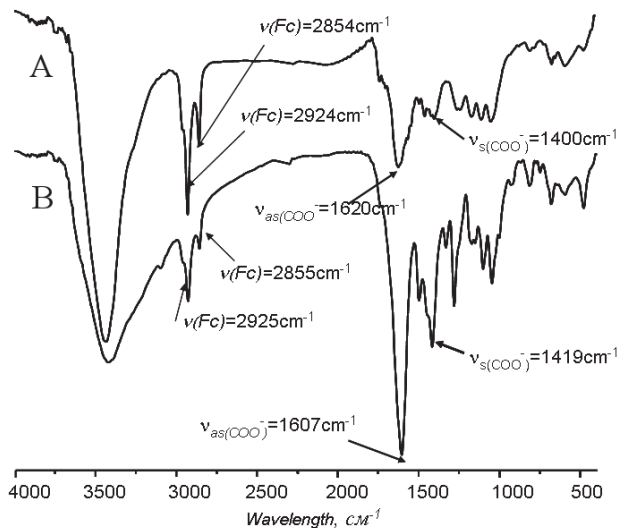


Рис. 3. ИК-спектры: А – $\text{FcCA}^{8-} \cdot 8\text{Na}^+$; Б – $(\text{Ag}_{10}@\text{FcCA}^{8-} \cdot 8\text{Na}^+)_n \cdot 8\text{Na}^+$

По данным динамического светорассеяния гидродинамический радиус полученных $(\text{Ag}_{10}@\text{FcCA}^{8-} \cdot 8\text{Na}^+)_n$ составляет 90 нм, при этом гидродинамический радиус агрегатов $(\text{FcCA}^{8-} \cdot 8\text{Na}^+)_m$ в отсутствие серебряных наночастиц составил 140 нм. Нами был измерен дзета-потенциал наноразмерных ассоциатов резорцинарена в присутствии наночастиц серебра в водной среде, которое составило –57 мВ, при этом в отсутствие серебря-

ных наночастиц дзета-потенциал ассоциатов составил –47 мВ. Из полученных результатов предложено следующее строение ассоциатов: серебряные наночастицы диаметром 30–40 нм окружены двойным слоем ферроцен-каликс[4]резорцина октокарбоксилата. При этом часть карбоксилатных групп участвует в стабилизации серебряных наночастиц, взаимодействуя с поверхностью металлических наночастиц, а часть карбоксилатных групп находится на поверхности наноразмерных ассоциатов. Ферроценовые группы образуют промежуточный гидрофобный слой (схема 2).

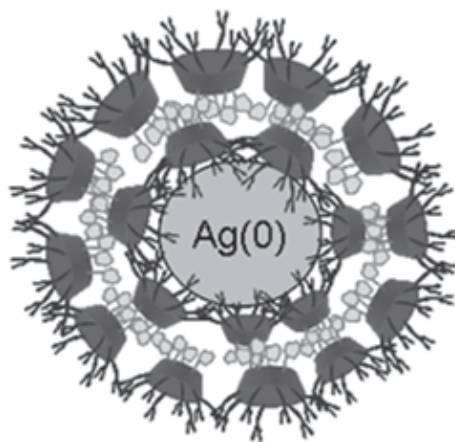


Схема 2. Предполагаемая структура агрегатов $(\text{Ag}_{10}@\text{FcCA}^{8-})_n$

Таким образом, нами получены серебряные наночастицы реакцией нитрата серебра с тетраферроцен-каликс[4]резорцином $\text{FcCA}^{8-} \cdot 8\text{Na}^+$ в водной среде. $\text{FcCA}^{8-} \cdot 8\text{Na}^+$ проявляет свойства не только восстановителя ионов серебра, но и стабилизатора образующихся наночастиц серебра.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 12-03-00379-а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Armentano I. Silver Nanoparticles: Synthesis, Uses and Health Concerns // NY: NovaPublisher. 2013. 460 p.
2. Tran Q.H. Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives // Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 2013. V. 4. P. 033001–033020.

3. Korshin D.E. Electroswitchable self-assembly of ferrocene-resorcinarene // *Mendeleev Commun.* 2013. V. 23. P. 71–73.

4. Connelly N.G. Chemical Redox Agents for Organometallic Chemistry // *Chem. Rev.* 1996. № 96. P. 877–910.

5. Král V. Gold and silver nanoparticles for biomolecule immobilization and enzymatic catalysis // *Nanoscale Res. Lett.* 2012. 7. P. 287–293.



APPLICATION OF SODIUM OCTACARBOXYLATE TETRAFERROCENECALIX[4]RESORCINE IN SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES

© **T.Yu. Sergeeva^{1,2}, E.D. Sultanova², R.K. Mukhitova², I.R. Nizameev²,
M.K. Kadirov², A.Yu. Ziganshina², A.I. Konovalov²**

¹Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russia

²A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan Scientific Centre,
Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia

Stable colloidal solutions of silver nanoparticles were obtained in aqueous media. An amphiphilic derivative of resorcinarene with ferrocene groups at the lower rim was used as a reducing agent and a stabilizer of the silver nanoparticles. The synthesized silver nanoparticles were characterized by the data of UV-vis and IR spectroscopy, atomic force microscopy, dynamic light scattering and thermogravimetry.

Key words: silver nanoparticles, ferrocene, resorcinarene.

УДК 544.723+544.23

СОРБЦИЯ ИОНОВ $Fe(III)$ ПОЛИСАХАРИДАМИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© Т.В. Смотрина, Н.В. Щеглова, А.Ю. Шалаев, Т.В. Попова

Исследованы процессы сорбции ионов железа(III) из водных растворов целлюлозой и хитозаном в статических и динамических условиях методами спектрофотометрии, ИК-спектроскопии и атомно-абсорбционного анализа. Показано, что целлюлоза обладает низкой сорбционной емкостью по отношению к катионам железа(III); наиболее вероятным механизмом сорбции для нее является поверхностная сорбция нерастворимых гидроксокомплексов железа(III). Взаимодействие хитозана с растворами $FeCl_3$ сопровождается его растворением. Связывание ионов металла с макромолекулами в растворе способствует последующему формированию металлокомплекса с более аморфной по сравнению с исходным хитозаном структурой. Высказано предположение о преимущественной координации ионов железа с атомами азота amino- и ацетамидных групп хитозана.

Ключевые слова: целлюлоза, хитозан, сорбция $Fe(III)$, ИК-спектроскопия, атомно-абсорбционный анализ.

Природные и сточные воды в большом количестве содержат ионы железа(III), что обусловлено широким использованием железосодержащих материалов и конструкций в различных отраслях промышленности. В ходе эксплуатации такие материалы подвергаются электрохимической и химической коррозии, что приводит к накоплению соединений железа в объектах окружающей среды. Поэтому поиск новых адсорбирующих материалов для извлечения $Fe(III)$ представляет собой актуальную задачу. Весьма перспективным сырьем для создания биоразлагаемых нетоксичных сорбентов для очистки промышленных и природных вод от катионов металлов являются природные полисахариды.

Исследование адсорбции железа(III) полимерными адсорбентами представляет собой сложную задачу, поскольку эти ионы принадлежат к группе сильно гидролизующихся катионов, гидролиз которых начинается даже в достаточно кислых растворах (за границу

начала гидролиза принимают $pH = 1$). Сведения о структуре гидролизованной формы железа(III) в водном растворе неоднозначны [1], что осложняет интерпретацию данных сорбционного эксперимента.

Экспериментальная часть. В качестве объектов исследований использовали хлопковую (ХЦ) (ГОСТ 5556-81) и микрокристаллическую (МКЦ) (Sigma Aldrich) целлюлозы и хитозан из панцирей крабов (Sigma Aldrich). Сорбцию ионов железа проводили из растворов $FeCl_3$ в интервале концентраций 0.01–100 ммоль/л (модуль – отношение массы сорбента к объему раствора – 1:100) при 20°C. Величину сорбции железа(III) a_{Fe} , ммоль/г рассчитывали по формуле:

$$a_{Fe} = (C_0 - C_p) \cdot V / m,$$

где C_0 – начальная концентрация раствора, ммоль/л; C_p – концентрация раствора после сорбции, ммоль/л; V – объем раствора, л; m – масса навески полисахарида, г.

СМОТРИНА Татьяна Валерьевна – к.х.н., Марийский государственный университет, e-mail: tatyana-smotrina@yandex.ru

ЩЕГЛОВА Наталья Валерьевна – к.х.н., Марийский государственный университет, e-mail: ecoanalit@marsu.ru

ШАЛАЕВ Артем Юрьевич, Марийский государственный университет, e-mail: ecoanalit@marsu.ru

ПОПОВА Татьяна Владимировна – к.х.н., Московский государственный областной гуманитарный институт, e-mail: tvpopova45@yandex.ru

Подробно методика проведения сорбционного эксперимента изложена в [2]. Концентрацию растворов FeCl₃ определяли спектрофотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой [3].

Для получения Fe-форм образцы целлюлозы массой 1 г выдерживали в 0.1 М растворе FeCl₃ в течение 7 суток, отмывали дистиллированной водой до отсутствия реакции ионов железа промывных вод с роданидом калия и высушивали на воздухе. Содержание остаточного железа(III) в целлюлозе определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) с использованием спектрометра «АAnalyst-400» (PerkinElmer, USA, 2008) с пламенной атомизацией. Для этого предварительно высушенные при 105°C образцы озоляли в муфельной печи при температуре 500 ± 10°C в течение 8 часов, растворяли в смеси 1 мл концентрированной азотной и 3 мл концентрированной соляной кислот. Полученные растворы отфильтровали через обеззоленные фильтры в мерные колбы на 25 мл. Окончательно объемы растворов доводили до метки раствором азотной кислоты концентрацией 0,1 моль/л (фоновый раствор). Концентрацию Fe(III) определяли методом градуировочного графика с использованием стандартных калибровочных растворов железа (III) (5К-1) (ГСО 8032-94, партия № 22/5К-1-ЦСО, ноябрь 2011). Содержание Fe(III) в целлюлозе в пересчете на сухой образец рассчитывали формуле:

$$C_{\text{Fe(III)}} = \frac{C_p \cdot V_p}{M_c},$$

где $C_{\text{Fe(III)}}$ – содержание элемента, мг на 1 кг сухого образца; C_p – содержание элемента в растворе, мг/дм³; V_p – объем раствора, в котором была растворена зола; M_c – масса сухого образца, г.

Количественную и статистическую обработку результатов атомно-абсорбционного анализа производили с использованием компьютерных программ VinLab32 (PerkinElmer) и Microsoft Office Excel 2007.

ИК-спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре «ALPHA» фирмы «Bruker» в таб-

летках с КВг при 20°C. Количественную оценку относительной концентрации химических групп в целлюлозе проводили с использованием программного обеспечения OPUS по методике [4] с применением метода базисной линии и нормирования по внутреннему стандарту (структурно-нечувствительная полоса 2900 см⁻¹, характеризующая валентные колебания СН-связей). Среднеквадратичная ошибка составляла ± 5%.

Результаты и их обсуждение. Для определения равновесно-кинетических характеристик были измерены кинетические кривые сорбции ионов железа(III) ХЦ и МКЦ из водных растворов FeCl₃ с концентрацией 0,1 моль/л. Установлено, что сорбционное равновесие в системе «целлюлоза – раствор электролита» устанавливается для ХЦ и МКЦ за ~ 4.5 и 2.5 часа соответственно. Более короткое время установления равновесия для микрокристаллической целлюлозы обусловлено ее высокодисперсной структурой со значительной долей дефектных кристаллических областей.

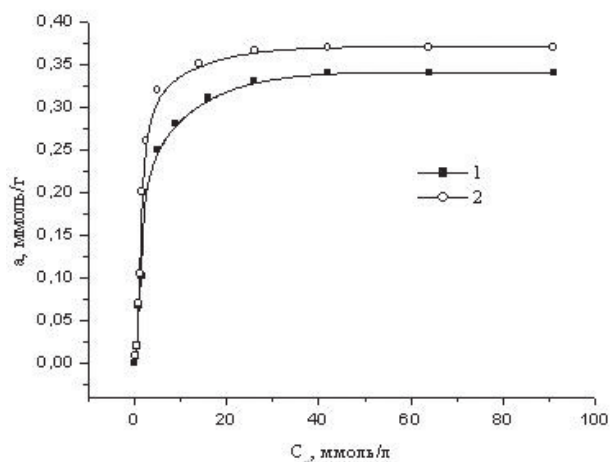


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов Fe(III) хлопковой (1) и микрокристаллической (2) целлюлозами

Сорбционную емкость целлюлозы оценивали при анализе изотерм сорбции Fe(III) из водных растворов (рис. 1) с использованием модели сорбции Ленгмюра [5]:

$$a = \frac{a_{\infty} K C_p}{(1 + K C_p)}, \quad (1)$$

где a_{∞} – величина предельной сорбции, ммоль/г; K – концентрационная константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность процесса сорбции, л/моль.

Как показывают данные табл. 1, сорбция железа(III) из водных сред целлюлозой хорошо описывается уравнением (1), что позволило достаточно надежно рассчитать a_{∞} и K .

Таблица 1

Обработка изотерм сорбции по модели Ленгмюра

Образец целлюлозы	a_{∞}	K	R^2
Хлопковая	0.035	0.589	0.99
МКЦ	0.037	1.204	0.99

Согласно [6], предельная сорбционная емкость немодифицированных целлюлозных сорбентов не превышает 1 ммоль/г, что согласуется с нашими данными и свидетельствует о неэффективности механизма катионного обмена с участием гидроксильных групп целлюлозы. Отсутствие изменений pH растворов $FeCl_3$ после сорбции подтверждает это предположение. Таким образом, полученные результаты в совокупности с данными ИК-спектроскопии, указывающими на малое содержание карбоксильных групп в целлюлозе (табл. 2), свидетельствуют о предельно низкой ионообменной емкости хлопковой и микрокристаллической целлюлоз.

Незначительное увеличение интегральной интенсивности полосы 3380 см^{-1} в результате сорбции позволяет предположить, что связывание ионов $Fe(III)$ с гидроксильными группами происходит с участием молекул воды, включенных в координационную сферу гидратированных катионов металла. Кроме того, возможна поверхностная сорбция нерастворимых гидроксокомплексов железа(III), OH-группы которых также будут

вносить вклад в интенсивность рассматриваемой полосы. В пользу преимущественной поверхностной сорбции говорят и результаты ААС, используемой для определения содержания $Fe(III)$ в металлокомплексах, которое составляет 1470 ± 10 и 256.7 ± 0.6 мг/кг (или в единицах молярной концентрации 26 и 4.6 ммоль/кг) для ХЦ и МКЦ соответственно, что ниже величин, определенных сорбционным методом. То есть при отмывке целлюлозы происходит удаление с ее поверхности части сорбата, связанного относительно слабыми силами электростатического притяжения.

Взаимодействие хитозана с водными растворами $FeCl_3$, имеющими кислую реакцию среды ($pH\ 2.8-1.8$), приводит к его растворению. Обнаружено, что с увеличением концентрации хлорида железа в диапазоне $0.02-0.10$ моль/л нарастание кинематической вязкости в системе хитозан- $FeCl_3$ - H_2O происходит более интенсивно, чем в аналогичной системе, не содержащей ионы металла (хитозан- HCl - H_2O). По-видимому, координация $Fe(III)$ с функциональными группами хитозана способствуют формированию сшитой гелеобразной пространственной структуры.

В ИК-спектрах, полученных из раствора железосодержащих пленок хитозана (рис. 2), наблюдается уширение полосы валентных колебаний OH- и NH_2 -групп и ее разрешение (3363 и 3192 см^{-1}), что свидетельствует о разрыве ассоциированных водородных связей между этими группами за счет их координации с ионами металла и аморфизации структуры. Уменьшение интенсивности полосы валентных колебаний NH_2 -групп при 3192 см^{-1} с увеличением концентрации железа(III) говорит в пользу преимущественной связи металла с атомом азота аминогрупп. Одновременно наблюдает-

Таблица 2

Относительные интегральные интенсивности полос валентных колебаний OH- и COOH-групп

Образец целлюлозы	ХЦ	ХЦ (Fe-форма)	МКЦ	МКЦ (Fe-форма)
I_{3380} (OH-группы)	10.97	11.43	11.53	11.84
I_{1730} (COOH-группы)	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$5.4 \cdot 10^{-4}$	–	–

ся увеличение интенсивности полосы амид-I (1659 см^{-1}), уменьшение интенсивности полосы амид II (1561 см^{-1}) и их смещение в низкочастотную область (1610 и 1514 см^{-1} соответственно), а также исчезновение полосы, соответствующей плоским асимметричным деформационным колебаниям вторичных аминогрупп (1600 см^{-1}). Кроме того, с увеличением содержания связанного с хитозаном железа(III) наблюдается уменьшение интенсивности полосы 1319 см^{-1} (симметричные деформационные колебания протонированных аминогрупп) и исчезновение полосы 1378 см^{-1} . Такие изменения в спектрах в совокупности с результатами работы [7] свидетельствует о формировании комплексов, вовлекающих

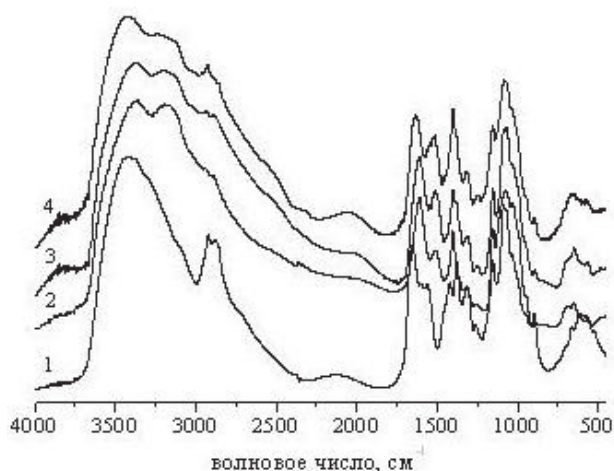


Рис. 2. ИК-спектры хитозана (1) и Fe-хитозановых пленок, полученных из растворов хитозана в 0.02 М (2); 0.06 М (3); 0.10 (4) М растворах FeCl₃

свободные пары электронов донорноакцепторных атомов азота аминогрупп.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Марий Эл (грант №13-03-97059).

ЛИТЕРАТУРА

1. Schneider W. Iron hydrolysis and biochemistry of iron- interplay of hydroxide and biochemistry of iron-interplay of hydroxide and biogenic ligand // *Chimia*. 1988. V. 2, № 1. P. 9–20.
2. Никифорова Т.Е., Козлов В.А. Сопоставление моделей сорбции катионов меди (II) и никеля (II) из водных растворов хлопковой целлюлозы // *Журн. физ. хим.* 2012. Т. 86, № 10. С. 1724–1729.
3. Трубачева Л.В., Лоханина С.Ю., Кошечва О.О. Исследование возможности определения низких концентраций ионов железа(III) в природных водах фотометрическим методом в присутствии сульфосалициловой кислоты // *Вестник удмурдского университета*. 2010. Вып. 1. С. 67–73.
4. Левдик И.Ю. Исследование химического состава, молекулярной и надмолекулярной структуры целлюлозных материалов методом ИК-спектроскопии // *Методы исследования целлюлозы*. Рига, 1981. С. 32–43.
5. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов. М.: Химия, 1988. 464 с.
6. Целлюлоза и ее производные / под ред. Н. Байкзла и Л. Сегала. Т. 2. М.: Мир, 1974. 510 с.
7. Domard A., Piron E. Recent Approach of metal binding by chitosan and derivatives // *Advan. Chitin Sci. University of Potsdam*, 2000. P. 295–301.

SORPTION OF FE(III) FROM AQUEOUS SOLUTIONS OF POLYSACCHARIDES

© T.V. Smotrina^{1,2}, N.V. Scheglova², A.Yu. Shalaev², T.V. Popova²

¹Volga State Technological University, Yoshkar-Ola, Russian Federation

²Mari State University, Yoshkar-Ola, Russian Federation

The processes of sorption of iron(III) from aqueous solutions of cellulose and chitosan have been studied under static and dynamic conditions by spectrophotometry, infrared spectroscopy and atomic absorption analysis. It is shown that the cellulose has a lower sorption capacity for cations of iron(III). The most probable mechanism of its adsorption is the insoluble hydroxo iron(III) surface adsorption. The chitosan is dissolved in FeCl₃ solution. The binding of metal ions to macromolecules results in the formation of metal complexes with a more amorphous structure as compared with the original chitosan. An assumption is made about the preferential coordination of iron ions with atoms of nitrogen and amino-acetamide groups of chitosan.

Key words: cellulose, chitosan, sorption of Fe(III), IR spectroscopy, atomic absorption analysis.

УДК 582.475.4:581.48:581.522.4(470.57)

КАЧЕСТВО СЕМЯН *PINUS SIBIRICA* DU TOUR В УСЛОВИЯХ ИНТРОДУКЦИИ В БАШКИРСКОМ ПРЕДУРАЛЬЕ

© К.В. Путенихина, З.Х. Шигапов

Изучены показатели качества семян кедра сибирского (*Pinus sibirica* Du Tour) в условиях интродукции в Башкирском Предуралье. Масса 1000 семян-орешков составляет 207 г, выход ядра – 51%, полнотельность семян – 67%, доброкачественность – 54%. Отмечены случаи формирования полиэмбриональных семян (около 3%). Семена относятся к III классу качества, т.е. являются кондиционными.

Ключевые слова: сосна кедровая сибирская, интродукция, качество семян, Башкирское Предуралье.

Введение. В современную эпоху сосна кедровая сибирская, или кедр сибирский (*Pinus sibirica* Du Tour) в естественных сообществах на территории Республики Башкортостан не произрастает. Впервые в Башкирии вид был интродуцирован в 1904–1906 гг., когда в центральной горной части Южного Урала близ г. Белорецка было создано искусственное насаждение площадью около 1,5 га [1–2]. Основные работы по закладке культур кедра проводились в 1950–1970-х гг. К началу 1960-х гг. площадь посадок составила 170 га, а к середине 70-х гг. была доведена до 600 га [1; 3]. На сегодняшний день количество участков лесных культур кедра сибирского в Республике Башкортостан составляет около 105, а их общая площадь – почти 345 га [4]. Значительная часть этой площади приходится на территорию Башкирского Предуралья.

К настоящему времени назрела необходимость оценки биологических особенностей и состояния кедра сибирского в природно-климатических условиях района интродукции. Каких-либо подробных исследований в этом направлении в регионе ранее не предпринималось, исключая характеристику семенной продуктивности и некоторых морфологических признаков генеративных органов в старовозрастных культурах у г. Белорецка [2].

Особенности развития генеративной сферы играют важную роль в оценке устойчивости растений в новых условиях произрастания [5]. Изучению кедра сибирского в плане оценки репродуктивных качеств вида в культуре до сих пор уделялось недостаточно внимания. Специальных интродукционных исследований, касающихся качества семян, мало [6–9]. Гораздо больше данных подобного рода мы имеем по естественным насаждениям кедра сибирского в различных частях ареала [10–26].

Задачей настоящего исследования стало определение показателей качества семян кедра сибирского в условиях интродукции вида в Башкирском Предуралье.

Материалы и методы. Полевые работы в лесных культурах кедра сибирского в Башкирском Предуралье, направленные на оценку «плодоношения», проводились нами в 2013 г. Были обследованы 7 участков в возрасте 42–65 лет в следующих административных районах Республики Башкортостан – Стерлитамакском и Уфимском (центральная часть Башкирского Предуралья), Туймазинском (западная часть Башкирского Предуралья), Бирском, Мишкинском и Янаульском (северная часть Башкирского Предуралья), Салаватском (северо-восточная часть Башкирско-

го Предуралья). Установлено, что на большинстве участков лесных культур урожай зрелых женских шишек по шкале Каппера [27] оценивается баллом I (зафиксированы лишь единичные шишки на отдельных деревьях). Единственный объект, на котором «плодоношение» характеризовалось более высоким уровнем (средний балл II,3), – культуры кедр в Юматовском учебно-опытном лесничестве в Уфимском районе. Образцы генеративных органов для изучения качества семян были собраны именно на этом участке.

Культуры располагаются на склоне юго-западной экспозиции крутизной 3–6°; они заложены в 1961 г. на площади 1 га, в настоящее время площадь участка составляет 0,9 га. Древостой имеет состав 10 К, среднюю высоту 15,3 м, средний диаметр 20,1 см, полноту 1,07, бонитет II, запас 229 куб.м/га. Густота древостоя – 967 деревьев на гектар. В октябре 2013 г. здесь было собрано 4,3 кг зрелых женских шишек, включая частично поврежденные грызунами и птицами. В той или иной степени поврежденные шишки были отсортированы, но использованы для извлечения оставшихся в них семян-орешков. Массу 1000 штук семян определяли по образцу, извлеченному из общей партии чистых семян, согласно ГОСТ 13056.4-67 [28]. Для камеральной обработки из общей партии чистых семян была рэндомно взята выборка объемом в 400 семян.

Кроме массы 1000 семян, оценивали еще семь признаков, или показателей качества семян: весовые параметры семени (включая массу одного полнозернистого семени) и ядра, выход ядра (отношение массы ядра к массе семени), характер развития семени, степень развития зародыша, наличие-отсутствие полиэмбрионии [13–15; 20; 25; 29]. При оценке характера развития семян [13; 29–31] их распределяли на категории полных, или «выполненных» семян (с нормально развитым здоровым эндоспермом вне зависимости от степени развития зародыша), поврежденных (с загнившим, заплесневелым, зараженным или деформированным эндоспермом), недоразвитых (с неполностью сформированным эндоспермом) и пустых. По количеству полных се-

мян, выраженному в процентах к общему числу семян, устанавливали полнозернистость.

Степень развития зародыша оценивали по 5-балльной шкале с распределением по следующим категориям (группам) [13; 23]: 0 – зародыш отсутствует, I – зародыш занимает эмбриональное ложе менее чем наполовину, II – занимает ложе наполовину, III – в основном занимает ложе, IV – полностью занимает эмбриональное ложе. Зафиксированные случаи полиэмбрионии сопоставляли с имеющейся для кедровых сосен классификацией этого явления [13]: тип 1 – несколько мелких зародышей в дополнение к одному нормально развитому; тип 2 – два зародыша меньшей, чем в норме, величины (для подтипа 2а характерно расположение двух зародышей в эмбриональном ложе в одну линию друг над другом, для подтипа 2б – в две линии друг подле друга); тип 3 – несколько мелких недоразвитых зародышей. Доброкачественность семян определяли как количество полных семян с нормально развитым зародышем (баллы развития зародыша III и IV), выраженное в процентах к общему количеству проанализированных семян [13; 29; 31].

Статистическая обработка включала вычисление средних значений признаков (и стандартных ошибок), коэффициентов вариации (CV), частотных соотношений различных категорий качества семян [32–33]. Компьютерный анализ данных выполняли с использованием программы Statistica 6.0 [34].

Результаты и обсуждение. Весовые характеристики семян кедр сибирского представлены в табл. 1. Средняя масса одного семени (вне зависимости от его «выполненности») составила 0,209 г, масса полного семени – 0,253 г, масса ядра – 0,128 г, выход ядра – 50,6%. По шкале С.А. Мамаева [14] изменчивость первого признака оценивается как высокая, остальных признаков – повышенная. Масса 1000 семян, определенная согласно ГОСТ [28], оказалась равной 205,58 г. Некоторое несоответствие между средней массой одного семени (0,209 г в пересчете на 1000 шт. дает 209 г) и массой 1000 шт. семян, установленной по ГОСТу, не носит значительного характера, следовательно

Весовые показатели семян кедров сибирского в Башкирском Предуралье

Признак	Значение			CV, %
	среднее	минимум	максимум	
Масса одного семени, г	0,209±0,0035	0,074	0,445	32,9
Масса одного полного семени, г	0,253±0,0029	0,102	0,445	18,4
Масса ядра, г	0,128±0,0003	0,06	0,21	20,7
Выход ядра, %	50,6±0,42	25,0	73,9	13,5

но, масса 1000 штук семян в изученном насаждении кедров сибирского лежит в пределах 205–209 г (в среднем 207 г).

Согласно имеющимся данным, масса 1000 семян в ареале кедров сибирского варьирует от 130 до 400 г [24; 35–39], составляя в среднем около 210–250 г [13; 15; 18; 40–42]. В Сибири в пределах широтного профиля этот показатель изменяется от 245 г в подзоне южной тайги до 232 г – в средней тайге и до 220 г – в северной тайге [13]. В горах Южной Сибири по высотной трансекте масса семян снижается от 230–260 г в черневой тайге до 205–230 г – в горнотаежном поясе и до 160–190 г – в субальпийском поясе [11; 16; 19; 23]. Аналогичный высотный тренд демонстрирует и масса 1000 штук абсолютно сухих семян [16]. В Республике Коми масса 1000 семян составляет 218–224 г (иногда до 230 г) [17]. На Урале это показатель варьирует от 160 до 277 г [14; 22]. Для условий интродукции (Ленинградская и Ярославская области) приводятся следующие значения массы семян – 208–250 г [7].

Сопоставление полученных нами данных с приведенными показателями позволяет заключить, что масса семян кедров сибирского в условиях Башкирского Предуралья (около 207 г, см. выше) соответствует нижнему пределу типичных значений признака. В определенной степени это может быть связано с молодостью изученных культур, которые только недавно вступили в возраст «плодоношения». Подтверждением того, что масса семян кедров в условиях Башкирского Предуралья может увеличиться с возрастом, служат данные по весу одного семени (в среднем от 0,222 до 0,306 г), полученные здесь ранее для четырех 100-летних деревьев [43].

Масса ядра у кедров сибирского в естественных популяциях составляет от 0,073 до

0,167 г, выход ядра – от 39 до 56% [12; 13; 25–26; 36]. Можно видеть, что полученные нами показатели (0,128 г и 51% соответственно), в отличие от массы семян, вполне сопоставимы со средними значениями указанных признаков в природном ареале.

Установленная картина распределения семян кедров по различным категориям их качества представлена в табл. 2. Полнозернистость семян в изученном насаждении в Башкирском Предуралье составляет около 65%, на долю пустых семян приходится около 17%.

Приведем некоторые литературные сведения по полнозернистости семян кедров сибирского. В низкогорных и среднегорных популяциях Западного Саяна доля полнозернистых семян лежит в пределах 45–95% [15–16; 42]. На Алтае полнозернистость семян может достигать 81–99% [23]. В Западной Сибири (Томская область) она равняется в среднем 67% [25]. На географической плантации кедров в Красноярском крае показатель варьирует у различных происхождений от 20 до 98% при среднем значении в 60% [8]. В Республике Коми полнозернистость семян изменяется от 51 до 91% [17; 21]. На Урале этот показатель ограничивается амплитудой в 69–84,5% [10; 14]. При интродукции иногда отмечаются высокие значения полнозернистости – до 82% [7]. Доля пустых семян в условиях равнин и низкогорий обычно составляет 1–24%, поврежденных (в т.ч. гнилых) – до 11%, недоразвитых – 1–9% [13; 15–17; 23; 25]. Однако в некоторых случаях (в высокогорьях и на северном пределе вида, в пригородных зонах, в годы с неблагоприятными погодными условиями, у аномальных деревьев, в молодых культурах) совокупная доля недоброкачественных семян может достигать 47–60% [9;

13; 16-17]. Таким образом, в Башкирском Предуралье показатель полнозерности (65%), а также доля пустых (17%) и поврежденных (6%) семян примерно соответствуют средним значениям, установленным для типичных местообитаний кедра в природном ареале, зато частота семян с недоразвитым эндоспермом (12,5%) сравнительно повышена.

Оценка степени развития зародыша показывает (см. табл. 2), что суммарно на долю IV и III групп семян (с зародышами, в основном или полностью занимающими эмбриональное ложе) приходится около 83% общего числа полных семян. Полностью отсутствуют зародыши всего лишь в 1,5% случаев. Семена III и IV групп (в отличие от категорий 0, I и II) считаются доброкачественными [13; 29]. Если отнести суммарное количество семян III и IV групп развития зародыша к общему числу семян в выборке, то доброкачественность семян кедра сибирского в регионе составит 54% (при полнозерности семян в 65%, см. выше). Общая доля полиэмбриональных семян оказалась небольшой – 2,7% от числа полных семян (см. табл. 2): единично зафиксированы многозародышевые семена типа 1, с частотой 2,3% – двузародышевые семена типа 2а, полиэмбриония типов 2б и 3 не выявлена.

В равнинных и низкогорных популяциях кедра в Сибири доля беззародышевых семян (от общего их числа) составляет 0,5–2%, иногда до 8,5%, семян с зародышами размером до половины эмбрионального канала (группы I–II) – 2,5–4,5%, с зародышами более половины канала – 40–88% [13; 15–16]. В горах Северо-

Восточного Алтая отмечаются следующие частоты указанных групп относительно числа полных семян: группа 0 – 3–13%, группы I и II суммарно – 3–12%; III и IV суммарно – 78–91% [20]. В Коми доля полных семян без зародыша может составлять 1–7%, с недоразвитым зародышем (группы I и II совместно) – 7–50%, с нормально развитым зародышем (III и IV совместно – 43–92%) [17]. Частота полиэмбрионии в типичных условиях произрастания имеет величину 3–4% с колебаниями от менее чем 1 до 11% [13; 15; 19; 26; 44–45]. Чаще всего встречаются многозародышевые семена 1-го типа, а также двузародышевые семена типа 2а (с зародышами, расположенными один над другим) [13]. Доля полиэмбриональных семян возрастает до 21–50% в суровых или экстремальных условиях (в высокогорьях, на северном пределе распространения), а также в неблагоприятные годы [13; 15; 19; 24]. Показано, что качество полиэмбриональных семян существенно снижается по сравнению с нормально развитыми семенами [13].

Обобщая литературные данные, можно заключить, что доброкачественность семян в естественных популяциях кедра сибирского (исключая экстремальные пределы распространения вида) находится в рамках 40–90%. Соотношение различных категорий семян по степени развития зародыша, а также частоты встречаемости аномальных семян с явлениями полиэмбрионии весьма вариабельны. Согласно имеющимся стандартам [38], при доброкачественности семян кедра не менее 85% их относят к I классу качества, не менее 70% –

Таблица 2

Распределение семян кедра сибирского по категориям качества

Признак	Частота категорий, %				
	полные семена	поврежденные	недоразвитые	пустые семена	
Характер развития семени	64,8	6,0	12,5	16,7	
Степень развития зародыша*	0	I	II	III	IV
	1,5	3,1	12,0	34,8	48,6
Полиэмбриония*	отсутствует	тип 1	подтип 2а	подтип 2б	тип 3
	97,3	0,4	2,3	0	0

Примечание. * Показатели рассчитаны относительно числа полных семян; расшифровку обозначений см. в разделе «Материалы и методы».

ко II классу, не менее 50% – к III классу. Установленные нами характеристики, такие как сопоставимая с естественными популяциями доля семян с недоразвитым зародышем, незначительное присутствие полиэмбриональных семян, полнозернистость и доброкачественность, равные 67 и 54% соответственно, свидетельствуют о том, что семена кедрового в условиях интродукции в Башкирском Предуралье обладают не самыми худшими показателями; они могут быть отнесены к III классу качества и, следовательно, являются кондиционными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рябчинская В.В. Кедр сибирский в Башкирии // Тр. Башкирской лесной опытной станции. 1960. Вып. V. Уфа: Башкир. книж. изд-во, 1961. С. 205–216.
2. Кучеров Е.В., Федорако Б.И. Семенная продуктивность культур кедрового сибирского (*Pinus sibirica*) на Южном Урале // Вопросы биологии семенного размножения: учен. зап. Ульяновск. педагог. ин-та. Т. XXIII, вып. 3. Ульяновск, 1968. С. 213–217.
3. Хусаинов Ф.Г. О разведении кедрового в лесостепном Башкирском Предуралье // Интродукция и селекция растений на Урале. IV. Проблемы акклиматизации: тр. Ин-та экол. растений и животных Урал. фил. АН СССР. Вып. 54. Свердловск, 1967. С. 239–242.
4. Путенихин В.П., Фарукшина Г.Г. Генофонд кедрового сибирского в Республике Башкортостан // Вестник Оренб. гос. ун-та. 2009. Спец. вып. С. 151–153.
5. Некрасов В.И. Основы семеноведения древесных растений при интродукции. М.: Наука, 1973. 279 с.
6. Крестьяшин Л.И. Плодоношение культур кедрового в Кировской области // Лесохозяйственная информация. Вып. 1. М.: ЦБНТИ Гослесхоза СССР, 1971. С. 12–13.
7. Игнатенко М.М. Сибирский кедр (биология, интродукция, культура). М.: Наука, 1988. 160 с.
8. Кузнецова Г.В. Особенности роста и развития кедровых сосен на лесосеменных объектах Средней Сибири: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Красноярск, 2001. 25 с.
9. Матвеева Р.Н., Буторова О.Ф., Пастухова А.М. Индивидуальная, географическая и возрастная изменчивость кедрового сибирского по урожайности // Ботанические чтения: мат-лы науч.-практ. конф. Ишим: Изд-во ИППИ им. П.П. Ершова, 2011. С. 65–66.
10. Луганский Н.А. Внутривидовая изменчивость кедрового сибирского (*Pinus sibirica* Mayr) на Среднем Урале и ее использование в лесохозяйственной практике: автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. Красноярск, 1962. 22 с.
11. Воробьев В.Н. Плодоношение кедрового сибирского по высотным подпоясам Северо-Восточного Алтая // Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. биол. мед. наук. 1964. № 12, вып. 3. С. 86–90.
12. Лизунова В.В. Кедровые орехи как промышленное масличное сырье: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 1969. 23 с.
13. Некрасова Т.П. Биологические основы семеношения кедрового сибирского. Новосибирск: Наука, 1972. 274 с.
14. Мамаев С.А. Формы внутривидовой изменчивости древесных растений (на примере семейства *Pinaceae*). М.: Наука, 1973. 284 с.
15. Ирошников А.И. Полиморфизм популяций кедрового сибирского // Изменчивость древесных растений Сибири. Красноярск, 1974. С. 77–103.
16. Ирошников А.И., Милютин Л.И., Черепнин В.Л., Щербакова М.А. Изменчивость качества семян хвойных пород в Восточной Сибири // Изменчивость древесных растений Сибири. Красноярск, 1974. С. 58–77.
17. Непомилуева Н.И. Кедр сибирский (*Pinus sibirica* Du Tour) на северо-востоке европейской части СССР. Л.: Наука, 1974. 185 с.
18. Руш В.А. Биохимическая характеристика семян кедровых сосен // Биология семенного размножения хвойных Западной Сибири. Новосибирск, 1974. С. 180–183.
19. Земляной А.И. Особенности семеношения кедрового сибирского в связи с высотной поясностью // Тр. Алтайского гос. заповедника. Вып. 4. Барнаул, 1977. С. 64–78.
20. Воробьев В.Н., Воробьева Н.А., Свириденко Э.И., Колесов В.М. Семена кедрового сибирского. Новосибирск: Наука, 1979. 129 с.
21. Ларин В.Б. Культуры ели и кедрового на северо-востоке европейской части СССР. Л.: Наука, 1980. 224 с.
22. Кирсанов В.А. Биолого-экологическая характеристика кедрового сибирского как главного лесообразователя кедровых лесов // Воспроизводство

кедровых лесов на Урале и в Западной Сибири. Свердловск, 1981. С. 3–12.

23. Воробьев В.Н. Биологические основы комплексного использования кедровых лесов. Новосибирск: Наука, 1983. 254 с.

24. Кедровые леса Сибири / И.В. Семечкин, Н.П. Поликарпов, А.И. Ирошников и др. Новосибирск: Наука, 1985. 258 с.

25. Горошкевич С.Н., Хуторной О.В. Внутрипопуляционное разнообразие шишек и семян *Pinus sibirica* Du Tour. Сообщение 1. Уровень и характер изменчивости признаков // Растительные ресурсы. 1996. Т. 32, вып. 3. С. 1–12.

26. Васильева Г.В. Семенная продуктивность и рост потомства естественных гибридов между кедром сибирским (*Pinus sibirica* Du Tour) и кедровым стлаником (*P. pumila* (Pall.) Regel): автореф. дис. ... канд. биол. наук. Томск, 2011. 22 с.

27. Каппер О.Г. Хвойные породы. Лесоводственная характеристика. М.; Л.: Гослесбумиздат, 1954. 302 с.

28. ГОСТ 13056.4-67. Семена деревьев и кустарников. Методы определения массы 1000 семян. Введ. с 1.07.1968 г. М.: Гос. ком. стандартов СССР, 1977. 3 с.

29. ГОСТ 13056.8-97. Семена деревьев и кустарников. Методы определения доброкачественности. Введ. с 1.01.1999 г. Минск: ИПК «Изд-во стандартов», 1998. 15 с.

30. Методические указания по семеноведению интродуцентов. М.: Наука, 1980. 64 с.

31. Зорина М.С., Кабанов С.П. Определение семенной продуктивности и качества семян интродуцентов // Методики интродукционных исследований в Казахстане. Алма-Ата: Наука, 1987. С. 75–85.

32. Зайцев Г.Н. Математическая статистика в экспериментальной ботанике. М.: Наука, 1984. 424 с.

33. Шмидт В.М. Математические методы в ботанике. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1984. 288 с.

34. Халафян А.А. STATISTICA 6. Статистический анализ данных. М.: Бином-Пресс, 2008. 512 с.

35. Савельев А.Т., Шиманюк А.П. Дикорастущие плодовые, ягодные и орехоплодные растения наших лесов. М.: Лесн. пром-сть, 1970. 160 с.

36. Орехоплодовые лесные культуры / Ф.Л. Щепотьев, А.А. Рихтер, Ф.А. Павленко и др. М.: Лесн. пром-сть, 1978. 256 с.

37. Лапин П.И., Калуцкий К.К., Калуцкая О.Н. Интродукция лесных пород М.: Лесн. пром-сть, 1979. 224 с.

38. Наставление по выращиванию посадочного материала древесных и кустарниковых пород в лесных питомниках РСФСР. М.: Лесн. пром-сть, 1979. 176 с.

39. Пчелин В.И. Дендрология. Йошкар-Ола: Марийск. гос. техн. ун-т, 2007. 520 с.

40. Качалов А.А. Деревья и кустарники: справочник. М.: Лесн. пром-сть, 1970. 407 с.

41. Крылов Г.В., Таланцев Н.К., Козакова Н.Ф. Кедр. М.: Лесн. пром-сть, 1983. 216 с.

42. Pravdin L.F., Iroshnikov A.I. Genetics of *Pinus sibirica* Du Tour, *P. koraiensis* Sieb. et Zucc. and *P. pumila* Regel // Ann. Forestales. 1982. № 9/3. P. 79–123.

43. Кучерова С.В., Никитина Л.С. О плодоношении сосны сибирской (*Pinus sibirica* Du Tour) на территории памятника природы в Башкирском Предуралье // Проблемы ботаники Южной Сибири и Монголии: мат-лы VII Междунар. науч.-практ. конф. Барнаул, 2008. С. 164–166.

44. Заборовский Е.П. Плоды и семена древесных и кустарниковых пород. М.: Гослесбумиздат, 1962. 303 с.

45. Кузнецова Г.В. Редкие формы кедра сибирского (*Pinus sibirica* Du Tour) // Проблемы современной дендрологии: мат-лы Междунар. науч. конф., посв. 100-лет. со дня рожд. чл.-корр. АН СССР П.И. Лапина. М.: Тов-во науч. изданий КМК, 2009. С. 625–628.

SEED QUALITY IN *PINUS SIBIRICA* DU TOUR UNDER THE CONDITIONS OF INTRODUCTION IN THE BASHKIR CIS-URALS

© K.V. Putenikhina, Z.Kh. Shigapov

Botanical Garden-Institute, USC RAS, Ufa, Russian Federation

Seed quality values of Siberian stone pine (*Pinus sibirica* Du Tour) are studied under the conditions of introduction in the Bashkir Cis-Urals. The mass of 1000 seeds (nuts) is 207 g, the output of kernels is 51%, seed fullness is 67%, and seed soundness is 54%. Cases of polyembryonic seed formation are observed (about 3%). Seeds fall into the third-class category of quality and thus are conditioned.

Key words: Siberian stone pine, introduction, seed quality, the Bashkir Cis-Urals.

УДК 581.9(571.150)

**ОРДИНАЦИЯ ТРАВЯНЫХ СООБЩЕСТВ С УЧАСТИЕМ
FRITILLARIA LATIFOLIA РИЦИНСКОГО РЕЛИКТОВОГО
НАЦИОНАЛЬНОГО ПАРКА (АБХАЗИЯ)**

© С.М. Ямалов, И.В. Тания, Г.Р. Хасанова, В.В. Куропаткин

Представлены результаты ординационного анализа верхнегорных и высокогорных травяных сообществ с участием редкого вида *Fritillaria latifolia* Willd., распространенных на территории Рицинского реликтового национального парка в диапазоне высот 1500–2400 м над ур. м. Выявлены главные экологические факторы дифференциации сообществ. Показано, что наибольшее обилие *Fritillaria latifolia* характерно для сообществ с высокой антропогенной нагрузкой, средними показателями градиента богатства и увлажнения почв.

Ключевые слова: ординация, высокогорные травяные сообщества, редкие виды, экологические факторы, Абхазия.

На территории Рицинского реликтового национального парка (РРНП), который представляет собой уникальный природный комплекс, встречается 179 редких видов растений, принадлежащих к 64 семействам. Из них редких 91, эндемичных 74 и реликтовых 14 видов. Изучение биологии и экологии редких видов кавказской флоры является актуальной задачей, поскольку позволяет установить причины их редкости и оценить современное состояние их популяций. Один из таких видов – рябчик широколистный (*Fritillaria latifolia* Willd.) из семейства лилейных (*Liliaceae*) – относится к категории редких видов для территории Национального парка и эндемом Кавказа. По данным А.А. Колаковского [1], он произрастает в альпийском поясе, на лугах и альпийских коврах на высоте 1600 – 2300 м над ур. м.

Цель настоящей работы – выявить фито-разнообразие травяных сообществ, в которых произрастает редкий вид – *Fritillaria latifolia*, и с использованием ординационного анали-

за определить главные экологические факторы их дифференциации.

Характеристика района исследования. Исследуемая территория (рис. 1) расположена в районе Аудхарского лесничества РРНП, в горной части Абхазии – на южном склоне Главного водораздельного хребта. В РРНП, площадь которого составляет 4,6% территории Абхазии, сосредоточено 70% флоры сосудистых растений, что составляет около 900 видов (по гербарию АН ИБ РА). Сильная дифференциация рельефа создает богатый спектр экологических условий, благоприятных для произрастания большого числа редких видов растений.

Климат территории исследования (табл. 1) находится в зоне умеренно-холодного климата, с большим количеством осадков коротким и прохладным летом. В пределах этой зоны расположены южные отроги Главного Кавказского хребта от 1700–1800 до 2400 м на ур. м. Абсолютный минимум достигает – 35°C [2].

ЯМАЛОВ Сергей Маратович – д.б.н., Ботанический сад-институт УНЦ РАН, e-mail: yamalovsm@mail.ru
ТАНИЯ Инга Васильевна – к.г.н., Рицинский реликтовый национальный парк, e-mail: agnaainat@mail.ru
ХАСАНОВА Гульназ Римовна – к.б.н., Башкирский государственный аграрный университет, e-mail: geobotanika@mail.ru
КУРОПАТКИН Владислав Валерьевич, Национальный парк «Валдайский», e-mail: dobyvajko@mail.ru

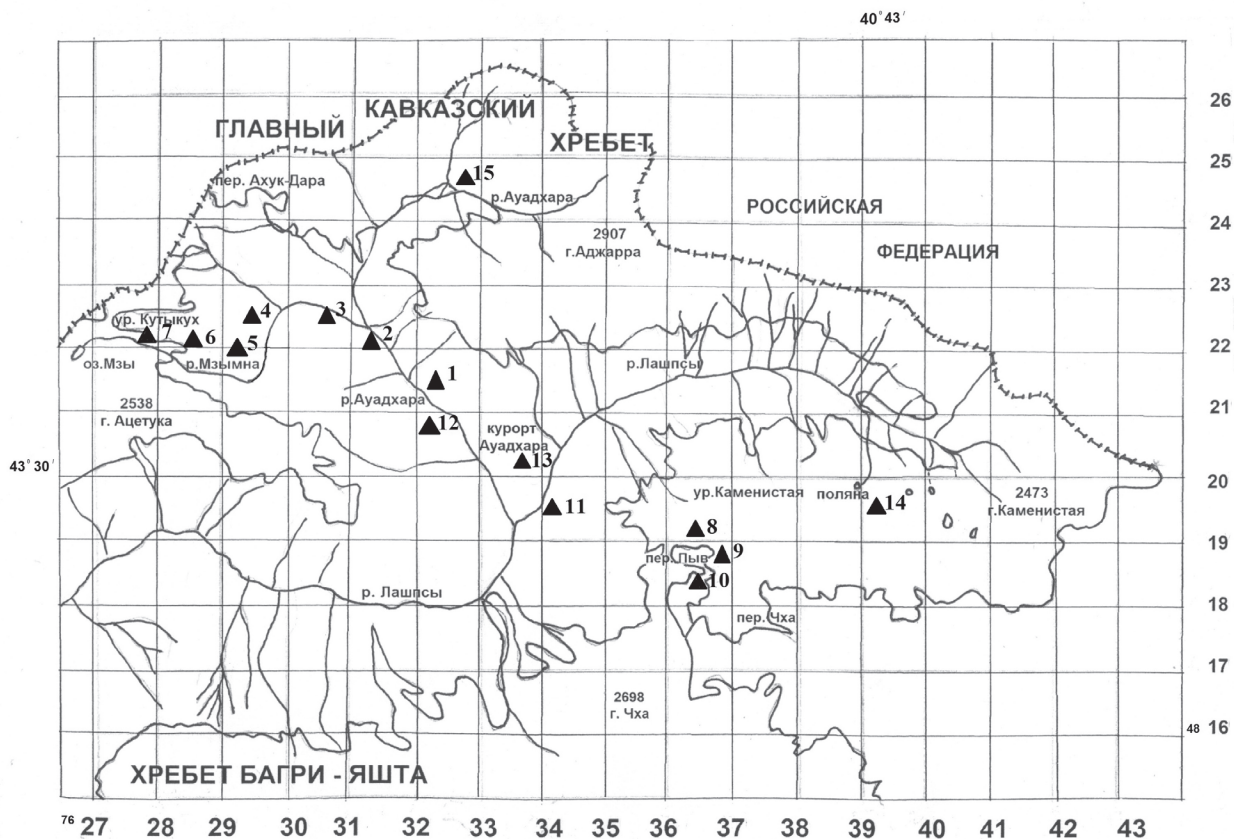


Рис. 1. Район исследования и локализация описаний

На территории РРНП выделяют следующие типы почв: перегнойно-карбонатные разной мощности, бурые лесные оподзоленные, горно-луговые, аллювиальные, горно-торфяные, скелетные, каменистые и щебнистые. Растительность сформирована преимущественно колхидскими смешанными, широколиственными, буково-пихтовыми лесами, субальпийским криволесьем и лугами, альпийскими коврами [3].

Материалы и методы. В основу работы положено 15 геоботанических описаний травяной растительности, выполненных авторами в период полевых сезонов 2012 г. на территории Аудхарского лесничества РРНП. Геоботаническое обследование проведено в травяных сообществах, распространенных на высотах 1500–1900 м над ур. м. Локализация описаний показана на рис. 1.

Геоботанические описания выполнялись на площадках размером 10×10 м. Участие видов в растительном покрове оценивалось по шкале Браун-Бланке: г – вид на площадке встречен в единичных экземплярах; «+» – вид имеет проективное покрытие до 1%; 1 – вид имеет проективное покрытие от 1 до 5%; 2 – от 5 до 25%; 3 – от 25 до 50%; 4 – от 50 до 75%; 5 – выше 75%. При составлении таблицы использована шкала постоянства: г – 0,1–5%; «+» – 6–10%; I – 11–20%; II – 21–40%; III – 41–60%; IV – 61–80%; V – 81–100% [4].

Таблица 1

Основные климатические характеристики района исследования

Показатели климата	Значения
Средняя температура воздуха января, °С	-15.0
Средняя температура воздуха июля, °С	+13.0
Продолжительность безморозного периода, дней	125–150
Среднегодовое количество осадков, мм	25000

При определении видов использовались флористические сводки и определители [1; 5].

Для экологического анализа закономерностей травяной растительности использовалась непрямая ординация методом Detrended correspondence analysis (DCA – ординация), реализованный М. Hill [6] в пакете программ CANOCO 4.5 [7].

Результаты и их обсуждение. Результаты ординационного анализа геоботанических описаний травяных сообществ, в которых зафиксировано произрастание *Fritillaria latifolia*, показано на рис. 2. Характеристика геоботанических описаний показана в табл. 2.

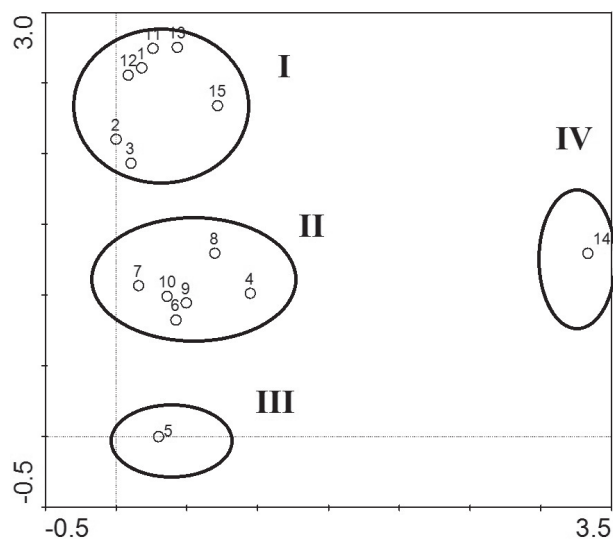


Рис. 2. Распределение геоботанических описаний травяных сообществ в пространстве двух главных осей DCA-ординации

В результате ординационного анализа травяных сообществ с участием *Fritillaria latifolia* (рис. 2) получено распределение геоботанических описаний растительных сообществ в пространстве главных осей ординации, которые представляют ведущие факторы их организации. Первые две оси ординации взяли на себя более 50% вариации. Как видно из рисунка, в пространстве двух осей геоботанические описания образовали 4 группы. Две группы (III и IV) представлены по одному описанию.

I группа объединила 7 геоботанических описаний вторичных пастбищных верхнегор-

ных лугов (класс *Mulgedio-Aconitetea* Hadai et Klika in Klika et Hadai 1944, порядок *Senecioni rupestris-Rumicetalia alpini* Mucina in Mucina et al. 2010), распространенные в лесном поясе на высотах от 1500 до 1800 м над ур. м. Занимают небольшие поляны, опушки, в окружении смешанных лесов с буком, пихтой, кленом, березой. Режим использования пастбищный.

Сообщества богатовидовые, видовая насыщенность составляет 34 вида на 100 м². Общее проективное покрытие меняется в пределах 70–100%. Средняя высота травостоя составляет 5–25 см, максимальная 100–170 см.

С высоким постоянством и обилием встречаются виды *Alchemilla* sp., *Senecio rhombifolius*, *Dactylis glomerata*, *Rumex alpinus*, которые выступают в качестве доминантов. Последний вид часто определяет физиономию сообществ. Реже доминирование переходит к *Amoria repens*, *Poa pratensis*. В ценофлоре отмечена группа высококонстантных видов, хорошо выдерживающих выпас и вытаптывание – *Dactylis glomerata*, *Carduus adpressus*, *Taraxacum officinale*, *Plantago major*, *Carex leporina*, *Amoria repens*, *Poa pratensis*. Во флористическом составе присутствует группа лесных (опушечных) видов, характерных для широколиственных лесов – *Chaerophyllum angelicifolium*, *Geranium gracile*, *Asperula caucasica*, *Geranium sylvaticum*, *Geum urbanum*, *Galeobdolon luteum*, *Symphytum asperum* и др.

II группа объединила 6 геоботанических описаний сообществ пустошных лугов пастбищного использования (класс *Calluno-Ulicetea* Braun-Blanquet et Tuxen ex Klika et Hadac 1944, порядок *Nardetalia* Oberd. ex Preising 1949) распространенных в верхнелесном и ниже-альпийском поясах на высотах от 1800 до 1900 м над ур. м. Эти пастбища не занимают больших площадей и соседствуют со смешанным субальпийским криволесьем с березой, буком, рябиной, кленом, ясенем.

Видовая насыщенность составляет 30 видов на 100 м². Общее проективное покрытие меняется в пределах 80–100%. Сред-

Характеристика геоботанических описаний сообществ с участием *Fritillaria latifolia*

Тип сообщества	ПП рябчика, %	Степень антропогенной нагрузки*	ОПП, %	Высота над ур. м., м.	Высота травостоя (средняя \ макс.), см	Число видов на 100 м ²
Сбитое пастбище	1	средняя	70	1600	10\130	40
Сбитое пастбище	менее 1	средняя	90	1621	5\120	41
Сбитое пастбище	менее 1	средняя	90	1629	5\130	41
Пустошный луг	менее 1	средняя	90	1814	10\50	29
Болотистый олиготрофный луг	менее 1	средняя	90	1827	15\70	30
Пустошный луг	5	средняя	90	1888	10\150	33
Пустошный луг	5	средняя	80	1939	10\150	28
Пустошный луг	менее 1	средняя	100	1878	40\130	36
Пустошный луг	5	средняя	80	1870	5\70	28
Пустошный луг	1	средняя	80	1872	5\110	30
Сбитое пастбище	менее 1	средняя	80	1814	5\170	35
Сбитое пастбище	менее 1	средняя	100	1572	10\150	49
Сбитое пастбище	менее 1	средняя	80	1511	5\110	32
Субальпийский луг	менее 1	низкая	90	2410	30\100	32
Пастбище	менее 1	средняя	80	1875	25\100	31

* – степень антропогенной нагрузки определялась глазомерно методом экспертных оценок и на основании уровня синантропизированности флористического состава.

няя высота травостоя составляет 5–40 см, максимальная 50–150 см.

В травостое доминируют *Alchemilla* sp. и *Anthoxanthum alpinum*, реже – другие виды. Ценофлора, в отличие от первого сообщества, составлена более высокогорными видами, такими как *Anthoxanthum alpinum*, *Ranunculus buhsei*, *Taraxacum stevenii*, *Cirsium simplex* и др., многие из которых встречаются на альпийский коврах. Высокую пастбищную нагрузку индицирует группа пастбищного низкотравья: *Plantago major*, *Amaria repens*, *Poa pratensis*. Лесные и опушечные виды встречаются с более низким постоянством. Как видно из табл. 2, именно в этом типе лугов обилие рябчика достигает максимальных значений до 5%.

III группа объединила 1 геоботаническое описание олиготрофных высокогорных болотистых осоковых лугов (класс *Scheuchzerio-Caricetea fuscae* Тх. 1937, порядок *Scheuchzerietalia palustris* Nordhagen 1936), локализованных на высоте 1827 м над ур. м. Физиономию сообществ определяет доминирующая осока – *Carex limosa*. Пастбищную

нагрузку индицирует группа пастбищного низкотравья (*Taraxacum officinale* и др.).

Видовая насыщенность составляет 30 видов на 100 м². Общее проективное покрытие 90%. Средняя высота травостоя составляет 15 см, максимальная 70 см.

IV группа объединила 1 геоботаническое описание субальпийских лугов (класс *Mulgedio-Aconitetea*, порядок *Calamagrostietalia villosae* Pawiowski et al. 1928), встречающиеся выше лесного пояса на высоте 2410 м над ур. м. Сообщества хозяйственно не используются.

Видовая насыщенность составляет 32 вида на 100 м². Общее проективное покрытие меняется в пределах 90%. Средняя высота травостоя составляет 30 см, максимальная 100 см.

В травостое доминирует альпийское высокотравье – *Anemonastrum narcissiflorum*, *Aquilegia olympica*, *Calamagrostis villosae* и др. Синантропные виды отсутствуют.

Первая ось ординации (ось *x*) интерпретирована как фактор «антропогенная нагрузка». Вдоль оси сменяют друг друга антропо-

генно нарушенные травяные сообщества (большинство геоботанических описаний) и ненарушенные (описание № 14). Эту ось также можно интерпретировать как фактор высоты над уровнем моря. В ее левой части сосредоточились описания верхнегорных лугов, преимущественно приуроченных к верхней границе лесного пояса 1500–1900 м над ур. м. (группы I–III), в правой – субальпийские луга (группа IV) выше 2000 м над ур. м.

Вторая ось (ось у) интерпретирована как комплексный фактор увлажнения и богатства почвы. В ее нижней части локализованы олиготрофные болотистые луга (группа III), в средней части – пустошные луга на бедных почвах (группа II), в верхней части сосредоточились сбитые пастбища на богатых почвах (группа I).

Таким образом, редкий вид *Fritillaria latifolia* на территории Ричинского реликтового национального парка произрастает в разных типах луговых сообществ – вторичных пастбищных верхнегорных, пустошных верхнегорных, олиготрофных болотистых и альпийских лугах, расположенных в диапазоне высот 1500–2400 м над ур. м. Главными экологическими факторами их дифференциации являются антропогенная нагрузка, высота над ур. м, богатство и увлажнение почвы. Максимальное обилие рябчика в травяных сообществах отмечается при средней антропогенной нагрузке, а также при средних значениях градиента богатства и увлажнения почвы на высотах 1800–1900 м над ур. м. Выпас, по-видимому, хорошо переносится

луковицами *Fritillaria latifolia* и создает благоприятные условия (низкая задернованность субстрата) для произрастания вида.

Работа выполнена при поддержке руководства Ричинского реликтового национального парка. Авторы выражают благодарность профессору В.В. Акатову за консультации в ходе подготовки статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колаковский А.А. Флора Абхазии. Тбилиси: Мецниереба. Т. 1. 210 с., Т. 2. 282 с., Т. 3. 280 с., Т. 4. 362 с.
2. Куфтырева Н.С., Лашхия Ш.В., Мгеладзе К.Г. Природа Абхазии. Сухуми: Абгосиздат, 1961. 339 с.
3. Адзинба З.И., Попов К.П. Общая физико-географическая характеристика // Ричинский реликтовый национальный парк / под. ред. Б.С. Туниева. Сочи: Проспект, 2005. С. 5–15.
4. Миркин Б.М., Наумова Л.Г. Современное состояние основных концепций науки о растительности. Уфа: Гилем, 2012. 488 с.
5. Зернов А.С. Иллюстрированная флора юга Российского Причерноморья. М.: Т-во научных изданий КМК, 2013. С. 337–338.
6. Hill M.O. TWINSPLAN – A FORTRAN program of for arranging multivariate data in an ordered two-way table by classification of individuals and attributes. New-York, 1979. 90 p.
7. ter Braak C.J., Smilauer P. CANOCO Reference manual and CanoDraw for Windows User's guide: Software for Canonical Community Ordination (version 4.5). Ithaca: Microcomputer Power, 2002. 500 s.

ORDINATION OF GRASS COMMUNITIES WITH *FRITILLARIA LATIFOLIA* IN THE RITSINSKY RELIC NATIONAL PARK (ABKHAZIA)

© S.M. Yamalov¹, I.V. Tania², G.R. Khasanova³, V.V. Kuropatkin⁴

¹ Botanical Garden-institute Ufa Scientific Centre Russia Academy of Sciences, Ufa, Russian Federation

² Ricinsky Relic National Park, Abkhazia Republic, Gudauta

³ Bashkir State Agricultural University, Ufa, Russian Federation

⁴ National Park «Valdai», Valdai

The paper presents the results of the ordination analysis of upland and mountain grass communities containing the rare species *Fritillaria latifolia* spread widely within the area of the Ritsinky Relic National Park at altitudes of 1500–2400 m above sea level. Main environmental factors responsible for the community differentiation have been identified. It is shown that the greatest abundance of *Fritillaria latifolia* is typical for communities with high anthropogenic pressure and average gradient values of soil resources and moisture.

Key words: phytodiversity, syntaxonomy, mountain meadows, coenofloras, rare species, the Caucasus.

УДК 634.03.30

**ВОДОУДЕРЖИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ЛИСТЬЕВ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ
В РАЗЛИЧНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

© Р.Х. Гиниятуллин

Приведены результаты многолетних исследований водоудерживающей способности листьев березы повислой и тополя бальзамического в условиях полиметаллического загрязнения. Показано, что в условиях полиметаллического загрязнения Стерлитамакского промышленного центра у березы повислой (*Betula pendula* Roth) отмечается увеличение водоудерживающей способности по сравнению с контролем.

Ключевые слова: береза повислая, тополь бальзамический, водоудерживающая способность листьев, Стерлитамакский промышленный центр.

Большое значение в жизни листьев растений имеет их водоудерживающая способность в различных экологических условиях.

По мнению В.В. Гриненко (1971) [1], водоудерживающая способность (ВС) тканей является одним из показателей, характеризующих состояние воды в растениях, их водообмена и засухоустойчивость растений.

Способность удерживать воду путем ее связывания можно считать в значительной мере универсальной защитной реакцией растительного организма.

Водоудерживающая способность клеток листовых деревьев может служить информативным показателем их водообмена в условиях техногенной среды, а следовательно, показателем качества среды. Широкий диапазон ВС листьев в различных экологических условиях может свидетельствовать о высокой экологической пластичности вида, о его адаптационных возможностях [2]. Чем выше водоудерживающая способность растения, тем оно устойчивее к неблагоприятным условиям внешней среды [1].

Цель данной работы – изучить водоудерживающую способность листьев березы повислой и тополя бальзамического в условиях Стерлитамакского промышленного центра (СПЦ) и в зоне условного контроля (ЗУК). Исследования проводились в березовых и топо-

левых древостоях, расположенных на небольшом удалении от предприятий г. Стерлитамака в условиях промышленного загрязнения и в зоне условного контроля, который находится в 25–30 км от источника загрязнения.

Климат района характеризуется континентальностью и недостаточным увлажнением. Влияние континента сказывается в основном на увеличении годовых и суточных амплитуд температуры воздуха, непостоянстве выпадения осадков. Среднее годовое количество осадков составляет 449–469 мм. Наиболее интенсивное понижение относительной влажности воздуха происходит от апреля к маю.

Преобладают ветра южного, юго-западного и северного направлений. Процент дней со штилями в среднем составляет 17–19, с максимумом в декабре–марте и в августе. Средний максимум температуры 24–26° С [3]. В г. Стерлитамаке насаждения березы и тополя широко используются в озеленении, они вносят большой вклад в ограничение распространения загрязнителей в окружающей среде [4].

Для определения ВС с оцениваемых растений брали образцы листьев в период, когда закончились их рост и формирование, т.е. с середины июня до конца августа. По количеству потерянной воды за первые 30 мин судили о водоудерживающей способности древесных растений.

Растения считают устойчивыми, если за 30 мин они теряют не более 4–5% воды от своей массы [5–6].

С 2010 по 2013 г. в течение вегетации нами исследовалась водоудерживающая способность листьев разных древесных растений в условиях СПЦ и в ЗУК.

По данным проведенных нами исследований, изменение водоудерживающей способности листьев древесных растений связано с условием места произрастания: в 2010 г. в условиях СПЦ высокая водоудерживающая способность листьев наблюдалась у березы повислой: потеря воды после 30-минутной экспозиции составляет 3,8%, в ЗУК – 7,4%, а у тополя бальзамического в условиях СПЦ 8,6%, в ЗУК – 10,9%.

Определение потери воды в июле срезаемыми листьями через определенные промежутки времени показало, что после 30- и 60-минутной экспозиции водоудерживающая способность березы и тополя в условиях СПЦ была ниже. В сравнении с июнем ВС листь-

ев в июле уменьшается на 1,2%. Такая же картина наблюдается и в зоне условного контроля. Уменьшение водоудерживающей способности листьев древесных растений в июле, по-видимому, связано с особенностями температурного режима.

В условиях СПЦ и в ЗУК в период наблюдений температура и относительная влажность воздуха в июле 2010 г. изменялись в пределах 18–32°C и 24–40% соответственно. Необходимо отметить, что сухая и жаркая погода, продолжавшаяся в течение месяца, видимо, отразилась неблагоприятно на водоудерживающей способности древесных растений. В июле у березы, тополя ВС листьев в условиях СПЦ и в ЗУК уменьшается на 1,2 и 1,5% по сравнению с июнем.

В августе в условиях СПЦ водоудерживающая способность листьев древесных растений увеличивается на 0,9–12% по сравнению с июлем. В период наблюдений температура воздуха снизилась на 2–2,5°C, а относительная влажность воздуха поднялась

Таблица 1

Зависимость водоудерживающей способности листьев древесных растений от длительности подсушивания в условиях Стерлитамакского промышленного центра и в зоне условного контроля (июнь, июль, август 2010 г.)

Показатель	Время снятия анализа подсушивания, мин					
	СПЦ			ЗУК		
	30	60	120	30	60	120
июнь						
Оставшаяся вода в листьях, % первоначального содержания:						
береза повислая	96,2	90,6	81,2	92,6	87,4	78
тополь бальзамический	91,4	92,8	69,9	89,1	80,8	67
температура воздуха, °C	18,5	25	29	–	–	–
относительная влажность воздуха	40	38	30	–	–	–
июль						
Оставшаяся вода в листьях, % первоначального содержания:						
береза повислая	95,0	89,0	80,7	91,8	85,7	77,2
тополь бальзамический	89,9	81,6	67,9	87,3	79,2	65,2
температура воздуха, °C	20	26,5	32	–	–	–
относительная влажность воздуха	34	30	26	–	–	–
август						
Оставшаяся вода в листьях, % первоначального содержания:						
береза повислая	95,9	90,2	80,9	93,7	87,1	78,3
тополь бальзамический	90,8	82,0	72,8	98,5	77,1	71,1
температура воздуха, °C	18,5	24	30	–	–	–
относительная влажность воздуха	42	40	35	–	–	–

на 8%. В связи с этим необходимо отметить, что изменение водоудерживающей способности древесных растений в условиях СПЦ и в ЗУК происходит в несомненной зависимости от изменений температуры и относительной влажности воздуха. Еще более отчетливая картина получается при сравнении показателей водоудерживающей способности листьев древесных растений в условиях СПЦ и в ЗУК. Как видно из табл. 1, этот показатель возрастает по сравнению с контролем. В условиях СПЦ средняя водоудерживающая способность листьев березы повислой увеличивается на 3,6%, у тополя бальзамического – на 2,3%.

Е.В. Козик и др. (2010) [7] отмечают, что изменение водообмена – один из адаптационных механизмов растительности, толчком к запуску которого является загрязнение воздушного бассейна города. Под воздействием токсичных газов виды вынуждены перестраивать свои обменные процессы, в частности, увеличивать ВС листьев для сохранения жизнеспособности. Наши данные согласуются

с данными Е.В. Козика и др. (2010) о том, что исследуемые древесные виды в условиях промышленного загрязнения СПЦ увеличивают водоудерживающую способность листьев для сохранения жизнедеятельности. В табл. 2 отражены данные 2011 г. о водоудерживающей способности листьев древесных растений в условиях СПЦ и в ЗУК. Метеорологические условия лета 2011 г. были более влажными по сравнению с 2010 г. В мае–июле выпадали дожди. Поэтому не наблюдалось сильное иссушение почвы. Из изученных видов в 2011 г. наиболее высокая ВС в условиях СПЦ и в ЗУК характерна для березы повислой: 97,2%, а у тополя бальзамического – 91,8%, т.е. на 5,4% ниже.

У деревьев, растущих в условиях промышленного загрязнения СПЦ и в ЗУК, наблюдаются различия показателей водоудерживающей способности, видимо, береза повислая и тополь бальзамический способны снижать потери воды в условиях СПЦ. Такой вывод вытекает из работы Н.Л. Бухариной

Таблица 2

Зависимость водоудерживающей способности листьев древесных растений от длительности подсушивания в условиях Стерлитамакского промышленного центра и в зоне условного контроля (июнь, июль, август 2011 г.)

Показатель	Время снятия анализа подсушивания, мин					
	СПЦ			ЗУК		
	30	60	120	30	60	120
июнь						
Оставшаяся вода в листьях, % первоначального содержания:						
береза повислая	97,2	92,6	81,8	93,8	89,1	78
тополь бальзамический	93,8	86,1	75,9	91,6	83,2	73,1
температура воздуха, °С	16,7	24	28	–	–	–
относительная влажность воздуха	42	39	30	–	–	–
июль						
Оставшаяся вода в листьях, % первоначального содержания:						
береза повислая	95,7	92,0	80,5	92,4	88,0	77,7
тополь бальзамический	91,8	82,7	73,7	89,2	80,6	71,3
температура воздуха, °С	18,5	24,5	30	–	–	–
относительная влажность воздуха	41	32	28	–	–	–
август						
Оставшаяся вода в листьях, % первоначального содержания:						
береза повислая	96,8	93,7	81,3	94,1	90,2	79,2
тополь бальзамический	92,5	85,0	75,0	91,1	83,1	73,0
температура воздуха, °С	18	23,5	28	–	–	–
относительная влажность воздуха	48	42	32	–	–	–

и др. 2007 [2]. Наши наблюдения в 2011 г. в условиях промышленного загрязнения СПЦ тоже подтверждают эти данные: в условиях СПЦ и в ЗУК в июле потеря воды листьев древесных растений больше, чем в июне и августе. Также следует отметить, что в 2011 г. у исследуемых деревьев в условиях СПЦ и в ЗУК потеря воды меньше по сравнению с 2010 г. В среднем ВС тканей у растений березы в условиях СПЦ составила 97,2%, в ЗУК 93,8%, у тополя бальзамического – 93,8% и 91,8% (табл. 2).

Из полученных результатов 2010–2011 гг. видно, что ВС листьев древесных растений изменяется как с условиями загрязнения атмосферы, так и с видовыми особенностями древесных растений.

Метеорологические условия лета в 2012 г. в значительной степени повторяли условия 2010 г. В июне–августе 2012 г. в способности удерживать воду у растений березы повислой, тополя бальзамического в условиях СПЦ, а также в ЗУК больших отличий не

наблюдается по сравнению с 2011 г. на всех исследуемых пробных площадях: ВС листьев изученных видов оказалась ниже всего на 0,7–0,8% по сравнению с 2011 г. (табл. 3). Наименьшая потеря воды в 2012 г. характерна для насаждений березы, произрастающей в условиях СПЦ.

Несколько иная картина наблюдается в водопотере древесных растений в условиях СПЦ и в ЗУК в 2013 г.

Динамика водоудерживающей способности древесных растений, произрастающих в условиях СПЦ и в ЗУК, отражены в табл. 4.

В 2013 г. с мая до половины июля осадков выпало мало, в третьей декаде июля и в августе–сентябре выпали интенсивные осадки. По данным наших исследований, в июне 2013 г. (см. табл. 4) в среднем ВС тканей у растений березы повислой в условиях СПЦ составляла 97,1%, в ЗУК 93,2%, у тополя бальзамического 92,2 и 88,5% (табл. 4). В июле водопотери у изучаемых видов растений в условиях СПЦ, а также в ЗУК имели несколько

Таблица 3

Зависимость водоудерживающей способности листьев древесных растений от длительности подсушивания в условиях Стерлитамакского промышленного центра и в зоне условного контроля (июнь, июль, август 2012 г.)

Показатель	Время снятия анализа подсушивания, мин					
	СПЦ			ЗУК		
	30	60	120	30	60	120
июнь						
Оставшаяся вода в листьях, % первоначального содержания:						
береза повислая	97,2	92,6	81,8	93,3	88,7	79,4
тополь бальзамический	92,7	84,9	74,2	90,1	83,1	71,7
температура воздуха, °С	18,5	22,5	29	–	–	–
относительная влажность воздуха	42,6	33,5	27	–	–	–
июль						
Оставшаяся вода в листьях, % первоначального содержания:						
береза повислая	95,7	92,0	80,5	92,8	87,9	78,5
тополь бальзамический	90,8	83,2	72,2	88,6	81,0	70,0
температура воздуха, °С	20,5	25,3	30	–	–	–
относительная влажность воздуха	40,5	32,5	26	–	–	–
август						
Оставшаяся вода в листьях, % первоначального содержания:						
береза повислая	96,8	93,7	81,3	94,2	87,7	79,1
тополь бальзамический	91,7	83,9	72,0	89,5	81,8	70,4
температура воздуха, °С	16	18	26	–	–	–
относительная влажность воздуха	50,2	45	32	–	–	–

отличий. В июле по сравнению с июнем и августом данные показатели уменьшаются как в условиях СПЦ, так и в ЗУК. В жаркий период, т.е. в июле, водопотери у древесных растений больше, чем в июне и августе.

Таким образом, результаты наблюдений за лесонасаждениями в условиях промышленного загрязнения и в зоне условного контроля показали, что разные породы имеют различную водоудерживающую способность.

Выше было отмечено, что водоудерживающая способность листьев изменяется как с условиями загрязнения, так и с видовыми особенностями древесных растений. Также следует отметить, что ВС листьев древесных растений изменяется в соответствии с метеорологическими условиями (температура и относительная влажность воздуха).

В жаркий период водоудерживающая способность у изученных видов в условиях СПЦ и в ЗУК снижается на 1,5%. При сравнении березы с тополем видно, что показатели водоудерживающей способности силь-

но отличаются. Данные исследований свидетельствуют о большей приспособленности березы повислой к неблагоприятным условиям промышленного центра и к недостатку влаги, и к высоким температурам. Увеличение водоудерживающей способности древесных растений в условиях промышленного загрязнения, видимо, и есть способность обеспечения и сохранения жизнедеятельности.

Таким образом, следует отметить, что береза более устойчива к условиям загрязнения СПЦ и характеризуется хорошо выраженной ксероморфностью. Береза имеет высокую водоудерживающую способность, в течение вегетационного периода она довольно хорошо растет в условиях СПЦ и не теряет свою декоративность. Тополь бальзамический имеет меньшую водоудерживающую способность в условиях СПЦ, в 45–50 лет появляется суховершенность деревьев и деревья теряют свою декоративность.

Таблица 4

Зависимость водоудерживающей способности листьев древесных растений от длительности подсушивания в условиях Стерлитамакского промышленного центра и в зоне условного контроля (июнь, июль, август 2013 г.)

Показатель	Время снятия анализа подсушивания, мин					
	СПЦ			ЗУК		
	30	60	120	30	60	120
июнь						
Оставшаяся вода в листьях, % первоначального содержания:						
береза повислая	96,4	91,8	83,0	93,2	89,6	81,8
тополь бальзамический	92,2	85,9	76,8	88,5	83,7	75,5
температура воздуха, °С	19,5	26	30	–	–	–
относительная влажность воздуха	52	42	32,7	–	–	–
июль						
Оставшаяся вода в листьях, % первоначального содержания:						
береза повислая	95,9	91,0	80,7	92,7	88,7	79,8
тополь бальзамический	88,8	81,4	73,7	87,1	79,2	72,3
температура воздуха, °С	20	28	31	–	–	–
относительная влажность воздуха	48	43	36	–	–	–
август						
Оставшаяся вода в листьях, % первоначального содержания:						
береза повислая	97,8	92,1	81,3	94,8	90,8	81,3
тополь бальзамический	93,8	86,7	79,6	92,1	84,8	78,9
температура воздуха, °С	16	18	22,5	–	–	–
относительная влажность воздуха	38	59	52	–	–	–

ЛИТЕРАТУРА

1. Гриненко В.В. Значение авторегуляции водного режима в адаптации к природным факторам // Физиология засухоустойчивости, 1971. С. 115–123.
2. Бухарина И.Л., Повариничина Т.М., Ведерникова К.Е. Экологобиологические особенности древесных растений в урбанизированной среде. Ижевск: ФГОУ ВПО Ижевская ГСХА, 2007. 216 с.
3. Агроклиматические ресурсы Башкирской АССР. Л.: Гидрометеиздат. 1976. 235 с.
4. Гиниятуллин Р.Х. Биоконсервация металлов в надземных органах тополя бальзамического в условиях промышленного загрязнения // Лесной вестник. 2007. № 1 (50). С. 53–55.
5. Баславская С.С., Трубецкова О.М. Практикум по физиологии растений. М.: Изд-во Моск. унта. 1964. 328 с.
6. Летние практические занятия по физиологии растений / под ред. Миллера М.С. М.: Просвещение, 1973. 208 с.
7. Козик Е.В., Сунцова Л.Н., Иншаков Е.М. Физиологические особенности древесных растений в условиях урбанизированной среды г. Красноярска // Лесной комплекс: Состояние и перспективы развития: мат-лы X Междунар. науч.-техн. конф. 1–30 ноября 2010 г. С. 34–36.



WATER RETENTION CAPABILITY OF TREE LEAVES UNDER DIFFERENT ENVIRONMENTAL CONDITIONS

© **R.Kh. Giniyatullin**

Institute of biology of the Ufa center of science of the Russian Academy of Sciences,
Ufa, Russian Federation

The article gives the results of long-term research on water retention capability of European white birch and balsam poplar leaves under polymetallic pollution. It is shown that under polymetallic pollution of the Sterlitamak Industrial Centre an increase in water retention capability of European white birch (*Betula pendula* Roth) is observed as compared to controls.

Key words: European white birch, balsam poplar, water retention capability of leaves, Sterlitamak Industrial Centre.

РАЗВИТИЕ МЕТОДИКИ КОНТРОЛЯ СТРУКТУРЫ СОВРЕМЕННЫХ МАРОК ПОЛИЭТИЛЕНА

© И.В. Волков, В.И. Кимельблат

Рассмотрено изменение молекулярной структуры полиэтилена в результате термомеханодеструкции. Изменение структуры оценивалось по релаксационным данным расплавов полиэтилена. Обработку экспериментальных данных проводили по двум взаимодополняющим методикам: аппроксимационной и регуляризационной

Ключевые слова: релаксация, переработка, полиэтилен, аппроксимация, регуляризация.

Современные полиэтилены низкого давления (ПНД) по существу являются сополимерами этилена с высшими олефинами, отличаются большим разнообразием мономерного состава и макромолекулярной структуры. На глобальном и российском рынках присутствуют множество марок ПНД, отличающихся модальностью ММР. В процессах получения полимерных композиций из базовых полимеров и на стадии переработки в изделия возможны такие изменения макромолекулярной структуры, как деструкция, появление разветвленных и затем сшитых структур [1].

Проблемы применения растворных методов для ПНД увеличивают интерес исследователей и практиков к безрастворным методам контроля.

К числу безрастворных процедур оценки ММР также относится метод релаксации давления расплавов (РДР) [1]. Он основан на обработке данных падения давления в цилиндре капиллярного вискозиметра (функций РДР), с целью получения непрерывных спектров времен релаксации – $H(\tau)$. Получение дифференциальных спектров времени релаксации $H(\tau)$ из точечно-заданной релаксационной функции F является примером обратной задачи, которая не может быть корректно решена аналитически. Однако оценки ММР и его из-

менений при переработке исключительно важны как для исследований, так и для решения ряда технологических задач. Развитие технологий синтеза и переработки базовых марок ПНД, различающихся по макромолекулярной структуре, естественным образом стимулирует совершенствование РДР-методов контроля ПНД, сочетающих высокую воспроизводимость и чувствительность, позволяющую выявлять тонкую структуру релаксационных спектров. С этой целью в работе использовались две методики обработки релаксационных данных: аппроксимационная и регуляризационная. При аппроксимационной методике спектральная функция $H(\tau)$ рассчитывалась по формуле Шварцеля – Ставермена [2]:

$$H(\tau) = - \left. \frac{dF}{dt} + \frac{d^2F}{(dt)^2} \right|_{t=2\tau},$$

где $F = p/p_0$, $p(t)$ – давление в цилиндре капиллярного вискозиметра в момент времени t , p_0 – начальное давление в момент остановки поршня, τ – время релаксации.

Специфика аппроксимационной методики заключается в процедуре сглаживания, что ведет к значительному усреднению тонких элементов спектра, но при этом хорошо защищена от артефактов [3]. Количественными параметрами спектров релаксации давле-

ВОЛКОВ Игорь Валерьевич – к.т.н., Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: ivvolkov@mail.ru

КИМЕЛЬБЛАТ Владимир Израилевич – д.т.н., Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: vkimelblat@yandex.ru

ния расплавов являются характерные времена релаксации [4]:

$$\tau_n = \Sigma H_i / \Sigma (H_i / \tau_i); \quad \tau_w = \Sigma H_i \cdot \tau_i / \Sigma H_i$$

где τ_n, τ_w – характерные времена релаксации

Для получения спектров более высокого разрешения предпочтительна регуляризационная методика, использующая проекционный метод Танабе-Хуанга с введением априорной информации о неотрицательности получаемого спектра. Методика обработки релаксационных данных описана в работе [5].

Объектом исследования была выбрана базовая марка бимодального полиэтилена (ПЭ), выпускаемая по «однореакторной» технологии.

Образцы ПЭ со стабилизирующей системой перерабатывали в смесительной камере пластикордера «Brabender» в режимах, выбранных в ходе предварительных экспериментов. На рис. 1 приведены спектры релаксации давления расплавов, а в табл. 1 – характерные времена релаксации, полученные обработкой релаксационных данных аппроксимационной методикой.

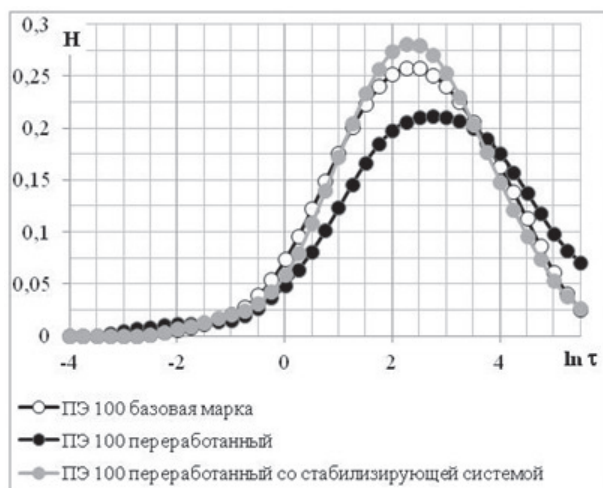


Рис. 1. Спектры РДР бимодальных ПЭ, рассчитанных по аппроксимационной методике

Спектр базовой марки ПЭ 100 имеет правильную унимодальную форму. В результате переработки высота спектров снижается, отражая деструкцию и последующую сшивку макромолекул. Снижение спектра происходит за счет перераспределения релаксаторов

в правую сторону спектра. Правая ветвь спектра смещается в область высоких времен релаксации, что логично связывать с образованием высокомолекулярных сшитых структур. Спектр образца, переработанного со стабилизирующей системой, стремится к форме исходного.

Снижение τ_n и увеличение τ_w после переработки (см. табл. 1), отражает расширение ММР ПЭ 100 в результате одновременного протекания реакций деструкции и сшивки. Введение стабилизирующей системы приводит к сохранению τ_n и τ_w на уровне, характерном для базовой марки, что свидетельствует об уменьшении деструкции и сшивания макромолекул.

Таблица 1

Характерные времена релаксации для аппроксимационных спектров ПНД

Композиция	τ_n	τ_w
ПЭ 100 базовая марка	3,46	25,93
ПЭ 100 переработанный	2,61	36,72
ПЭ 100 переработанный со стабилизирующей системой	3,55	24,68

Следует отметить, что спектры, полученные аппроксимацией и изображенные на рис. 1, оказываются подобными спектрам базовых марок и сохраняют форму, близкую к гауссовой.

То есть спектры РДР, полученные аппроксимацией, недостаточны для детального анализа процессов изменения молекулярной подвижности при термомеханодеструкции. Спектры РДР, полученные методом регуляризации, представлены на рис. 2. Они хорошо разрешаются и имеют выраженную полимодальную структуру.

Спектр базовой марки имеет три ярко выраженных релаксационных пика при $\ln \tau = (-0,8); (0,75); (2,5)$, которые в результате термомеханодеструкции изменяют свою форму.

Появился пик в области высокомолекулярных фракций, отражающий самый медленный процесс ($\ln \tau = 4,75$). Логично отнести его к релаксационным процессам, обусловленным присутствием наиболее высокомолекулярных сшитых структур.

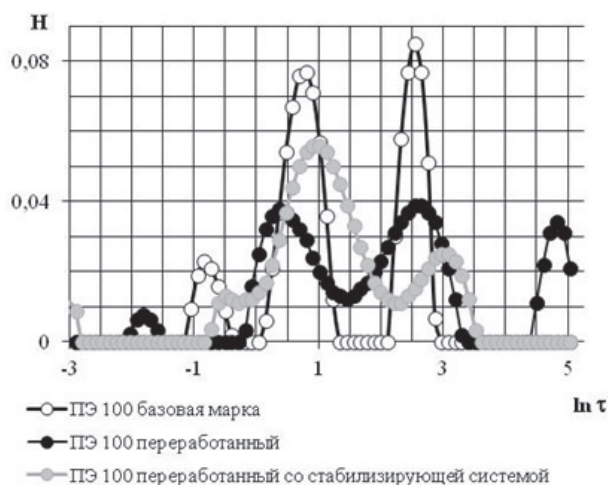


Рис. 2. Спектры РДР бимодальных ПЭ, рассчитанных по регуляризационной методике

При переработке ПЭ 100 в присутствии стабилизаторов высота основных пиков уменьшилась, а сами пики сдвинулись в область высоких времен релаксации. При этом на спектре исчез самый медленный релаксационный процесс с максимумом при $\ln \tau = 4.75$, отнесенный к сшитым структурам.

Результатами РДР являются количественные оценки распределения времен релаксации (характерные времена релаксации τ) и непрерывные спектры времен релаксации, по которым достаточно определенно выявляются изменения молекулярной подвижности в расплавах, отражающие изменения макромолекулярных характеристик ПЭ100 в процессе переработки.

Последние разработки в части получения спектров РДР позволяют повысить их разрешение, сохранив объективность результатов при обработке экспериментальных кривых по двум взаимодополняющим методикам. Применение двух методик расчета спектра РДР позволяет получить наиболее полные представления о релаксационных процессах в расплавах ПНД.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кимельблат В.И., Волков И.В. Релаксационные характеристики расплавов полимеров и их связь со свойствами композиций. Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2006. 188 с.
2. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров / пер. с англ. под редакцией В.Е. Гуля. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. 536 с.
3. Глухов В.В., Волков И.В., Кимельблат В.И. Развитие методики обработки кривой релаксации давления путем аппроксимации сплайнами // Вестник Казан. технол. ун-та. 2010. № 10. С. 125–131.
4. Глухов В.В., Волков И.В., Кимельблат В.И. Количественная оценка спектров времен релаксации давления расплавов // Вестник Казан. технол. ун-та. 2011. № 13. С. 116–120.
5. Глухов В.В., Дорогиницкий М.М., Волков И.В., Кимельблат В.И. Обработка кривой релаксации давления методом регуляризации // Вестник Казан. технол. ун-та. 2010. № 11. С. 75–81.

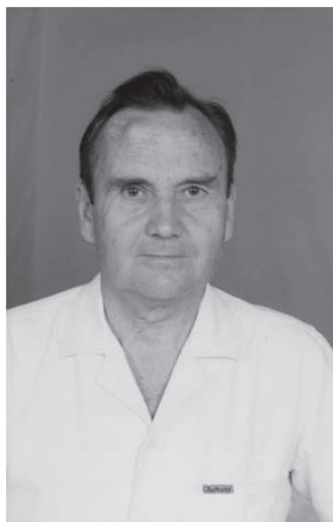
DEVELOPMENT OF MOLECULAR MOTION CONTROL TECHNIQUES FOR MODERN POLYETHYLENE TYPES

© I.V. Volkov, V.I. Kimelblat

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russian Federation

This paper presents an analysis of the alteration in the polyethylene molecular structure resulting from thermal and mechanic decomposition. It is estimated by relaxation data of polymer melts. Experimental data are processed using two complimentary methods: approximating and regularizing.

Key words: relaxation, recovery, polyethylene, approximation, regularization.

**ВАЛЕРИЙ ПЕТРОВИЧ КАЗАКОВ – ВЫДАЮЩИЙСЯ РОССИЙСКИЙ УЧЕНЫЙ
В ОБЛАСТИ РАДИАЦИОННОЙ ХИМИИ И ХИМИИ ВОЗБУЖДЕННЫХ
СОСТОЯНИЙ**

В этом году отечественная наука отмечает важную дату: исполняется 80 лет со дня рождения члена-корреспондента Российской академии наук, доктора химических наук, профессора, действительного члена Академии Творчества (г. Москва), заслуженного деятеля науки Республики Башкортостан Валерия Петровича Казакова – крупного российского ученого, внесшего существенный вклад в развитие физической и радиационной химии, более 40 лет проработавшего в Институте органической химии Уфимского научного центра РАН, основателя уникальной научной школы по хемилюминесценции и химии возбужденных состояний.

Валерий Петрович Казаков родился 11 июля 1934 г. в Приморье (Дальний Восток) в с. Владимиро-Александровское (вблизи г. Находка) в семье офицера Военно-морского флота.

В 1952 г. поступил в Ленинградский университет, на химический факультет, специализация – радиохимия. К исследовательской работе проявил интерес уже на третьем курсе. В те годы требовалась регистрация радиоуглерода C^{14} для практических нужд геохронологии и археологии. В составе группы

студентов в 1956/57 гг. В.П. Казаков начал работать в этом направлении в Радиовом институте под непосредственным руководством д.х.н. Х.В. Протопопова. Задача сводилась к разработке способа определения предельно малых активностей C^{14} . Для решения научной задачи был выбран сцинтилляционный метод, активность вносилась химическими операциями в бензол, который был основой растворителя – сцинтиллятора. Задача была решена к 1957 г. (обеспечена скорость счета до 0.1 импульса в минуту). Это исследование стало темой дипломной работы Валерия Петровича, а разработанные экспериментальные установки были первыми и долгое время единственными в стране.

После окончания университета В.П. Казаков был принят на работу в этой же лаборатории, где проработал до 1960 г. В этом же году, привлеченный заманчивой новизной Академгородка в Новосибирске, который создавался в то время, В.П. Казаков перевелся в Институт неорганической химии Сибирского отделения АН СССР. Там он продолжил работу в лаборатории химии платиновых металлов, где завершил первую самосто-

тельную работу по неравноценности атомов хлора в $PtCl_4$ с помощью изотопа ^{36}Cl , занимаясь изучением окислительно-восстановительных потенциалов комплексов золота, кинетикой реакций комплексов золота и платины, термодинамикой и транс-влиянием. Кандидатская диссертация защищена в 1965 г. по теме «Кинетика окислительно-восстановительных реакций комплексов золота». В это же время в институте начались работы по люминесценции и хемилюминесценции, в которых В.П. Казаков принял активное участие. Первая тема была связана с задачей создания мощного лазера с зеленым излучением (для этой цели были использованы хелаты тербия (III) и затем кристаллы CaF_2 , активированные тербием). Второе направление имело целью исследование валентных превращений лантаноидов в ударных волнах. В эти же годы Валерием Петровичем с коллегами был обнаружен новый класс ярких светящихся реакций с участием соединений урана и ксенона, а также выполнены пионерские работы в области хемилюминесценции лантаноидов. Именно эти заделы, несмотря на значительно более широкий круг интересов в дальнейшем, в последующие годы предопределили направления исследований, проводимых в лаборатории химической физики, созданной В.П. Казаковым.

С 1968 г. до последних дней В.П. Казаков трудился в Уфе, в Институте химии (сейчас – Институт органической химии Уфимского научного центра РАН). Главное направление научной деятельности этих лет – исследование образования возбужденных состояний молекул и ионов d- и f-элементов в химических, фотохимических и радиационно-химических процессах. Кратко обозначим основные научные достижения В.П. Казакова и возглавляемой им лаборатории:

- Открыт новый класс хемилюминесцентных реакций возбуждения лантаноидов, урана и трансурановых элементов.
- Обнаружена яркая хемилюминесцентная автоколебательная реакция соединений урана и ее хаотический режим – явление «фотонного хаоса».

- Обнаружен новый тип активирования хемилюминесценции, названный «регенеративной хемилюминесценцией».

- Найдена ступенчатая температурная деактивация возбужденных ионов f-элементов, определяемая растормаживанием молекулярной подвижности матрицы, коррелирующая с максимумами радиотермолюминесценции.

- Открыты квантово-цепные реакции с энергетическим разветвлением в растворах.

- Доказана возможность существования энергетически сопряженных реакций при распаде перекисных соединений.

- Обнаружены новые хемилюминесцентные реакции металлоорганических соединений, соединений ксенона, в том числе низкотемпературные.

- Доказан активационный характер протекания фотопереноса электрона.

- Получены доказательства возможности существования первичных продуктов радиолиза при температурах, значительно превышающих область их температурной стабильности.

- Создан первый водный сцинтиллятор для регистрации α -излучения трансурановых элементов непосредственно в кислых водных растворах.

- Предложен метод контроля ранних степеней разгерметизации тепловыделяющих элементов одноконтурных АЭС.

- Разработан сцинтиллятор детектора регистрации антинейтрино для дистанционного контроля мощности атомных реакторов.

Признанием научной общественностью заслуг В.П. Казакова перед отечественной наукой стали: защита докторской диссертации по специальностям физическая химия и радиационная химия (1983 г.), присвоение почетного звания «Заслуженный деятель науки БАССР» (1984 г.), присвоение звания профессора по физической химии (1986 г.), избрание В.П. Казакова членом-корреспондентом АН СССР (1990 г.), присвоение звания действительного члена Международной Академии творчества (1994 г.).

Итогом научной деятельности В.П. Казакова стали 6 монографий и около 500 науч-

ных статей и обзоров, под его руководством защищено 6 докторских и 30 кандидатских диссертаций.

Прекрасный педагог и лектор, В.П. Казаков преподавал на фармацевтическом факультете Башкирского государственного медицинского университета и химическом факультете Башкирского государственного университета.

В.П. Казаков, являясь несомненным научным лидером и талантливым организатором, вел большую научно-организационную работу. В 1987–1994 гг., совмещая руководство лабораторией, он работает в должности заместителя председателя Президиума Башкирского научного центра Уральского отделения РАН. Он был членом научных советов РАН по направлениям «Органическая химия», «Люминесценция и ее применение», совета секции химии РФФИ, редколлегии журналов «Химия высоких энергий» и «Химическая физика», председателем диссертационного совета при Башкирском государственном университете, членом диссертационных советов при ИОХ УНЦ РАН и Волгоградском техническом университете, членом Президиума УНЦ РАН, а также руководителем отдела физической химии ИОХ УНЦ РАН.

В.П. Казаков был настоящим патриотом, глубоко переживая и принимая близко к сердцу нелегкие моменты в истории современной России и Академии наук. За заслуги в научной и педагогической деятельности и многолетнюю добросовестную работу В.П. Казаков награжден медалью ордена «За заслуги перед Отечеством» II степени (2002 г.).

Валерий Петрович Казаков умер 6 августа 2010 г. в Уфе.

В память о Валерии Петровиче Казакове – выдающемся отечественном физико-химике, создателе крупной научной школы – в здании Уфимского научного центра установлена мемориальная доска. В памяти же коллег, учеников и всех, кого сводила с ним судьба, Валерий Петрович Казаков останется не только крупным российским ученым с энциклопедическим кругом научных интересов, но и потрясающе энергичным, не растерявшим с годами азарт молодости человеком, обладающим искрометным чувством юмора и замечательной точностью и своеобразностью суждений, обаятельным и отзывчивым другом и мудрым наставником.

*С.Л. ХУРСАН
А.В. МАМЫКИН*

