

ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНУЮ ДЕСТРУКЦИЮ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ ОЛИГОМЕРНЫМИ АНТИОКСИДАНТАМИ

Бекназаров Х.С.- аспирант, Джалилов А.Т.- д.х.н., профессор

Ташкентский химико-технологический институт,

E-mail: HASAN74@inbox.ru

Химическое взаимодействие полимеров с кислородом лежит в основе реакций окисления и окислительного разрушения органических полимеров. Сам процесс окисления может ускоряться и активнее развиваться под действием многих факторов: теплового (термоокислительное старение), солнечного света, излучений, солей металлов переменной валентности (отравление полимеров примесями этих солей) и механическими воздействиями.

Так, термоокислительная деструкция представляет собой одновременное действие теплоты и кислорода и является причиной быстрого выхода полимерных изделий из строя. Окислительная деструкция является одной из основных причин старения полимеров и выхода из строя многих полимерных изделий. Поэтому проблема защиты полимеров от старения является комплексной.

Окисление твердых полимеров, расплавов полимеров имеет много общих черт с жидкофазным окислением: индукционные периоды на кинетических кривых поглощения кислорода, автоускорение процесса, одинаковые по характеру продукты; во многих случаях все эти процессы протекают по одной и той же схеме реакций.

Однако термоокислительное старение твердых полимеров имеет ряд принципиальных особенностей, присущих как твердофазным процессам, так и реакциям высокомолекулярных соединений [6,7].

Кроме того, в полимерных материалах могут содержаться различные технологические добавки как стабилизаторы, пластификаторы, наполнители, красители и примеси катализаторы, инициаторы. Все это заставляет принять, что в полимерных материалах процесс окисления будет развиваться неравномерно, преимущественно в некоторых очагах, и чрезвычайно важно установить, какие структурные элементы связаны с этими очагами и поэтому наиболее уязвимы и нуждаются в защите [7,8].

В данной работе осуществлён синтез антиоксидантов из производных госсипола, являющегося местным сырьём для получения термостойких высокомолекулярных соединений и композиций. Новые антиоксиданты синтезированы на основе госсипола, являющегося продуктом масложировой промышленности, который контактирует с пищевыми продуктами. При этом дополнительно введенные некоторые реагенты при взаимодействии образуют более высокомолекулярные, чем госсипол, антиоксиданты. Из-за высокомолекулярной природы они не способны мигрировать, улетучиваться и экстрагироваться растворителем. Таким образом, полученные антиоксиданты могут быть использованы в контакте с пищевыми продуктами. Однако для этого, естественно, потребуются специальные испытания санитарно-гигиенических данных в НИИ Минздрава [1-3].

Объектом исследования служил ПЭНП марки Р-У-342. олигомерный антиоксидант (АН-1) синтезирован на основе госсипола с различными функционально-активными органическими соединениями. Влияние содержания антиоксидантов на термостабильность стабилизированных образцов исследовали методами дифференциального термического (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА).

Кривые ДТА и ТГА стабилизированных образцов на основе ПЭНП по характеру существенно не отличаются от соответствующих кривых исходного полимера. Это является общей закономерностью для всех исследованных образцов (табл.1). При введении антиоксиданта незначительно повышается температура плавления полимера, следовательно, структура первичных кристаллических образований не изменяется.

Зависимость температуры начала окисления полимера от содержания олигомерного антиоксиданта носит экстремальный характер. Это можно объяснить физическим влиянием антиоксидантов на свойства расплава полимера[2].

В присутствии небольшого количества олигомерного антиоксиданта наблюдается экранирование активных групп полимера, при большом содержании антиоксиданта снижается подвижность макромолекул, обуславливающая разрыхление системы и облегчающая доступ кислорода к активным группам полимера.

Таблица.1. Результаты термического анализа стабилизированного ПЭНП с АН-1

Содержание антиоксиданта, %	Температура, К					Потеря массы при 733 К, %
	плавления	Начало окисления	Максимальная окисления	Начала деструкции	Максимальной скорости деструкции	
0	392	413	570	578	713	48
0,1	393	479	581	590	728	33
0,2	395	496	598	608	734	28
0,5	393	501	601	611	738	26
1,0	394	495	594	599	731	30
2,0	394	490	585	592	730	34

По данным ДТА установлено также, что температура начала термоокислительной деструкции стабилизированных образцов смещается в область более высоких температур по сравнению с чистым полимером. Так, термоокислительная деструкция чистого ПЭНП начинается при 578 К, а стабилизированного ПЭНП – 590 – 611 К. Максимальная скорость деструкции стабилизированных образцов также достигается при более высокой температуры.

Если сравнивать полиэтилена с низкомолекулярным гексадеканом. То полиэтилен является не стабильным при температурах порядка 290^oС, в то время как гексадекан стабилен при 390^oС. Из этого следует сделать вывод, что в полиэтилене разрываются не углерод-углеродные связи между метиленовыми группами, а какие-то другие связи. Возможно, что слабыми местами является кислородсодержащие группы и имеющиеся в полимере в заметном количестве боковые ветви: группировки обоих типов можно обнаружить в полиэтилене при помощи инфракрасных спектров.

Высокие стабилизирующие свойства госсиполовых стабилизаторов обусловлены наличием большого количества гидроксильных групп в молекуле госсипола, взаимодействия их с продуктами термического разложения углеводородов при воздействии на них высокой температуры. В этом же, по видимому, заключается причина стабилизирующего действия госсиполовых соединений.

При объяснении высоких термостабилизирующих свойств этих соединений полагали, что причины высокой эффективности госсиполовых термостабилизаторов обусловлены свойствами продуктов, образующихся в результате окислительных превращений гидроксильных групп в госсиполе, взаимодействия их с продуктами термического разложения или за счет воздействия на них высокой температуры. В этом же, по-видимому, заключается причина термостабилизирующего действия госсиполовых соединений.

В таблице 2 показано зависимость изучения процесса термодеструкции ПВХ при 176^oС и объясняется увеличением индукционного периода процесса дегидрохлорирования при данной температуре до 118 мин. Результаты экспериментов представлены в таблице № 2.

Данные таблице показывают, что у стабилизированных образцов наблюдаются значительное уменьшение количества летучих продуктов деструкции и увеличение индукционного периода по сравнению с фталимидометилакрилатом. При этом наибольшей стабилизирующий эффект на воздухе наблюдается в присутствии предлагаемого

антиоксиданта. У стабилизированного образца за 8 часов нагрева наблюдается значительно меньше выделения летучих продуктов деструкции.

Таблица № 2

Дегидрохлорирование образцов ПВХ

Стабилизированные образцы ПВХ	Содержание полимерного стабилизатора, масс. %	Индукционный период при 176 ⁰ С, мин	Выделившийся HCl, мг	Скорость выделения HCl, мг/мин
Без стабилизатора	-	8-10	3,64	0,39
АН-1	0,5	92-96	1,28	0,0102
АН-1	1,0	116-118	1,12	0,0089
АН-1	2,0	98-101	1,35	0,0110
I	0,5	80-84	1,54	0,0121
I	1,0	109-110	1,37	0,0111
I	2,0	89-91	1,69	0,0129

Примечание: I- стабилизатор Фталимидометилакрилат

Таким образом, полученные экспериментальные данные подтверждают, что стабилизирующий эффект испытанных соединений предлагаемого антиоксиданта значительно выше, чем по сравнению с фталимидометилакрилатом.

Исследование влияния температуры на стабилизирующий эффект использованных соединений показывает, что олигомерные стабилизаторы в исследованной температуре приводят к уменьшению количества выделяющихся летучих продуктов деструкции и увеличению индукционного периода по сравнению с прототипом.

Таким образом, полимеры, стабилизированные соединениями в концентрации 0,5-3%, проявляют повышенную термостабильность, термохимическую устойчивость и повышенную стойкость высокотемпературному окислению. Таким образом, на примере соединений АН-1 впервые показано, что производные госсипола обладают термо- и светостабилизирующими свойствами и могут рассматриваться как новый тип добавок для полимеров.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочнев А.М. Физикохимия полимеров. Часть IV. Казань: Карпол. 1975. С. 180.
2. Фатхуллаев Э., Джалилов А.Т., Минскер К.С., Марьин А.П. Комплексное использование вторичных продуктов переработки хлопчатника при получении полимерных материалов. Т.: Фан. 1988. С.144.
3. Мадорский С Термическое разложение органических полимеров. М: Мир, 1967, 320 с.
4. Маметов Е.С и др. Стабилизирующее действие госсипола на окисление полиолефинов и полиамида-12//ДАН УзССР. 1986. № 2. С. 38.
5. Маметов Е.С и др. Особенности торможения окисления полипропилена добавками природного антиоксиданта госсипола // Высокомолекулярные соединения. 1985. Т.27. А. № 1. С. 168.
6. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров М.: Наука, 1982.- 239 с.
7. Cantor S.E. Non-migratory antioxidants Sulfonul arid intermediates .Amer. Chem. Soc. Polim.1977.Vol.18.No 1.P. 471-475.

ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ С ГЦК-РЕШЕТКОЙ

Драгунов А.С. – аспирант, Векман А.В. – к.ф.-м.н., доцент
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

Большинство используемых на практике металлических конструкционных материалов имеет поликристаллическое строение. Основными структурными элементами таких материалов являются внутренние поверхности раздела. В настоящее время общепризнано, что границы раздела играют важную роль в обеспечении механических и многих других физических свойств кристаллических твердых тел. Однако это влияние неоднозначно и зависит от особенностей строения этих поверхностей. Знание о строении поверхностей раздела, их энергетических характеристик и процессов перестройки весьма важны для создания материалов с заранее запланированными свойствами.

Одним из приоритетных направлений науки в настоящее время являются нанотехнологии. В нанокристаллическом состоянии металлические системы обладают рядом уникальных свойств, которые не проявляются в "обычном" состоянии. Это связано с большим количеством внутренних поверхностей раздела (границ зерен). Таким образом, исследования в области границ зерен опосредовано становятся одним из приоритетных направлений в российской и зарубежной науке.

Исследование границ зерен (ГЗ) экспериментальными методами в настоящее время не дают полной картины как о строении данных элементов поликристаллического материала. Кроме того, такие методы как рентгеноструктурный анализ и высокоразрешающая электронная микроскопия очень дороги. В связи с этим исследование методами компьютерного моделирования приобретает важное значение. Хотя исследования границ ГЗ методом компьютерного моделирования ведутся с середины прошлого века, они не утратили актуальности и в настоящее время. Поскольку ГЗ являются весьма сложными и специфическим дефектами, для их моделирования необходимо создание специальных компьютерных программ.

Разработанный нами программный комплекс «Кристалл» предназначен для моделирования атомной структуры, поведения атомов и расчета энергии, свободного объема, а также ряда других параметров в границах зерен наклона в металлах и упорядоченных сплавах с двумя сортами атомов. Размеры расчетного блока, содержащего дефект, составляют 40x16x16 параметров кристаллической решетки. Основные возможности комплекса:

- генерирование ГЗ наклона может осуществляться с произвольным углом с осью разориентации [100], [110] и [111]. При этом каждое из сопрягающихся зерен может быть повернуто на угол не зависящий от угла второго кристалла (асимметричные ГЗ);
- исследование энергетических характеристик проводится методами вакансионной релаксации [1], молекулярной статики [2] и молекулярной динамики [3]. Вакансионная релаксация производится методом удаления «лишних атомов» вблизи границы зерна. Метод молекулярной статики позволяет выявить особенности строения границ, стабильные и метастабильные состояния при абсолютном нуле. Метод молекулярной динамики позволяет исследовать поведение границ при произвольной температуре вплоть до температуры плавления кристалла;
- использование метода молекулярной динамики позволяет моделировать бикристалл, содержащий границу, причем в температуру можно менять в процессе моделирования или задавать режим ее изменения заранее. Таким образом, с помощью данной программы можно проводить исследование, как структуры, так и энергетики границ в процессе нагрева, охлаждения, плавления, отжига и др.

Важную роль для исследования методом компьютерного моделирования является визуализация моделируемых процессов. В процессе работы программа "Кристалл" выдает ряд отчетов. Каждый из отчетов содержит в себе энергию границы зерна и его структуру.

Отчеты составляются для всех этапов последовательной релаксации границы: вакансионной, атомной методом молекулярной статики и атомной методом молекулярной динамики. Кроме того, программа создает отдельный отчет о величине свободного объема ГЗ. Особое внимание уделено структуре бикристалла с границей. Для того чтобы наиболее подробно проводить исследование структуры ГЗ, расчетная ячейка разделена вдоль оси разориентации на несколько частей. Каждая из частей может быть выведена на экран компьютера или сохранена в виде графического файла по отдельности вместе. Такой подход позволяет отслеживать процесс движения атомов в области границы. Таким образом, с помощью представленной программы можно не только отслеживать динамику изменения ГЗ и их энергию, но и исследовать взаимодействие границ с точечными дефектами кристалла.

Литература.

1. Старостенков М.Д., Демьянов Б.Ф., Векман А.В.. Малоугловые границы зерен в упорядоченном сплаве CuAu // Поверхность. – 2000. – №4. – С.54-58
2. Плишкин Ю.М. Методы машинного моделирования в теории дефектов кристаллов. // Дефекты в кристаллах и их моделирование на ЭВМ. – Л., 1980. – С.77-99.
3. И.П. Базаров, Э.В. Геворкян, П.Н. Николаев Неравновесная термодинамика и физическая кинетика. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 240 с.

ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ КОБАЛЬТА

Колмыков Р. П. – магистрант

Кемеровский государственный университет (г. Кемерово)

Ультрадисперсные порошки кобальта применяются в современной технике; перспективы их использования расширяются. Наноразмерные порошки кобальта обладают большой индукцией насыщения и являются перспективным материалом для создания магнитных жидкостей, компактных композиционных материалов. Суспензии наночастиц Со используют в качестве присадок к моторным маслам для восстановления изношенных деталей автомобильных и других двигателей непосредственно в процессе работы [1].

Их можно применять также в системах записи и хранения информации, для создания постоянных магнитов, в системах магнитного охлаждения, в качестве магнитных сенсоров, в медицине и биологии (для направленного переноса лекарств, для магниторезонансной томографии и т.п.) [2].

Известно, что большинство методов получения УД материалов, особенно физические методы, требуют наличия специального сложного оборудования, и в качестве исходных материалов используют уже готовые более крупные порошки нужного состава. При этом трудно контролировать химический состав конечного продукта; кроме того, в процессе получения происходит, как правило, загрязнение УДП материалами-охлаждителями [3].

Нанопорошки можно получить восстановлением соответствующих солей в водных растворах при помощи боргидридов и гипофосфатов, однако наночастицы металлов в этом случае неустойчивы в водной среде вследствие окисления и агрегации. Кроме того, при использовании названных восстановителей полученные металлы содержат значительное количество бора (фосфора), удалить которые из осадка практически невозможно. Кобальт может быть восстановлен из своих солей при помощи водного раствора гидразина. В этом случае полученный металл не содержит трудно устранимых примесей [4].

Вопросам синтеза наноразмерных частиц (НРЧ) кобальта при окислительно-восстановительных реакциях в водных и неводных средах посвящен ряд работ [3]. Однако свойства получаемого продукта, влияние условий получения наночастиц на их размеры, дисперсную структуру, состав и свойства до настоящего времени изучены определенно недостаточно.

В связи с расширением областей применения ультрадисперсных материалов возникает потребность не просто в переводе вещества в ультрадисперсное состояние, но и в создании наноматериалов с определенным комплексом свойств. Использование ультрадисперсных порошков (УДП) металлов и сплавов во многом ограничен физико-химическими характеристиками данных материалов, а именно: высокой пирофорностью, термовременной нестабильностью, широким разбросом величин частиц по размерам, значительным содержанием оксидов и примесей, необходимостью создания специального защитного покрытия или герметичной упаковки и т. д. В связи с этим актуальной становится разработка такой технологической цепочки, которая позволила бы, во-первых, свести к минимуму вышеперечисленные недостатки, а во-вторых, в ходе изготовления УДП регулировать структуру и свойства получаемых материалов.

Данная работа является одним из первых шагов на пути создания такой технологической цепочки. Преследуется цель создания наноразмерных порошков кобальта высокой дисперсности и чистоты с относительно низкой себестоимостью.

Для получения наноразмерных частиц использовалась методика восстановления гидразином солей кобальта в водном растворе.

Фазовый состав и дисперсную структуру образцов исследовали методами малоугловой и широкоугловой рентгенографии. Кривые интенсивности малоуглового рассеяния были получены на установке КРМ-1 (Cu K_α излучение, Со-фильтр), профили дифракционных пиков (111) кобальта – на дифрактометре ДРОН-3 также в медном излучении. Измерения

проводили путем подсчета импульсов в отдельных точках. По кривым малоуглового рассеяния рассчитывались массовые функции распределения неоднородностей по размерам. Результаты сопоставлялись с функциями распределения по размерам кристаллитов, рассчитанными по профилю дифракционного пика (111). Все расчеты выполнены в приближении сферической формы частиц. Для обработки данных широкоугольной и малоугловой рентгенографии использовалось программное обеспечение, разработанное авторами [5, 6].

Информация о рельефе поверхности и размере агломератов наночастиц кобальта получена при помощи растровой электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6390 SEM.

Дериватограммы с одновременной масс-спектрометрией выделяющихся газообразных продуктов снимались на комплексе NETZSCH STA 409 PC/PG. Величины удельной поверхности определялись на анализаторе «Сорбтометр – М» (производство Института Катализа СО РАН) по адсорбции азота при 77⁰ К.

Исследованы факторы, определяющие размер частиц Co: общая концентрация [Co²⁺], концентрация гидроксида натрия, концентрация сульфата гидразина, а так же температура.

Экспериментальные результаты представлены на соответствующих рисунках.

Рисунки 1 – 3 показывают, что средний размер частиц порошка Co растет с увеличением концентрации [Co²⁺] и [N₂H₄·H₂SO₄], становится меньше с увеличением концентрации [NaOH].

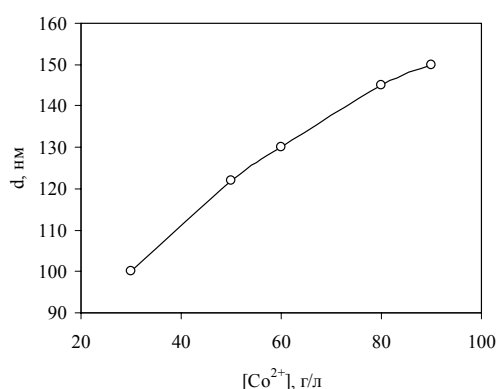


Рис. 1. Зависимость размера частиц порошка Co от [Co²⁺]
T = 368 К, t = 15 мин, [N₂H₄·H₂SO₄] = 200 г/л, [NaOH] = 400 г/л.

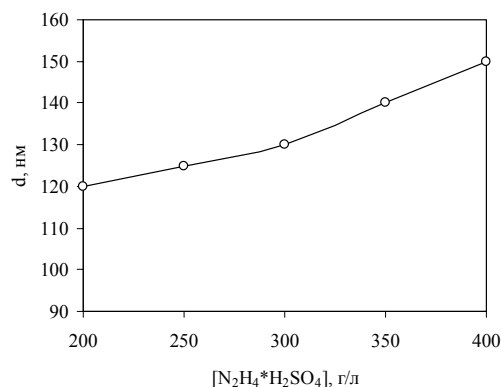


Рис. 2. Зависимость размера частиц порошка Co от [N₂H₄·H₂SO₄]
T = 368 К, t = 15 мин, [Co²⁺] = 30 г/л, [NaOH] = 400 г/л.

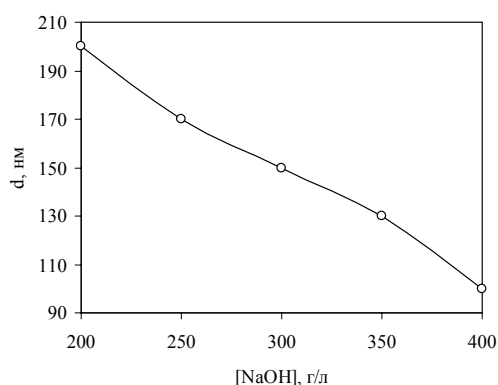


Рис. 3. Зависимость размера частиц порошка Co от [NaOH]
T = 368 К, t = 15 мин, [N₂H₄·H₂SO₄] = 200 г/л, [Co²⁺] = 30 г/л.

Данные, полученные при помощи электронной микроскопии, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРЛ) удовлетворительно согласуются. Значения удельных поверхностей, измеренных на сорбтометре, согласуются с расчетными значениями по МУРЛ.

Условия синтеза влияют не только на размер наночастиц, но и на вид и форму их агломератов (рис. 4).

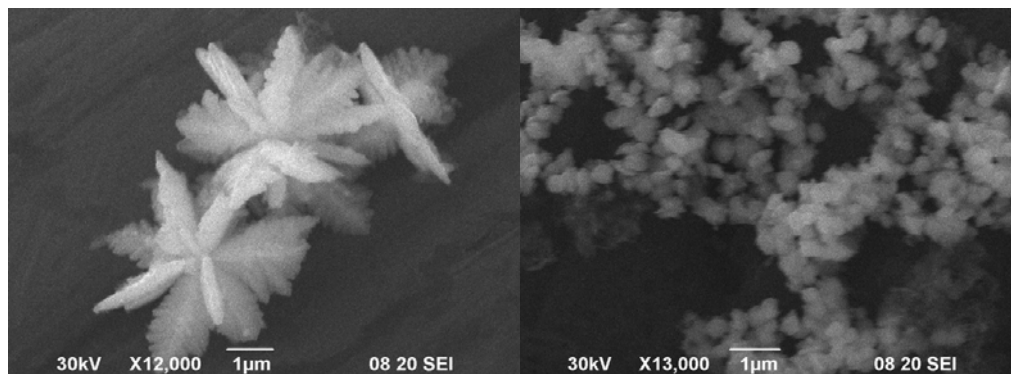


Рис. 4. Влияние условий получения на форму и организацию наноразмерных частиц кобальта

Таким образом, изучена технология получения наноразмерного порошка кобальта. Получен наноразмерный порошок кобальта со средним размером порядка 100 нм при помощи химического восстановления сульфатом гидразина из водного раствора, содержащего хлорид кобальта, гидроксид натрия. Синтез проводился при механическом перемешивании без каких-либо стабилизаторов, ПАВов или ингибиторов коагуляции. Чистота порошка достигает 99%. Исследованы основные факторы химического синтеза, влияющие на размер частиц порошка Co.

Литература

1. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // Успехи физ. наук. 1998. Т. 168. № 1. С. 53 – 83.
2. Губин С.П., Кокшаров Ю.Л. Получение, строение и свойства магнитных материалов на основе кобальтсодержащих наночастиц // Неорг. материалы. 2002. Т. 38. № 11. С. 1287 – 1304.
3. Помогайло А.Д., Розенберг А.Т., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
4. Chai Liyuan, Zhong Haiyan. Transactions of Nfsoc, 1996. V.6. No 2. P. 22.
5. Dodonov V.G. The improved method of particle size distribution analysis from the small-angle X-ray scattering data // Z. Kristallogr. Supplied issue. 1991. No 4. P. 102.
6. Додонов В.Г., Пугачев В.М. Использование ненулевых дифракционных рефлексов для анализа дисперсности продуктов твердофазных реакций // VI Международная конференция «Радиационные гетерогенные процессы». Тез. докл. – Россия. Кемерово, 1995. – Т. 2. – С. 153.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ СПЛАВА Ni_3Al МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Новикова И.А. – студентка, Дудник Е.А. – к.ф.-м.н., доцент
Рубцовский индустриальный институт филиал АлтГТУ (г. Рубцовск)

Исследования механизмов перестройки дефектной структуры кристалла на атомарном уровне и структурный анализ этих механизмов представляют большой интерес. Дефекты кристалла влияют практически на все основные физические структурно-чувствительные свойства, например диффузию. Основные характеристики дефектов в кристаллах – их геометрия и свойства. Само же присутствие дефектов, их тип, взаимное расположение, распределение в объеме и на поверхности, концентрация и т.п. в существующей степени определяют важнейшие физические и механические свойства кристаллов, и сплавов в частности. Более того, получить сплав с идеальной кристаллической структурой – задача чрезвычайно трудная, и тем труднее, чем больше объем металлического изделия или образца. В реальных случаях кристаллическая структура сплавов далеко не идеальна. И в этом смысле привычное понятие о дефектах как об отклонении от нормы весьма условно, хотя вполне правомерно и логично [1].

Данные исследования представляют интерес не только научный, но и практический. В современном мире высоких технологий все чаще становится вопрос создания новых материалов, а экспериментальный перебор всех сплавов с исследованием их свойств, процесс очень длительный и ресурсоемкий. Поэтому компьютерное моделирование имеет очень большое значение в данной области. Оно позволяет сократить затраты и детально разобраться в процессах протекающих в материалах, что позволит ускорить процесс создания новых материалов с заданными свойствами.

Постановка задачи

В качестве объекта исследования взят интерметаллид Ni_3Al , который обладает аномальными свойствами по сравнению с другими сплавами: жаростойкостью, пластичностью, прочностью. Размер кристалла $6,912 \times 10^3$, на границе накладываются периодические граничные условия. Атомы расположены в узлах ГЦК решетки, которая соответствует сверхструктуре $L1_2$. (рис.1).

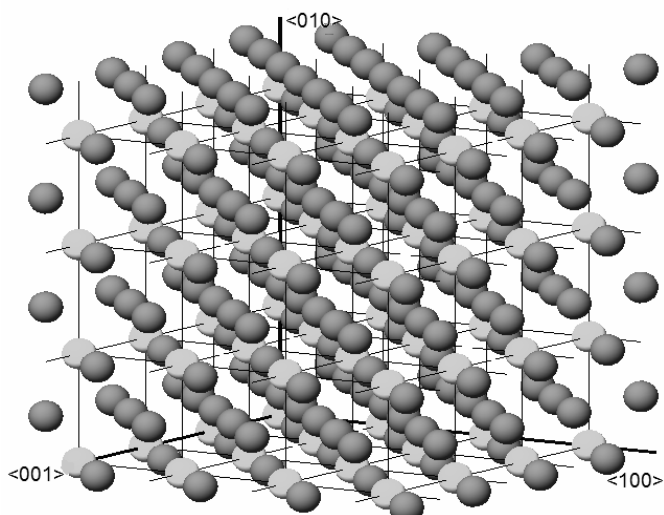


Рисунок 1. Исходная конфигурация сплава. (Темным цветом закрашены атомы Ni, светлым – Al)

В настоящей работе исследуются факторы разупорядочения в сплаве Ni_3Al при изменении температуры и концентрации вакансий. Рассчитываются энергетические характеристики (конфигурационная и свободная энергия, параметры ближнего и дальнего порядка для установления степени упорядоченности сплава.

Предполагается, что процесс разупорядочения в сплаве при нагревании происходит в результате диффузии атомов. В процессе диффузии атомы кристалла совершают дискретные скачки из одного узла решетки в другой. Простейшей системой, в которой может происходить диффузия, является сплав, обладающий ГЦК.

Взаимодействие между атомами задано с помощью многочастичного потенциала и учитывалось в пяти первых координационных сферах. Многочастичный потенциал

позволяет в аналитической форме определить свойства сплавов при термической обработке, с небольшим набором регулируемых параметров. Данный потенциал считается с учетом электронной плотности компонент. Функция, описывающая плотность распределения компонентов, определена через Слатер-Костер параметры:

$$E_B^i = - \left\{ \sum_j \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta}-1)} \right\}^{1/2}, \quad (1)$$

где r_{ij} - расстояние между i -м и j -м атомом; $r_0^{\alpha\beta}$ - равновесное расстояние до соседей первой координационной сферы; ξ - интегральные функции радиального расстояния между атомами; q - параметр, описывающий зависимость интегральных функций на относительном межатомном расстоянии. Функция, описывающая парное межатомное взаимодействие по потенциалу Борн-Майера:

$$E_R^i = \sum_j A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta}-1)}. \quad (2)$$

Общая энергия кристалла вычисляется по формуле:

$$E_c = \sum_j (E_R^j + E_B^j). \quad (3)$$

A , ξ , p , q , r_0 - параметры ТВ-потенциала.

Процесс термоактивации сплава моделируется с помощью модели диффузии по вакансионному механизму методом Монте-Карло [2]. В полностью упорядоченный кристалл случайным образом вводились 1, 2, 3 и 4 вакансии, при чем в случае 1, 2, 3 вакансии вводились сорта атома А (Ni), а в случае 4 – стехиометрический состав, т.е. 3 вакансии сорта А (Ni) и 1 вакансия сорта В (Al). Затем запускался вакансионный механизм диффузии.

Согласно выбранной модели вероятность перескока атома a_i в вакантный узел решетки экспоненциально зависит от температуры:

$$P_{ij} = A \cdot \exp\left(\frac{-(E_{\max} - \Delta E_v^{ij})}{kT}\right), \quad (4)$$

где k – постоянная Больцмана; ΔE_v – изменение энергии атомов в вакантном узле; E_{\max} – максимальное изменение энергии кристалла при переходе одного из i -го соседних атомов в 2-х координационных сферах в j -ый вакантный узел; A – нормировочный множитель.

При низких температурах согласно формуле (5) вероятность перескока атомов в вакантные узлы по разным подрешеткам сверхструктуры оказывается малой, т.е. динамическое перемещение атомов при таких температурах не нарушает порядка расположения атомов.

Для анализа упорядоченности сплава рассчитываются параметры ближнего и дальнего порядка. Параметр ближнего порядка по Каули вычисляется на i -координационной сфере:

$$\sigma_i^{AB} = 1 - \frac{P_i^{AB}}{C_B}, \quad (5)$$

где P_i^{AB} - вероятность того, что соседом атома сорта А, находящегося в центральном узле, является атом сорта В; C_B - концентрация компонент атомов сорта В.

Параметр дальнего порядка в приближении Горского Брэгга-Вильямса:

$$\eta = \frac{P_A^{(1)} - C_A}{1 - \nu}, \quad (6)$$

где $P_A^{(1)}$ – вероятность того, что атом сорта А находится в подрешетке А-компонента.

Свободная энергия через параметр ближнего порядка рассчитывается по формуле:

$$F = E_{\text{конф}} - TS, \quad (7)$$

где S – конфигурационная энтропия по Каули равновесного состояния сплава стехиометрического состава АВ определяется:

$$S = -Nk \sum_j \left[2C_A (C_A + C_B \sigma_j^{AB}) \ln(C_A + C_B \sigma_j^{AB}) + 2C_A C_B (1 - \sigma_j^{AB}) \ln(C_A C_B (1 - \sigma_j^{AB})) \right], \quad (8)$$

где C_A, C_B - концентрация атомов сорта А;В;

Свободная энергия через параметр дальнего порядка рассчитывается по формуле:

$$\psi = E_{\text{конф}} + \frac{NkT}{4} \left[\left(C_B + \frac{3}{4}\eta \right) \ln \left(C_B + \frac{3}{4}\eta \right) + \left(C_A - \frac{3}{4}\eta \right) \ln \left(C_A - \frac{3}{4}\eta \right) \right] + 3 \left(C_B - \frac{1}{4}\eta \right) \ln \left(C_B - \frac{1}{4}\eta \right) + 3 \left(C_A + \frac{1}{4}\eta \right) \ln \left(C_A + \frac{1}{4}\eta \right), \quad (9)$$

Результаты и обсуждения

Были проведены компьютерные эксперименты по исследованию процесса разупорядочения сплава Ni₃Al в зависимости от температуры и концентрации вакансий. Были получены следующие результаты: зависимости конфигурационной и свободной энергии от температуры и концентрации вакансий; зависимость параметра ближнего и дальнего порядка от температуры и концентрации вакансий. Получены конфигурации сплава равновесного состояния сплава Ni₃Al при различных температурах и концентрациях вакансий.

Компьютерный эксперимент показал, что вплоть до температуры 600К заметных диффузионных перескоков атомов в вакантные узлы не происходит. При более высоких температурах (1200 К) в процессе миграции атомов по вакансионному механизму происходит обмен атомов местами по подрешеткам Ni и Al, образуются точечные дефекты замещения.

С ростом температуры и с увеличением концентрации вакансий процесс разупорядочения становится более интенсивным. При вбрасывании в расчетный блок кристалла четырех вакансий понижение дальнего порядка происходит быстрее, чем в блоке, содержащим одну вакансию, что правильно отражает состояние сплава при изменении концентрации вакансий. Характер изменения параметра ближнего порядка по первой координационной сфере меняет с отрицательного на положительный при температуре, близкой к критической температуре T=1300 К. Изменение знака параметра ближнего порядка показывает, что упорядоченное состояние сплава трансформировалось в неупорядоченное.

Свободная энергия принимает экстремальное значение вблизи критической температуры. В результате анализов проведенных экспериментов в сплаве Ni₃Al критическая температура T=1300 К при расчете свободной энергии через параметр ближнего

порядка (7,8). При расчете свободной энергии (9) через параметр дальнего порядка критическая температура немного ниже $T=1100$ К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела./Ч. Киттель. – М.: Наука, 1978, – 792 с.
2. Моделирование фазовых переходов беспорядок-порядок и порядок-беспорядок/М.Д. Старостенков, Э.В. Козлов, О.В. Андрухова, Н.В. Ломских, Н.М. Гурова // ВЕСТНИК АлтГТУ им. И.И. Ползунова. – 2000. – С. 45-65.

Синтез и исследование новых антиоксидантов на основе азотсодержащих производных госсипола.

Останов Уктам Юлдашевич (аспирант), **Джалилов А.Т.**, **Бекназаров Х.С.**

Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

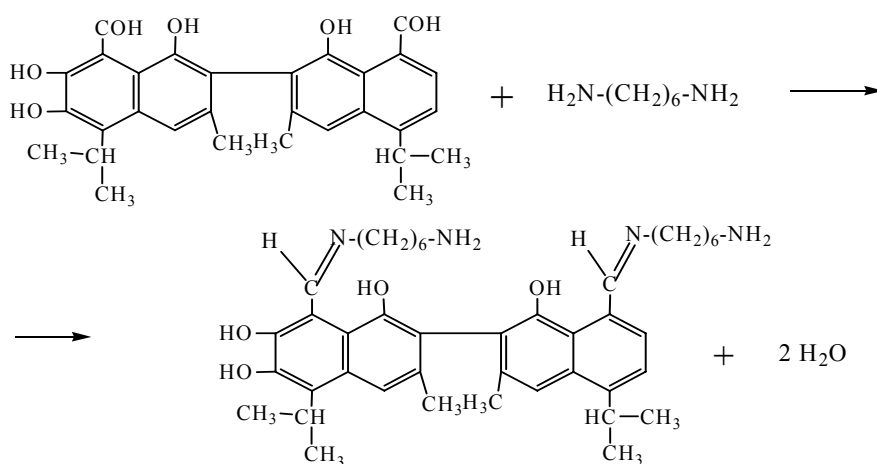
Ukt.ost83@mail.ru

Для замедления или предотвращения окисления углеводородов необходимо ввести в реакционную среду такие соединения (ингибиторы окисления), которые могли бы прерывать цепи окисления путем взаимодействия с образующимися радикалами R^\bullet или ROO^\bullet или с гидропероксидами (последние в результате разлагаются) [1].

В данной работе осуществлён синтез антиоксидантов из производных госсипола, являющегося местным сырьём для получения термостойких высокомолекулярных соединений и композиций. Приведены сравнительные графические результаты исследования термостабилизации исходного и стабилизированного низкомолекулярного полиэтилена (НМПЭ) производными госсипола. Для проведения исследования нами был выбран низкомолекулярный полиэтилен Шуртанский газо-химический комплекс (ШГХК), в котором отсутствовал стабилизатор.

Процесс поликонденсации госсипола с бензимидазолом, гексаметилендиамином, меламином, тиомочевинной и аддуктом мочевины осуществляли при температуре 50°C в среде спирта.

Изучено влияние различных технологических параметров на способ получения антиоксиданта: влияние соотношения реагирующих компонентов, температуры, природы растворителя. На основе исследований разработан оптимальный режим процесса получения продукта взаимодействия госсипола с указанными реагентами. Схему взаимодействия госсипола, на примере, с гексаметилендиамином можно представить следующим образом:



Строение этого соединения подтверждали ИК-спектральным анализом. В ИК-спектрах исходных реагентов и полученного соединения наблюдаются валентные колебания OH , валентные колебания связи (NH_2) , валентные колебания двойной связи (NC) , $_{\text{as}}(\text{CH})$ -асимметричные валентные колебания связи (CH) , $_{\text{s}}(\text{CH})$ -симметричные валентные колебания связи (CH) , деформационные комбинационные валентные колебания связи (OH) .

Кинетику термической и термоокислительной деструкции исходного и стабилизированных образцов изучали методом термогравиметрии на весах Мак-Бэна [2] при различных температурах. В качестве термостабилизаторов ПЭ были использованы продукты взаимодействия госсипола с аminosоединениями (АОТ-I, АОТ-II, АОТ-III).

На основе полученных результатов деструкционных процессов построена графическая зависимость потери массы от времени (рис.).

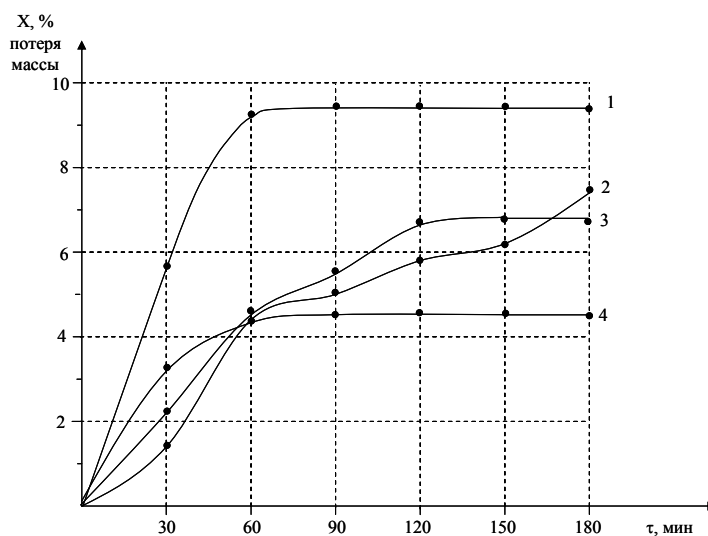


Рис. Зависимость потери массы от времени при термодинамической деструкции НМПЭ от природы добавляемого антиоксиданта:

1 – НМПЭ; 2 – АОТ-I ; 3 – АОТ-II; 4 – АОТ-III.

Все синтезированные антиоксиданты в 2 раза снижают скорость термодинамической деструкции. Поскольку антиоксидант в ходе окисления полимера обрывает кинетические цепи (взаимодействует с CROO^{\cdot} или разрушает гидроперекиси, уничтожая тем самым возможность разветвления цепей), внешнее проявление его воздействия на процесс заключается в удлинении периода протекания, реакция до автокаталитического разгона при этом антиоксидант расходуется. По окончании этого периода процесс окисления полимера развивается с автоускорением, практически с теми же скоростями, как и в отсутствие антиоксиданта.

Исследования окисления полиолефинов проводится главным образом в условиях их переработки, хотя окисления, например, полиэтилена идёт уже при комнатной температуре [1,2].

Повышение температуры приводит к повышению выхода летучих продуктов, причем возрастает главным образом содержание кислот и карбонильных соединений. Характерно, что основным летучим продуктом деструкции является вода.

Таким образом, на примере соединений АОТ-I, АОТ-II и АОТ-III впервые показано, что производные госсипола обладают термо- и светостабилизирующими свойствами и могут рассматриваться как новый тип добавок для ПЭ.

Литература

1. Шляпников Ю.А. Антиокислительная стабилизация полимеров. //Успехи химии, 1981, т. 50, №6, с 1105-1140.
2. Мадорский С Термическое разложение органических полимеров. М: Мир, 1967, 320 .

УЛУЧШЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ НЕФТЯНЫХ ТОПЛИВ С ПОМОЩЬЮ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК

Н.К. Кондрашева – д.т.н., С.В. Попова – магистрант, К.Е. Станкевич - аспирант
Уфимский государственный нефтяной технический университет

Использование депрессорных присадок является одним из наиболее эффективных способов улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив и расширения их ресурсов. В настоящее время широко изучено действие полимерных депрессорных присадок на низкотемпературные свойства топлив. Однако, технология получения этих присадок очень энергоемка, что, вероятно, и является отсутствием должного их ассортимента на топливном рынке страны и дороговизной.

В работе проведена сравнительная характеристика эффективности действия широко применяемых товарных депрессорных присадок типа полиметакрилат марки «Д» (ПМА «Д»), сополимер этилена с винилацетатом (ВЭС), АЗНИИ ЦИАТИМ-1, а также ДКО на низкотемпературные свойства нефтяных топлив в зависимости от их компонентного и фракционного составов. Цель исследований состоит в изучении самого механизма депрессорного действия, а также эффективности таких естественных депрессоров, как дистиллятный крекинг-остаток (ДКО), полученного в процессе термического крекинга дистиллятного сырья при переработке смеси сернистых западносибирских нефтей по отношению к обычной и утяжеленной дизельной фракции, а также смеси первой с легким газойлем каталитического крекинга. На основании проведенных исследований была разработана технология получения низкозастывающих судовых топлив.

Механизм действия депрессорных присадок в нефтях и нефтепродуктах

Существует непосредственная связь между эффективностью депрессорных присадок и агрегативной устойчивостью. Агрегативная устойчивость, в свою очередь, определяется тремя основными факторами:

-образованием на поверхности дисперсной фазы двойного электрического слоя, обуславливающего возникновение энергетического барьера, препятствующего сближению частиц на расстояния, где действуют интенсивные молекулярные силы притяжения;

-образованием на поверхности частиц достаточно мощного сольватного слоя из молекул дисперсионной среды. Эта сольватная оболочка препятствует слипанию частиц при соударении, как в результате своих упругих свойств, так и вследствие того, что на границе сольватного слоя и дисперсионной среды отсутствует заметное поверхностное натяжение; сольватная оболочка образуется за счет молекул ПАВ.

Электростатический фактор действия депрессорной присадки не является определяющим. Основным фактором в снижении межчастичных взаимодействий является сольватационный фактор. Электростатический фактор является дополнительным в механизме действия депрессорных присадок, усиливающим сольватационный фактор. Фактически электростатический фактор тождественен мицеллообразованию.

В результате лабораторных исследований и анализа имеющихся литературных данных, нами были установлены требования, предъявляемые к депрессорным присадкам для моторных топлив:

1. Для того чтобы понизить *температуру помутнения* t_n дизельной фракции необходимо, чтобы депрессор образовывал с *n*-алканами достаточно прочные ассоциативные комплексы с высокоупорядоченной структурой. Это возможно лишь при условии, когда температура начала кристаллизации депрессорной присадки близка к температуре помутнения дизельного топлива. Соблюдение этого условия позволит удерживать *n*-алканы топлива, как бы «на плаву», мешая их ассоциации и, понижая тем самым t_n . Если это условие соблюдается и с помощью депрессорной присадки удастся снизить t_n дизельной фракции, то снижение t_{ϕ} и t_3 является естественным следствием.

2. Для эффективного снижения t_f базовой основы топлива необходимо, чтобы температура начала кристаллизации депрессорной присадки была выше температуры ее помутнения t_n , и присадка могла бы явиться центром кристаллизации выпадающих кристаллов n-алканов, влияя на их форму.

3. Если первые два условия не соблюдены, то снижение t_f топлива возможно если температура кристаллизации депрессора ниже, чем температура помутнения дизельного топлива, т.е. он хорошо растворим.

Следовательно, механизм первых двух условий улучшения низкотемпературных свойств основан на хемосорбционном действии депрессорной присадки, в результате которого образуются прочные комплексы с молекулами кристаллизующегося парафина. Отличие состоит лишь в том, что в одном случае (при уменьшении t_n) образуется мицелла, которая оказывает электростатический барьер дальнейшей конгломерации частиц парафина, а в другом случае происходит изменения в кристаллической решетке кристаллизующегося парафина, приводящие к образованию структур с высокой степенью порядка, не способных к дальнейшему объединению в более крупные частицы. Установлено, что ассоциированные комплексы твердых углеводородов и депрессорных присадок способны образовывать только присадки с кислород-, азот- и серусодержащими функциональными группами.

Дистиллятный крекинг-остаток является высокоароматизированным соединением с большим содержанием кислорода, серы и азота. Содержание ароматических углеводородов в ДКО составляет 71,44% масс., небольшое содержание парафино-нафтеновых углеводородов (6,4...16,6% масс), моноциклических (2,04...7,2% масс.) и бициклических (5,59...11,3% масс.) ароматических углеводородов.

Сравнительная характеристика депрессорных присадок

Для исследований были выбраны:

-товарное летнее дизельное топливо (180-360°C), содержание ароматических углеводородов в котором составляет 31,6%, в т.ч. 10,4% легких, 21,2% средних; содержание парафино-нафтеновых углеводородов составляет 68,10%; содержание твердых парафинов 0,1%; содержание серы 0,61%;

-прямогонная дизельная фракция 230-400°C западносибирской нефти, содержание твердых парафиновых углеводородов в которой составляет порядка 4...5%;

-смесь летнего дизельного топлива и легкого газойля каталитического крекинга, взятых в балансовом соотношении;

-депрессор полиметакрилат марки «Д» (ПМА «Д») (30-40%-ный раствор в масле полимеров эфиров метакриловой кислоты и синтетических жирных спиртов);

-вакуумный газойль 350-500°C, содержание ароматических углеводородов в котором составляет 50%, в т.ч. средних 32%, легких 17%, тяжелых 3,6%; содержание парафино-нафтеновых углеводородов 44,2%; содержание серы 1,6%; содержание твердых парафинов 7,31%;

-депрессор сополимер этилена с винилацетатом (ВЭС) с концентрацией активных звеньев винилацетата от 18 до 40% и молярной массой порядка 2000;

-депрессор ВЭС с концентрацией активных звеньев винилацетата 30% и с различной молекулярной массой, характеризуемой показателем текучести расплава ПТР;

-депрессор АЗНИИ ЦИАТИМ-1 (продукт взаимодействия дисульфида алкилфенола с гидроксидом бария);

-депрессор ДКО.

Депрессоры вводили в дизельные фракции в концентрациях, в которых обычно проявляется их эффективность: 0,01 – 0,5% (масс.).

Проведенные исследования показали, что наиболее высокую эффективность по отношению к легким нефтяным фракциям (180-360°C) проявляет депрессор ПМА-Д, особенно в балансовой смеси ЛГКК и ДТ марки «Л» 1:1 ($\Delta T=40^\circ C$). При утяжелении

нефтяной фракции (повышении температуры конца кипения) эффективность присадки резко снижается, и максимальная депрессия составляет уже 10°C. Напротив, действие присадок ВЭС наиболее эффективно с утяжелением нефтяной фракции и увеличением в ее состав твердых парафиновых углеводородов. Действие присадок АЗНИИ ЦИАТИМ-1 и ДКО практически не меняется с утяжелением фракции. Следует лишь отметить, что вовлечение в состав дизельной фракции ЛГКК повлияло на концентрацию, при которой ДКО проявляет наибольшую эффективность: с 3% до 1%.

Основываясь на проведенных исследованиях, можно с максимальной долей уверенности предположить, что присадка ПМА «Д» понижает температуру помутнения дизельной фракции с температурами выкипания 180-360°C, образуя с парафиновыми углеводородами прочные комплексы (мицеллы). В случае использования утяжеленной дизельной фракции (230 – 400°C), а также вакуумного газойля, в которых высоко содержание твердых парафиновых углеводородов, наибольшей эффективностью обладает присадка ВЭС с концентрацией активного компонента 30-40% и молекулярной массой 2000. Данный депрессор образует прочные комплексы с твердыми парафинами, встраиваясь в их кристаллическую решетку, и понижая тем самым предельную температуру фильтруемости топлива. Присадки АЗНИИ ЦИАТИМ-1 и ДКО действуют как ПАВ, адсорбируясь на поверхности кристаллизующихся парафинов и образуя сольватную оболочку, препятствующую слипанию парафиновых кристалликов в более крупные конгломераты. Эти депрессоры не способны понижать температуру помутнения и существенно влиять на предельную температуру фильтруемости. Их эффективность значительно повышается при вовлечении в состав дисперсионной среды дополнительного количества ПАВ, снижающих поверхностную энергию системы.

Эффективность действия депрессоров по отношению к компаундированной дизельной фракции объясняется лучшей растворяющей способностью последней по отношению к выделяющимся из дисперсионной среды парафиновым углеводородам. При этом уменьшается расход присадки в 2-3 раза. Так, расход ДКО снижается с 3% до 1%. Это обстоятельство, безусловно, является существенным, т.к. ДКО оказывает загущающий эффект, проявляющийся в увеличении вязкости топливной фракции. Верхний предел вязкости лимитируется ввиду ухудшения процессов испарения и смесеобразования в дизеле, а также определяет для судовых топлив продолжительность сливно-наливных операций, условия перевозки, перекачки, гидравлические сопротивления при транспортировании топлива по трубопроводам, эффективность работы форсунок, скорость осаждения механических примесей при хранении и способность отстаиваться от воды.

Существенное преимущество ДКО в сравнении с другими известными присадками заключается не только в отсутствии специального технологического процесса их изготовления, но и в улучшении последними смазывающих свойств и стабильности топлив ввиду наличия в них большого количества конденсированной ароматики и гетероорганических соединений, что в ряде случаев не требует применения пакетов присадок.

Замена дорогостоящих депрессорных присадок типа ВЭС в составе судового топлива на естественные депрессоры, позволяет при одновременном достижении достаточно высоких показателей по низкотемпературным свойствам, упростить технологию изготовления этих видов топлив, достигнув, тем самым, высоких экономических показателей процесса.

НАНОМЕТРИЧЕСКИЕ ПОРОШКИ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО-КОБАЛЬТ

Попова А.Н. – ведущий инженер

ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет» (г. Кемерово)

Наноструктурные материалы в настоящее время признаны одним из основных видов перспективных материалов, с учётом проявляющихся в них размерных особенностей структуры, фазового состава и свойств.

Объекты исследования – нанометрические порошки взаимной системы переходных металлов (железо, кобальт) – вызывают в последнее время всё более пристальное внимание ввиду предполагаемой (в ряде случаев доказанной) технической перспективности создания из них или на их основе новых конкурентоспособных материалов.

Уникальные физические свойства наночастиц, возникающие за счёт поверхностных или квантово-размерных эффектов, являются объектом интенсивных исследований. Особое место в этом ряду занимают магнитные характеристики наночастиц. Наноразмерные порошки группы железа обладают большой индукцией насыщения и являются перспективным материалом для создания магнитных жидкостей, компактных магнитных композиционных материалов. Суспензии наночастиц этих металлов используются в качестве присадок к моторным маслам для восстановления изношенных деталей автомобильных и других двигателей непосредственно в процессе работы [1]. Их можно применять в системах записи и хранения информации, для создания постоянных магнитов, в системах магнитного охлаждения, в качестве магнитных сенсоров, в медицине и биологии (для направленного переноса лекарств, для магниторезонансной томографии и т.п.) [2].

Выполняемая работа спланирована как комплексное исследование физико-химии и вариантов практического применения наноразмерных переходных металлов – вопросы получения, спектр свойств, направления практического использования индивидуальных, смешанных (взаимных) нанометаллов. При такой постановке естественны взаимопользование и взаимное использование оборудования, методик и препаративных приёмов, а также экспериментальных результатов, полученных в отдельных направлениях исследования.

Целью работы является формирование физико-химических основ и на этой базе – разработка и изучение конкретных способов и режимов получения в жидких средах наноразмерных взаимных систем металлов (железо-кобальт) с заданными свойствами.

В силу весьма сложного характера зависимостей свойств наносистем от многих факторов (размеров, химического состава, состояния поверхности и др.) и, как правило, отсутствия теоретического аппарата описания таких зависимостей для реальных систем, большая часть работ в этой области имеет характер поисковых экспериментальных исследований по влиянию способов и условий получения наноразмерных систем (индивидуальных веществ, соединений, либо нанокомпозитов) на их потребительски – (практически) перспективные свойства. Как правило, при этом встаёт также задача стабилизации актуальных свойств полученных, практически перспективных наносистем. Решение этих задач позволяет приступить к следующему этапу в части разработки технологии получения наноматериалов с требуемыми свойствами в промышленных (укрупнённых) масштабах или в направлении создания из них элементов (узлов) или новых изделий.

В настоящее время известен ряд физических и химических методов получения наноразмерных частиц (НРЧ) металлов [3-5], в том числе взаимных (двухкомпонентных) систем железо-кобальт (Fe-Co): к физическим относят методы испарения-конденсации металлов, нанодиспергирование компактных материалов, к химическим – термораспад и ультразвуковое разложение металлосодержащих соединений, метод осаждения и восстановления газами. Однако эти методы многостадийны, трудоёмки, поэтому их внедрение в производство сдерживается технической сложностью, высокими энергозатратами и стоимостью, а получаемый продукт резко негетерогенен по составу и содержит значительные количества окислов и гидроокисей. Способы получения НРЧ при

одинаковом химическом составе во многом определяют их характеристические свойства (фазовый состав, дисперсность, пористость, форма и состояние поверхности).

В данной работе проводилось системное изучение способов и режимов получения двухкомпонентных систем железо-кобальт в окислительно-восстановительных реакциях в водных растворах. Эти способы препаративно и аппаратурно относительно несложны, имеют низкие энергозатраты, и относятся к числу немногих, позволяющих получать достаточно крупные партии продуктов (до сотен кг в месяц). Также изучались свойства наноразмерных порошков и скомпактированных образцов состава Fe-Co.

Метод восстановления из растворов, используемый в данной работе, имеет ряд преимуществ – высокая чистота и возможность управления размерами и формой образующихся частиц. В рамках поставленного многофакторного эксперимента, при варьировании температуры проведения синтеза, концентрации реагентов в растворе, pH среды, интенсивности перемешивания реакционной смеси были установлены оптимальные условия синтеза.

Результаты по фазовому составу и дисперсной структуре образцов (методы малоугловой и широкоугловой рентгенографии) показали, что типичным является тримодальное распределение НРЧ по размерам (области 10–20 нм, 50–60 нм и 120–170 нм). Процессы агломерирования НРЧ весьма выражены, но в значительной мере управляемы выбором режимов синтеза, а также механическими и полевыми (магнитное поле) воздействиями на образцы. Впервые получены однофазные НРЧ двухкомпонентной системы железо-кобальт. Вместе с тем установлено, что при изменении количественного соотношения исходных реагентов могут быть получены как двухфазные НРЧ, содержащие металл и феррит, так и однофазные НРЧ феррита.

Дериватографически, с одновременной масс-спектрометрией газообразных продуктов, определены состав примесей, характер и температуры термоиницируемых процессов. Термогравиметрический анализ показал, что наблюдается аномально слабая окисляемость НРЧ системы железо-кобальт (рис. 1).

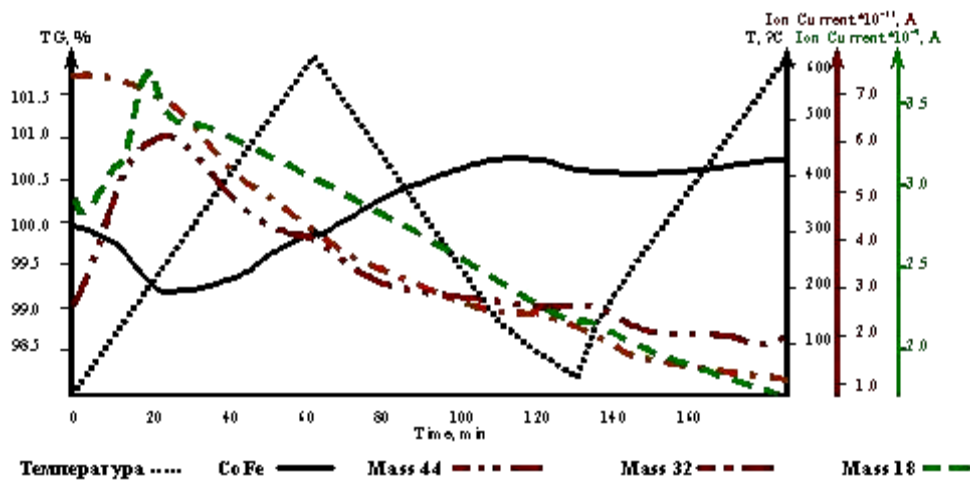


Рис. 1 Дериватограмма наноразмерной системы Fe-Co

Величины удельной поверхности, полученные методом БЭТ (при установленной незначительной пористости), удовлетворительно – как и следовало ожидать – согласуются с оценками геометрической поверхности.

Изображения, полученные на растровом электронном микроскопе, также позволили оценить размеры, форму и морфологические особенности НРЧ. Установлено, что условия синтеза влияют не только на размер наночастиц, но на вид и форму их агломератов (рис. 2).

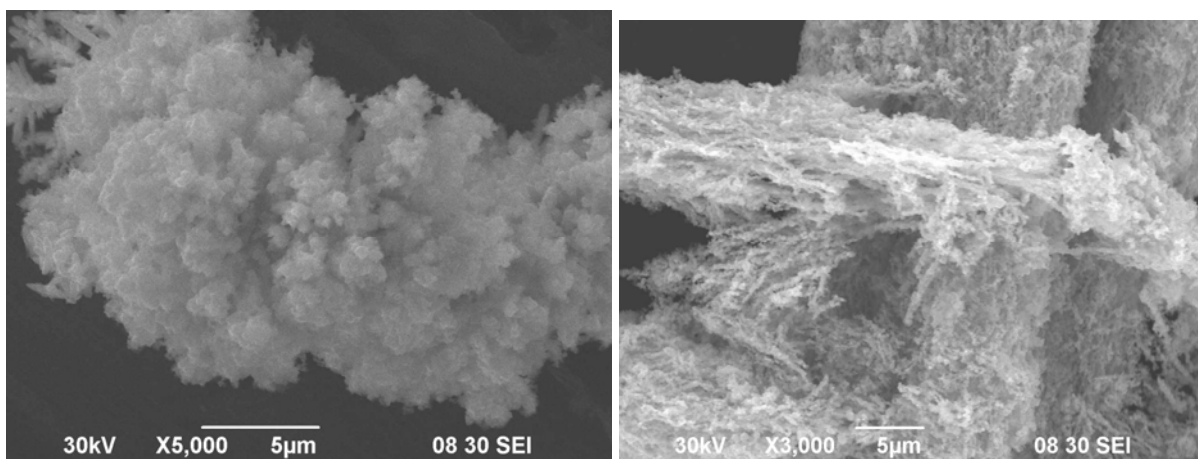


Рис. 2 Микрофотографии наноразмерной системы Fe-Co

Температурные зависимости электропроводности скомпактированных прессованием образцов НРЧ, магнитные характеристики и обнаруженная люминесценция НРЧ системы Co-Fe являются аномальными, в связи, с чем планируется тщательное изучение явлений.

7. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // Успехи физ. наук. 1998. Т. 168. № 1. С. 53 – 83.
8. Губин С.П., Кокшаров Ю.Л. Получение, строение и свойства магнитных материалов на основе кобальтсодержащих наночастиц // Неорг. материалы. 2002. Т. 38. № 11. С. 1287 – 1304.
9. Fine Particles – Synthesis, Characterization and Mechanisms of Growth / ed. by T. Sugimoto // Marcel Dekker, New York, 1996.
10. Помогайло А.Д., Розенберг А.Т., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
11. Chai Liyuan, Zhong Haiyan. Transactions of Nfsoc, 1996. V.6. No 2. P. 22.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АНТИФАЗНЫХ ГРАНИЦ НА МЕХАНИЗМЫ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ В МОДЕЛЬНОМ СПЛАВЕ CuAu СВЕРХСТРУКТУРЫ L1₀

Попова Л. А.

Рубцовский индустриальный институт филиал АлтГТУ

Упорядочивающиеся сплавы обладают строгим порядком расположения атомов. Изменение состояния атомного порядка существенно влияет на различные свойства сплавов. Одними из основных дефектов строения упорядочивающегося сплава являются антифазные границы, которые образуются на стыке упорядоченных доменов и характеризуются ориентацией плоскости залегания и вектором сдвига. Антифазные границы обладают геометрическими свойствами дислокаций [1].

В настоящей работе методом компьютерного моделирования исследовалось влияние антифазных границ с плоскостями залегания в направлениях <100>, <010> и <001>, а также их различных комбинаций на процесс разупорядочения в модельном сплаве CuAu сверхструктуры L1₀ при температурах от 0К до 800К. Ставилась задача исследования механизмов структурного перехода порядок-беспорядок при термоактивации трехмерного упорядоченного бинарного сплава АВ сверхструктуры L1₀.

Изучалась зависимость траектории движения вакансии от температуры и начальной конфигурации. Результат обобщался по плоскостям в трех основных направлениях.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

На модельном сплаве CuAu сверхструктуры L1₀ проводилось две серии экспериментов.

1. Задавалась начальная конфигурация, в которой атомы находятся в узлах трехмерной тетрагональной ГЦК решетки в полном соответствии с их распределением в сверхструктуре L1₀.
2. Сплав комбинировался из упорядоченных антифазных доменов. Расчетный блок состоял из двух, четырех и восьми доменов, на стыках которых образовывались антифазные границы.

В каждом эксперименте расчетный блок содержал (36×36×36) элементарных ячеек или примерно $1,87 \times 10^5$ атомов, на его границы накладывались периодические условия. Компьютерный эксперимент выполнялся в модели жестких сфер с дискретным распределением энергии взаимодействия атомов в пределах трех первых координационных сферах. Параметр решетки задавался с учетом линейного расширения в зависимости от температуры в соответствии с экспериментальными данными [2].

Взаимодействия между атомами в кристаллах задавались наборами парных потенциальных функций Морзе:

$$\varphi(r) = D \beta e^{-\alpha r} (\beta e^{-\alpha r} - 2), \quad (1)$$

где r – расстояние между атомами, α, β, D – экспериментальные параметры, апробированные при расчете структур и энергетических свойств плоских дефектов [3].

Полная энергия расчетного блока кристалла считалась как сумма энергий всех атомов и нормировалась на один атом. Конфигурационная энергия атома вычислялась по формуле

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^{M_i} \varphi(r_{ij}), \quad (2)$$

где i – номер координационной сферы, M_i – количество соседних атомов на i -той сфере, r_{ij} – расстояние до i, j -го атома от исходного.

В кристалл вводилась одна вакансия, что соответствует концентрации $5,36 \cdot 10^{-6}$, затем производился нагрев модельного сплава до заданной температуры, которая была одинаковой и постоянной во всем расчетном блоке. Вакансия рассматривалась как атом сорта 0, и изучалась траектория ее движения.

Использовалась модель диффузии атомов по вакансионному механизму методом Монте-

Карло. Рассчитывалась вероятность перескока атома, которая зависит от температурного, энергетического факторов, а так же от взаимного расположения атомов. Состояние сплава изменялось только в дискретные моменты времени, в качестве элементарного события рассматривался перескок атома на место вакансии. Процесс продолжался до выхода системы на равновесное состояние (в среднем в течение условного периода времени, соответствующего $5 \cdot 10^6$ итерациям).

Вероятность Q того, что один из атомов вблизи вакантного узла займет место вакансии, рассчитывается из энергетической выгоды конфигурационной энергии атомов в исходном и конечном состояниях:

$$Q = A \cdot \exp(-\Delta E / (k_b \cdot T)), \quad (3)$$

где $\Delta E = E_{max} - (E_n - E_k)$, E_{max} – энергия, выбранная как максимальная из разность энергий исходного и конечного состояния возможных перескоков атома на место вакансии ($E_n - E_k$), k_b – постоянная Больцмана, A – константа нормировки.

Для определения траектории движения вакансии снимались показания при совершении 10^6 итераций.

РЕЗУЛЬТАТЫ НА ОБСУЖДЕНИЕ

Антифазные границы делятся на консервативные (или сдвиговые) и неконсервативные (или термические) [4]. В сплаве состава АВ сверхструктуры $L1_0$ в направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 010 \rangle$ могут существовать только сдвиговые антифазные границы, концентрация атомов на которых не изменяется, а в направлении $\langle 001 \rangle$ – только термические антифазные границы, которые изменяют концентрацию атомов в плоскостях залегания границ.

Для каждого типа границ и их комбинаций определялись температурные диапазоны, при которых:

1. антифазные границы создают высокий потенциальный барьер, препятствующий прохождению вакансии (атома сорта 0) через нее,
2. начинается процесс фазового перехода порядок-беспорядок,
3. происходит "размытие" антифазных границ.

Кроме этого, отдельно по каждому направлению рассчитывалась относительная частота попадания вакансии в каждую плоскость и максимальное число перемещений вакансии внутри произвольной плоскости.

Было определено, что в кристалле, не содержащем антифазные границы, при низких температурах скачкам атомов по вакансионному механизму, как в биатомных, так и в моноатомных плоскостях, соответствуют миграции атомов по подрешетке Cu. Наблюдалась очень незначительная вероятность скачков атомов Au, которая составила $2,4 \cdot 10^{-5}$, образующийся при таком скачке единичный точечный дефект исчезал при выполнении следующей итерации. При повышении температуры возрастала частота попадания вакансии в плоскости Au. Так, интенсивность скачков при температуре 200К в моноатомных плоскостях оказалась в два раза выше, чем в биатомных, а максимальное перемещение атомов внутри плоскостей Cu примерно в 4,5 раза больше, чем в биатомных плоскостях. При температуре 800К это различие уменьшилось и составило 2,5 раза, возрасла вероятность попадания вакансии в узлы, соответствующие атомам Au, до 10%, в то время как вероятность скачков атомов Au на место вакансии при 800К возрасла постепенно в процессе разупорядочения и составила на начальных этапах фазового перехода порядок-беспорядок около 0,2, при достижении равновесного состояния – 0,42.

Антифазные границы изменяют общее состояние сплава и оказывают влияние на процессы разупорядочения. При проведении экспериментов установлено, что при низкой температуре система стремится к минимуму конфигурационной энергии. При температуре 800К происходит "размытие" АФГ.

Образование сдвиговых антифазных границ способствует тому, что в каждом направлении все плоскости имеют однотипные начальные конфигурации. Плоскости, которые в идеальном кристалле были моноатомными, представляют собой сочетания двух

доменов, состоящих только из атомов Cu или только из атомов Au. Значит, концентрация атомов Cu во всех плоскостях направления $\langle 001 \rangle$ составляет 0,5, поэтому попадание вакансии в произвольную плоскость равновероятно, что подтверждено экспериментально. Несмотря на структурные перестройки и изменение концентрации Cu (в 2 раза), максимальное перемещение атомов внутри этих плоскостей уменьшилось незначительно (на 10%). Этот факт показывает, что антифазные границы в направлении $\langle 100 \rangle$ (или в направлении $\langle 010 \rangle$) создают дополнительный потенциальный барьер. Было определено, что при температуре ниже 50К данные границы непреодолимы, атомы совершали миграции только в одном домене, не переходя через антифазные границы. При температуре от 50К до 240К точечные дефекты замещения не образовывались. Вакансия перемещалась по всему модельному сплаву, но на антифазные границы попадала примерно в 10 раз реже, чем на плоскости внутри домена, наблюдалось увеличение частоты нахождения вакансии вблизи плоскостей залегания АФГ. Замечено появление одиночных точечных дефектов замещения (ТДЗ) при температуре выше 240К, в то время как без АФГ они начинали образовываться при температуре выше 300К.

После введения взаимно перпендикулярных сдвиговых антифазных границ (в направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 010 \rangle$) процессы разупорядочения происходили интенсивнее, одиночные ТДЗ начинали образовываться при более низкой температуре (около 110К) непосредственно на пересечении границ. Это происходило в результате уменьшения конфигурационной энергии системы. При температуре 200К резко возросла, по сравнению с идеальным кристаллом, вероятность миграции атомов Au на место вакансии (в 500 раз) и составила $5,86 \cdot 10^{-3}$. При температуре 800К это отличие стало уже не столь заметным.

Термические антифазные границы в направлении $\langle 001 \rangle$ еще более ускорили процессы разупорядочения модельного сплава. Эти границы имеют иные механизмы фазового перехода. Они представляют две конфигурации: Cu-Cu и Au-Au, которые исследовались отдельно.

При температуре ниже 50К введенная вакансия стремилась к границе Cu-Cu, после чего в диффузии участвовали только атомы этой границы, поэтому нарушение порядка не наблюдалось. При температуре от 50К до 75 в диффузии участвовали преимущественно атомы границы, но наблюдалось незначительное нарушение порядка за счет попадания вакансии в приграничные области (на расстоянии трех координационных сфер). При температуре выше 75К потенциальный барьер, созданный границей Cu-Cu, был преодолен, диффузия стала происходить и в других плоскостях, не нарушая их порядок. Вакансия чаще находилась на границе Cu-Cu.

Граница Au-Au оказывала более высокий потенциальный барьер. Был определен температурный порог (160К), после которого начали образовываться одиночные ТДЗ. В это время концентрация ТДЗ на границе Cu-Cu достигла 25%.

При сочетании границ $\langle 100 \rangle$ и $\langle 010 \rangle$ с $\langle 001 \rangle$ в направлении $\langle 001 \rangle$ образовывались односторонние конфигурации, в которых располагались сочетания как Cu-Cu, так и Au-Au. Разупорядочение начиналось на границе Cu-Cu, использовался описанный выше механизм фазового перехода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Старостенков М.Д., Дудник Е.А., Дудник В.Г. Исследование микроструктуры антифазных границ в двумерном упорядоченном сплаве типа Ni_3Al Известия РАН. Серия физическая. т.68, №5, 2004, с.639-641.
2. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. – М: Наука, 1976, т. III – с.80-115.
3. Царегородцев А.И., Горлов Н.В., Демьянов Б.Ф., Старостенков М.Д. Атомная структура АФГ и ее влияние на состояние решетки вблизи дислокации в упорядоченных сплавах со сверхструктурой $L1_2$ //Физика металлов и металловедения, 1984, т.58, вып.2, с.336-343.

4. Матвеева Н.М., Козлов Э.В. Упорядоченные фазы в металлических системах. М.: Наука, 1989. 248 с.

СОЗДАНИЕ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК К РЕЗИНОВЫМ СМЕСЯМ
Попова Л.В. – аспирант, Карманова О.В. – к.т.н., доцент, Осошкик И.А. - к.т.н., доцент,
Тарасевич Т.В. – ст.н.сотр.

Воронежская государственная технологическая академия, ООО “Совтех” (г. Воронеж)

В связи со стабилизацией ассортимента каучуков и основных ингредиентов резиновых смесей для создания резин с новыми свойствами весьма перспективным является использование в резиновых смесях новых химических добавок полифункционального действия. Правильный подбор и введение таких добавок в резиновую смесь может облегчать ее переработку, изменять клейкость, когезионную прочность, параметры вулканизации и многие другие характеристики. В зависимости от химического строения и количества полифункциональных добавок существенно изменяются и свойства резин, полученных из таких композиций (эластичность, морозостойкость и теплостойкость, прочность, динамические и усталостные характеристики, твердость и сопротивление истиранию и т.д.). В связи с этим в настоящее время в резиновых смесях применяются или испытываются самые разнообразные продукты природного и синтетического происхождения [1].

На современном этапе развития рыночных отношений в России, как и во всем мире, наблюдается резкое повышение цен на нефтехимическое сырьё, и как следствие, сокращение его применения. Поэтому по оценкам отечественных и зарубежных экономистов, в настоящее время в качестве заменителя нефтяных компонентов наиболее целесообразным является применение продуктов природного происхождения, как наиболее дешёвых и экологически безопасных.

Наибольший интерес представляют многотоннажные, побочные продукты производства растительных масел, выпускаемые практически на всех предприятиях масложирового комплекса России. В этой связи исследование, разработка и последующее внедрение новых многоцелевых добавок, а именно, доступных продуктов переработки масел и жиров в качестве ингредиентов резиновой смеси с целью удовлетворения возрастающей потребности

Ввиду выше сказанного, целью нашей работы является разработка и применение технологических добавок для резин на основе сопутствующих продуктов производств рафинированного подсолнечного масла, в условиях имеющегося доступного сырья с удобной выпускной формой и простых в изготовлении.

ООО “Совтех” совместно с Воронежской государственной технологической академией разработан способ получения технологических добавок – органо-минеральных комплексов (ОМК). Омк изготавливают на основе отработанных адсорбентов производств растительных масел.

Полученные технологические добавки Омк были опробованы в стандартных и серийных рецептурах шин и РТИ (формовых изделий, клиновых ремней, конвейерных лент). При введении данных добавок отмечено улучшение диспергирования компонентов, повышение сопротивления раздиру, условной прочности при растяжении, твёрдости, динамической выносливости, снижение набухания резин в агрессивных средах. В присутствии Омк проявляется тенденция к снижению времени начала вулканизации и оптимального времени вулканизации резиновых смесей. Результаты испытаний резиновых смесей показали, что опытные образцы и их вулканизаты по своим свойствам не уступают аналогам. Применение добавок Омк позволяет снизить себестоимость изделий за счёт экономии электроэнергии, затрачиваемой при смешении резиновых смесей, и сокращения времени их вулканизации. Кроме того, использование Омк позволяет уменьшить содержание компонентов нефтяного происхождения и частично заменить дорогостоящее сырьё. Улучшение динамических свойств вулканизатов приводит к увеличению срока эксплуатации изделия.

Таким образом, можно предварительно заключить, что технологические добавки серии Омк в резиновых смесях и вулканизатах могут выполнять функции полифункциональной технологической добавки, а именно: диспергатора ингредиентов,

мягчителя; по свойствам сравнимы с технологическими добавками зарубежного и отечественного производства. Добавки изготавливаются из возобновляемого в больших количествах, недорогого, нетоксичного сырья – побочного продукта пищевого производства, что решает ряд проблем экологического характера. Кроме того, применение полученных добавок является экономически целесообразным за счёт снижения себестоимости готового РТИ.

Цитированная литература

1. Донцов А.А., Литвинова Т.В. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий.- М.: Химия, 1986.- 216 с.

БРОМИРОВАНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ШГХК

Кодирова Н.Дж, Бекназаров Х.С.

Ташкентский химико-технологический институт

E-mail: Nigora84@list.ru

Отличия реакций в цепях полиолефинов от аналогичных реакций в цепях других полимеров связаны, прежде всего, с химической инертностью полиолефинов и существованием в их структуре кристаллических и аморфных областей. Проведение реакций в растворах, когда кристалличность не имеет значения, затруднено, так как продукты реакции часто нерастворимы в растворителях исходных полимеров. На ход реакций в твердом полимере большое влияние оказывает скорость диффузии низкомолекулярного реагента, определяемая степенью кристалличности полимера. По мере уменьшения кристалличности в результате протекания реакции проницаемость полимера возрастает диффузия низкомолекулярного вещества. Не растворяющей полимер, подчиняется закону Фика[1].

В работе использовался НМПЭ, ШГХК (Шуртанский газо-химический комплекс). Синтезирован нами бромированный низкомолекулярный полиэтилен для повышения свойств полиэтилена. Бром реагирует с полиэтиленом большой активностью. Предполагается, что бром присоединяется к макрорадикалам с большей скоростью, чем хлор. Соотношение необходимых для одинакового изменения свойств полиэтилена количества брома и хлора близко соотношению их атомных весов. Полиэтилен при содержании до 55% брома – каучуко-образный материал, при содержании 70,5% брома - жесткий, при содержании 86% брома - твердый и хрупкий [2].

Изучены кинетические кривые поглощения брома в ходе бромирования образцов ПЭНП. Все кривые аналогичны по форме сравнительно медленный в начальной стадии процесс через некоторое время ускоряется.

В присутствии двойных связей скорость бромирования быстро растет со временем, причем переход от медленной стадии к быстрой не всегда четко регистрируется. Поэтому бромирование часто носит условный характер и он невелик. В присутствии брома возрастает свойства полиэтилена в сотни и тысячи раз; устойчивость к горению, он более теплостоек и стоек к действию масел, чем хлоропреновый каучук; по стойкости к старению при 150°C лучше эпихлоргидринового; хлоропренового, бутадиенитрильного каучуков и ХСПЭ.

Таким образом, результаты исследования бромирования НМПЭ свидетельствуют о повышении его стойкости к термоокислительной деструкции с поведением брома.

Список литературы:

1. Сирота А.Г., Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л.: Химия, 1984, с 150.
2. А.П. Григорьев О.Я. Федотова Лабораторный практикум по технологии пластических масс. Изд. «Высшая школа» Москва. 1986.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ СПЛАВА СОСТАВА АВ ВБЛИЗИ АНТИФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ

Попова Л. А., Рыбачек А. В.

Рубцовский индустриальный институт Алтайского государственного университета
им.И.И.Ползунова

В металлах и сплавах всегда присутствуют разного рода нарушения правильного расположения атомов – дефекты кристаллической решетки, которые могут образовываться под воздействием внешних сил или при нагревании в результате теплового возмущения. Многие важные свойства твердых тел обуславливаются дефектами в такой же степени, как и природой первичного кристалла, который может служить только как носитель, растворитель или матрица для дефектов [1]. Проводимость некоторых проводников может целиком зависеть от ничтожных количеств инородных примесей. Процессы диффузии в твердых телах могут быть значительно ускорены при наличии дефектов. Механические и пластические свойства твердых тел обычно обуславливаются дефектами.

В настоящей работе методом компьютерного моделирования в диапазоне температур от 200К до 800К с интервалом 200К исследовалось влияние антифазных границ с плоскостями залегания в направлениях $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$ на процесс разупорядочения в модельном сплаве CuAu сверхструктуры $L1_0$. Ставилась задача исследования механизмов структурного перехода порядок-беспорядок, определение в зависимости от температуры и времени счета изменения параметров ближнего и дальнего порядка. Проведена визуализация изменения доменной структуры при термоактивации сплава.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Для описания сил межатомного взаимодействия используется парная потенциальная функция Морзе [2]:

$$\varphi(r) = D \cdot \beta \cdot e^{-\alpha r} (\beta \cdot e^{-\alpha r} - 2) \quad (1)$$

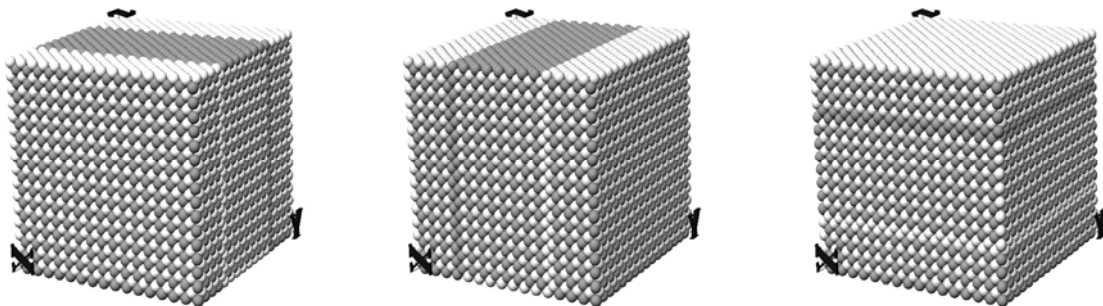
где r – расстояние между парой атомов, D, α, β – параметры потенциала.

Конфигурационная энергия кристалла рассчитывается по следующей формуле:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \varphi(r_i - r_j) \quad (2)$$

где $r_i - r_j$ – расстояние между атомами i и j , N – количество атомов в кристалле, M – количество ближайших соседей.

Антифазная граница – это структурное образование, формируемое посредством упорядоченного распределения точечных дефектов замещения [4]. На рисунке 1 изображен вид кристалла с антифазными границами.



а) АФГ в направлении $\langle 100 \rangle$ б) АФГ в направлении $\langle 010 \rangle$ в) АФГ в направлении $\langle 100 \rangle$

Рис.1. Кристалл со сдвиговыми (а, б) и термическими (в) антифазными границами

Энергия образования антифазной границы считается по формуле:

$$E^* = \frac{E_{\text{АФГ}} - E_i}{S} \quad (3)$$

где E_i – конфигурационная энергия идеального кристалла, $E_{АФГ}$ – конфигурационная энергия кристалла с АФГ, S – площадь АФГ.

Для начала разупорядочения в кристалл случайным образом вводится вакансия, задается температура и количество итераций. На границы расчетного блока накладываются периодические граничные условия. Моделирование процесса разупорядочения методом Монте-Карло заключается в случайном выборе атома из ближайшего окружения вакантного узла, который займет место вакансии. Переход вакансии в соседний узел соответствует одной итерации. Вероятность перескока атома на место вакансии считается по формуле:

$$p_i = A^{-1} e^{-\frac{E_{\max} - (E_n^i - E_k^i)}{kT}} \quad (4)$$

где E_n^i – энергия атома в начальном положении, E_k^i – энергия того же атома после перескока на место вакансии, $E_{\max} = \max_i (E_n^i - E_k^i)$, k – постоянная Больцмана, T – температура, A – нормирующий множитель.

Для характеристики взаимного расположения атомов в кристалле используются параметры ближнего и дальнего порядка. Ближний порядок на i -й координационной сфере характеризуется параметром ближнего порядка:

$$\alpha_i^{AB} = 1 - \frac{P_i^{AB}}{C_B} \quad (5)$$

где P_i^{AB} – вероятность того, что соседом атома сорта А, находящегося в центральном узле, является атом сорта В, C_B – концентрация атомов сорта В. Для расчета параметра дальнего порядка используется формула:

$$\eta = \frac{N_\alpha^A}{N_\alpha} - \frac{N_\beta^A}{N_\beta} \quad (6)$$

где N_α, N_β – количество узлов α и β , N_α^A, N_β^A – количество атомов сорта А и В в узлах α и β соответственно. Если $\eta = \pm 1$, то имеет место полное упорядочение: в каждой из подрешеток все места заняты атомами только одного типа. Если $\eta = 0$, то каждая из подрешеток содержит одинаковое количество атомов А и В и дальний порядок отсутствует.

РЕЗУЛЬТАТЫ НА ОБСУЖДЕНИЕ

Антифазные границы делятся на консервативные (или сдвиговые) и неконсервативные (или термические). Консервативные антифазные границы изменяют элементы симметрии кристаллической решетки, неконсервативные, кроме симметрии, изменяют концентрацию атомов в плоскости залегания границы [5]. Для сверхструктуры $L1_0$ характерно, что в направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 010 \rangle$ могут существовать только сдвиговые антифазные границы, а в направлении $\langle 001 \rangle$ – только термические антифазные границы.

По формуле (3) рассчитана энергия образования антифазных границ: $E_{\langle 100 \rangle}^* = E_{\langle 010 \rangle}^* = 0,0071 \text{ эВ}$, $E_{\langle 001 \rangle}^* = 0,0375 \text{ эВ}$.

Из перечисленных видов антифазных границ наибольшую энергию образования имеют термические границы в направлении $\langle 001 \rangle$, т.е. образование таких границ энергетически невыгодно и, следовательно, вероятность их образования меньше. Сдвиговые границы в направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 010 \rangle$ имеют меньшую энергию, поэтому будут чаще образовываться.

На рисунке 2 представлены графики изменения энергии и параметра дальнего порядка от температуры при разных типах антифазных границ.

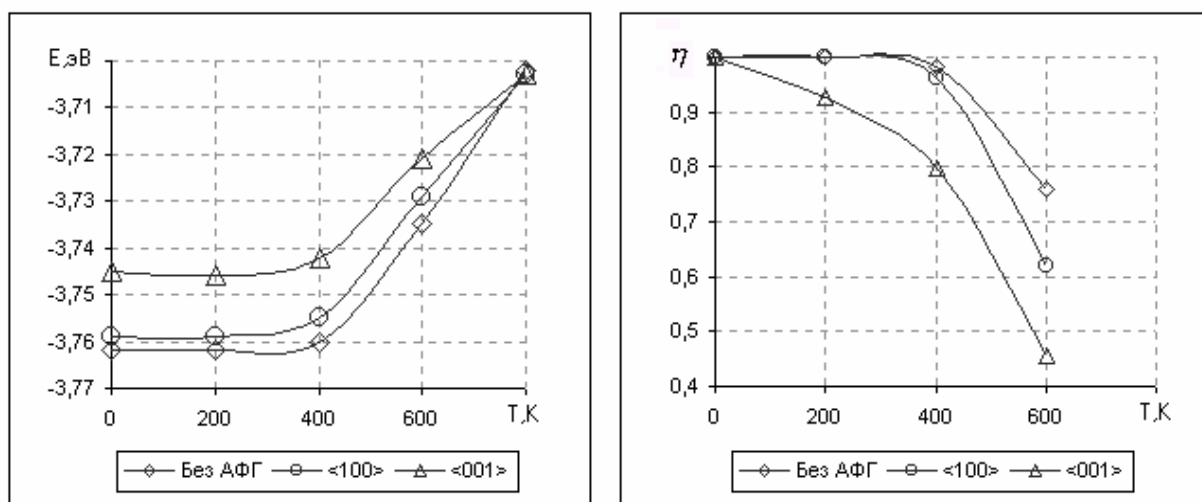


Рис.2. Графики зависимости энергии и параметра дальнего порядка от температуры

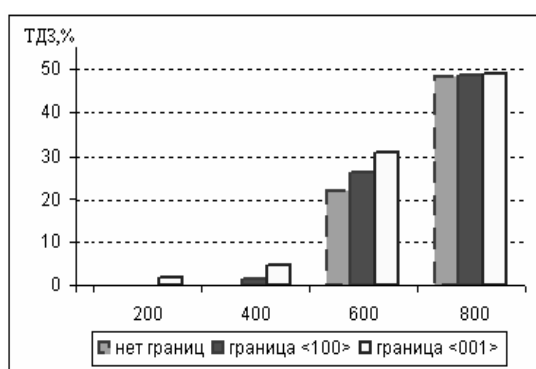


Рис.3. Зависимость количества ТДЗ от температуры и типа АФГ

Как видно из графиков (рис.1 и 2), при наличии в кристалле антифазных границ разупорядочение происходит интенсивнее по сравнению с идеальным кристаллом. При наличии сдвиговых антифазных границ в направлении $\langle 100 \rangle$ или $\langle 010 \rangle$ разупорядочение начинается вблизи границ, т.к. там нарушен ближний порядок. При наличии термической границы в направлении $\langle 001 \rangle$ разупорядочение происходит уже при 200К и начинается вблизи границы Cu-Cu. Это связано с тем, что конфигурационная энергия на этой границе меньше энергии на границе Au-Au. При температуре 400К точечные дефекты замещения сосредоточены уже вблизи обеих границ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. Учебное руководство. М.: Наука, 1978. – 792с.
2. Дмитриев С.В., Старостенков М.Д., Жданов А.Н. Основы кристаллометрического анализа дефектов в металлах и сплавах: Учебное пособие для ВУЗов/Алт.гос.техн.ун-т им. И.И.Ползунова. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 1995. – 256с.
3. Орлов А.Н. Введение в теорию дефектов в кристаллах: Учебное пособие для вузов по спец. «Физика металлов». – М.: Высш.шк., 1983. – 144с.
4. Старостенков М.Д., Дудник Е.А. Классификация точечных дефектов и их комплексов в случае двумерной гексагональной кристаллической решетки. Часть I. /Алтайский государственный технический университет им. И.И.Ползунова. – Барнаул, 2002. – 40с.
5. Матвеева Н.М., Козлов Э.В. Упорядоченные фазы в металлических системах. – М.: Наука, 1989. – 248 с.

НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ВАКУУМ-СУБЛИМАЦИОННОГО СУШИЛЬНОГО ОБОРУДОВАНИЯ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ТЕРМОЛАБИЛЬНОЙ БИМЕДИЦИНСКОЙ И ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ

Воробьев Д.В. – аспирант, Антипов С.Т. – д.т.н., профессор, Пойманов В.В. – к.т.н., доцент
Воронежская государственная технологическая академия (г. Воронеж)

Разработка нового поколения биотехнологий и оборудования, отвечающего требованиям GMP как международному стандарту качества, а также создание на их основе биомедицинских и пищевых продуктов с заданными свойствами является одной из актуальных задач современной микробиологической, фармацевтической и пищевой промышленности.

Важным аспектом является комплексный подход к созданию конкурентоспособных технологий обезвоживания термолабильных продуктов путем перехода на непрерывный способ сушки с эффективным комбинированным энергоподводом, что обеспечит интенсификацию процесса, снижение энергозатрат и себестоимости продукции при высоком уровне ее качества.

Сушка сублимацией является одним из наиболее эффективных методов консервирования материалов, предназначенных для длительного хранения. Высокое качество продуктов сублимационной сушки общепризнанно – материалы сохраняют объем, цвет, вкус, биологическую активность в большей степени, чем при других методах сушки. Это достигается специфическими условиями, при которых основное количество влаги удаляется из материала при низкой температуре, что очень важно для термолабильных продуктов. Особенность этого метода сушки заключается в том, что удаление влаги из материала происходит путем возгонки льда из замороженного продукта, и процесс сушки осуществляется по схеме: лед-пар. Такой метод сушки сохраняет молекулярную структуру материала почти без изменений. Высушенный материал характеризуется значительной дисперсностью и пористостью, в то время как при обычной сушке происходит его значительная усадка. Высокая пористость обуславливает быстрое восстановление первоначальных свойств материала при его растворении.

Гипотеза, существующая уже длительный период, о том, что сублимационная сушка используется только для обезвоживания дорогостоящих продуктов, специфических материалов и музейных образцов в настоящее время не подтверждается. Например, крупнейшая в мире фирма Nestle (Швейцария) по производству детского питания и быстро растворимых продуктов давно применяет сублимационную технологию для приготовления сравнительно недорогих продуктов (кофе, молоко, какао и т.д.). По данным фирмы Atlas в США выработано продукции сублимационной сушки в 2004 г. – 1110,0 тыс.т., а в настоящее время эта цифра многократно увеличилась. Фирма Danone (Франция) уже много лет использует исключительно лиофилизированные микроорганизмы для производства своей кисломолочной продукции (кефир, йогурт, сметана и т.д.).

Организация Green Pease утверждает, что одним из основных направлений по борьбе с экологическими загрязнениями является выпуск экологически чистых продуктов. Поэтому можно отметить, что сублимационная сушка является лидером по экологичности среди традиционных способов обезвоживания, так как в этом процессе используют наиболее безопасные для окружающей среды источники тепла (инфракрасные лампы, токи высокой частоты, лазер и т.д.) и энергии (электрический ток).

Из вышесказанного можно сделать вывод, что сублимационная сушка во многих развитых странах стала традиционным методом для консервирования большинства биомедицинских и пищевых продуктов.

Однако вопрос о совершенствовании этого метода не теряет своей актуальности, так как в данный момент появляются новые продовольственные продукты и материалы (культуры микроорганизмов, лекарственные препараты, быстрорастворимые супы и т.д.), которые

требуют разнообразного подхода к их сублимационному обезвоживанию.

В связи с этим в публикациях ведущих ученых мира все больше внимания уделяется вопросам организации научных исследований по созданию универсальных технологий и оборудования для сублимационной сушки препаратов разной природы.

Предлагаемый проект позволяет объединить в себе большинство направлений интенсификации процесса вакуум-сублимационной сушки, таких как быстрое и глубокое замораживание исходных продуктов, создание поверхности раздела фаз путем использования криоизмельчения, распыления и вспенивания инертным газом, использование различных источников и способов подвода энергии к высушиваемому продукту (ИК-излучателей, инертных газов, токов СВЧ, термоэлектрических модулей, повышение эффективности процесса сушки путем проведения его в тонком слое на инертных носителях или вальцах, обновление раздела фаз путем деструкции высушенного слоя продукта за счет трения о перфорацию барабанного носителя, хранения высушенных сублимацией продуктов в его среде.

Проект направлен на создание оборудования и технологий, позволяющих осуществлять процессы обезвоживания продуктов микробного, растительного и животного происхождения при низких температурах с наиболее полной сохранностью нативных свойств, таких как активность ферментов, лекарственных средств, жизнеспособность микроорганизмов, а также вкус, запах, содержание витаминов и микроэлементов в пищевых продуктах и т.д.

Масштабность проблемы связана с тем, что проект создает возможность полной замены импортного оборудования отечественным и частичное использование продуктов зарубежного происхождения без потери качества, объема выпускаемой продукции, а также восстановление отработавших свой ресурс импортных сублимационных установок, работавших на фреоне, путем перевода их на работу с криогенными хладагентами и использованием отечественных комплектующих.

Производство подобных биологических объектов требует кропотливых исследований по сочетанию биотехнологических условий создания препаратов с оптимальным режимом высушивания.

Создание и производство новых конкурентоспособных технологий и оборудования для получения сублимированной термолабильной иммунобиологической, микробиологической, фармацевтической и пищевой продукции является проблемой национального масштаба, для решения которой необходима государственная поддержка.

Один из вариантов вакуум-сублимационной сушилки непрерывного действия представлен в данной публикации.

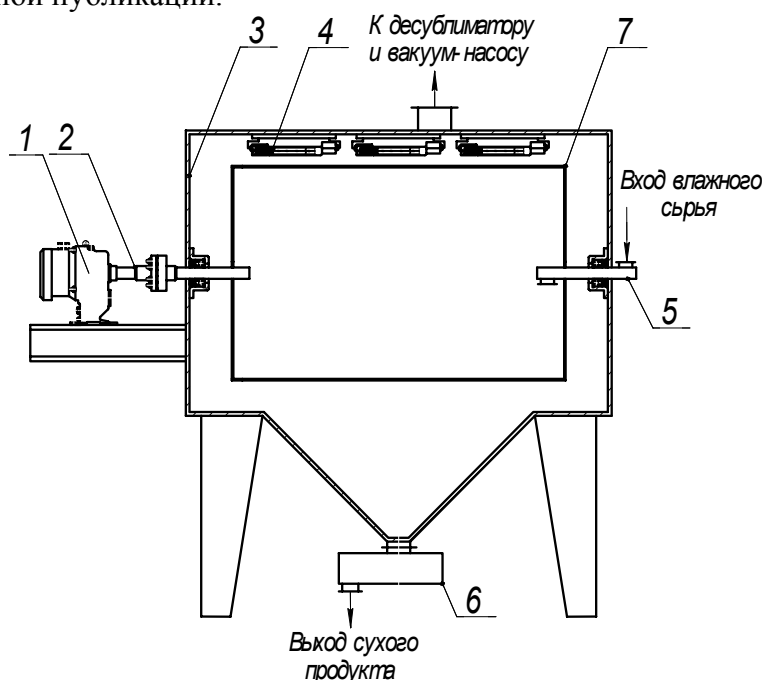


Рисунок 1. Вакуум-сублимационная сушилка непрерывного действия:

1 – мотор-редуктор; 2 – вал; 3 – корпус; 4 – ИК-нагреватели; 5, 6 – затворы вакуумные; 7 – барабан перфорированный.

Установка для получения сублимированных продуктов (рисунок. 1) состоит из мотор-редуктора 1, вала 2, корпуса 3, ИК-нагревателей 4, вакуумных затворов 5 и 6, перфорированного барабана 7.

Вакуум-сублимационная сушилка работает следующим образом. Исходный продукт подается в вакуумный затвор 5, на выходе из которого поступает в зону с давлением ниже тройной точки (50 Па) и самозамораживается. Полученные гранулы материала совершают вращательное движение в перфорированном барабане 6. Процесс вакуум-сублимационной сушки осуществляется за счет подвода энергии от ИК-излучателей, расположенных в верхней части корпуса 3. В качестве ИК-излучателей применяли кварцевые лампы типа КГ-220-1500-5. Влага, сублимируемая из продукта, отводится в выносной десублиматор, где вымораживается на охлаждаемой поверхности.

При сушке гранул материала происходит их деструкция за счет трения о стенки барабана. Высушенный продукт выгружается при помощи вакуумного затвора 6 и направляется на упаковку в среде инертного газа с целью предотвращения его увлажнения.

Предлагаемая сушилка непрерывного действия позволяет:

- проводить процесс испарительного замораживания продукта и дальнейшей сублимации из него влаги при помощи радиационного энергоподвода, что значительно интенсифицирует процесс вакуум-сублимационной сушки и снижает энергозатраты на ее проведение;

- осуществлять процесс вакуум-сублимационного обезвоживания в непрерывном режиме, что обеспечит возможность автоматического регулирования основных параметров;

- повысить производительность оборудования;

- получать продукт с высокими качественными характеристиками, обеспечивать их стабильность;

Таким образом, комплексный проект должен обеспечить эффективное использование результатов исследований при разработке передовых технологий, обладающих значительным потенциалом коммерческого использования, что подтверждается результатами технико-экономических расчетов.

В целом создаваемые технологии целевых биопрепаратов из культур-продуцентов; экологически безопасное оборудование для вакуум-сублимационного обезвоживания биомедицинских препаратов и пищевых продуктов с эффективным использованием различных источников и способов подвода энергии, что позволит реализовать ресурсосберегающие технологии, а также биомедицинские и пищевые продукты с заданными свойствами не будут иметь аналогов в России.

Пути утилизации техногенного сырья металлургической промышленности.
Авилова Е.Н. - студент, Лесовик Р.В. - канд. техн. наук
Белгородский государственный технологический университет имени В.Г. Шухова.
(г. Белгород).

В настоящее время разработаны различные технологии по утилизации техногенного сырья металлургической промышленности (различные области строительных материалов), и наиболее широкомасштабная утилизация наблюдается в дорожном строительстве. Но при этом необходимо искать альтернативные пути применения таких материалов, как отходы предприятий металлургической отрасли (отходы мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов (ММС), шлаки, золы) в гражданском строительстве. [1, 2, 3]

В то же время в целях выполнения поручений заседания межведомственной рабочей группы по приоритетному Национальному проекту «Доступное и комфортное жилье - гражданам России» при Совете при Президенте Российской Федерации по реализации приоритетных национальных проектов от 16 февраля 2006 года №2 Росстрой проводит анализ потребности регионов страны в строительных материалах, изделиях и конструкциях для нужд капитального строительства до 2010. [4]

По результатам анализа возможности отечественных предприятий строительных материалов, изделий и конструкций будут подготовлены предложения по совершенствованию государственной политики в сфере производства этой продукции, стимулированию роста объемов ее выпуска и повышению качества, обеспечивающих увеличение объемов строительства и формирование рынка доступного жилья.

Учитывая важность данной национальной программы, а также намеченные мероприятия по развитию строительного комплекса, включающие наращивание и снижение себестоимости производства, а следовательно невозможно дальнейшее развитие на существующей сырьевой базе. Поэтому необходимо переходить на использование техногенного сырья.

В Белгородской области находятся крупнейшие залежи бокситов и железной руды. Богатство природных ресурсов выдвигает нашу область на мировой уровень производителей стали. Одновременно, данное обстоятельство создает проблему по сбору, переработке и утилизации техногенных отходов на металлургических комбинатах. Данные отходы производства, продукты физико-химической или механической переработки сырья, требуют значительных площадей для хранения.

Ежегодное увеличение объемов производства стали, ведет к постоянному росту добычи железной руды. Учитывая, что на Лебединском и Стойленском ГОКах Белгородской области разработка карьеров ведется открытым способом, нарушается большое количество пахотных земель. Кроме того, увеличиваются объемы материалов из попутно добываемых пород и отходов обогащения горно-обогатительных предприятий металлургической отрасли промышленности (шлаки, золы, отходы ММС), которые также требуют новых земельных территорий для складирования. В результате, пахотные земли, применяемые как технологические площадки для складирования зол и шлаков, а также для разработки карьеров, навсегда исчезают от последующих поколений как средства производства сельскохозяйственной продукции, а территории превращаются в бесплодную пустыню. Ежегодно, в Белгородской области, по материалам государственной статистической отчетности Р.Ф. выбывают из севооборота более 500 га пахотных земель, из которых на долю карьеров и складированных отходов сталелитейного производства Лебединского и Стойленского ГОКов приходится около 80 %, остальные 20 % приходятся на долю изъятых пахотных земель для промышленного и жилищного строительства в городах и сельских населенных пунктах, строительства животноводческих комплексов и других государственных и общественных нужд).

Анализ литературных источников по изучению возможности использования сырьевых ресурсов КМА показал, что в настоящее время отходы ММС, шлаки и золы уже используют

в дорожном строительстве. Отходы мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов (ММС), представляют собой тонкодисперсный техногенный песок темно-серого цвета, состоящий из неокатанных частичек кварца (около 60 %), полевых шпатов, амфиболов, карбонатов, магнетита, гематита и их агрегатов. Запасы такого песка в хвостохранилищах КМА составляют сотни миллионов тонн, что позволяет рассматривать их в качестве мощной сырьевой базы для промышленности строительных материалов в целом и для производства дорожно-строительных материалов в частности. [5]

Предложены составы высококачественного мелкозернистого бетона классов В20-В35 с использованием отходов ММС и отсева дробления кварцитопесчаника для строительства покрытий и оснований автомобильных дорог II-IV категории по технологии скользящей опалубки и укатки. Также определено, что с 5% добавки наполнителя из отходов ММС или кварцитопесчаника за счет активации процессов структурообразования в системе «наполнитель - цементное тесто», обусловленной наличием метаморфогенного кварца, возможно получение бетонов с прочностными показателями на 20% выше чем у композитов без наполнителя, замена 15% массы цемента наполнителем не уменьшает прочность. Также техногенное сырье используют в качестве наполнителя при получении вяжущего низкой водопотребности (ВНВ).[6, 7]

Шлаковый материал используют для укрепления грунтов в основании дорожных одежд как добавку к мелкозернистым пескам для улучшения их качества в цементно- и асфальтобетонных смесях, а зольную часть (лучше с добавкой 2 % извести) после домола - как минеральный порошок в асфальтобетоне. [8]

Также золу используют в качестве основного компонента золоизвесткового вяжущего, состоящего из 70-80 % золы и 20-30 % извести. Данную смесь используют в качестве дорожного покрытия на дорогах IV; V, в качестве основания на дорогах высоких категорий. Прочность подобных конструкций будет зависеть от а) вида используемого грунта б) от прочности самого золоизвесткового вяжущего, которая определяется количеством извести и ее активности.

Таким образом техногенное крупнотоннажное сырье металлургической промышленности в основном нашло свое применение в дорожном строительстве и при производстве портландцемента, но в то же время в связи с реализацией Национального проекта «Доступное и комфортное жилье - гражданам России» является актуальной проблема расширения сырьевой базы промышленности строительных материалов, изделий и конструкций в целом, за счет использования техногенного сырья.

Литература:

1. Баженов Ю.М. Многокомпонентные бетоны с техногенными отходами. //Современные проблемы строительного материаловедения. Материалы международной конференции. – Самара, 1995. –Ч. 4. –с. 3-4.

2. Строительное материаловедение: Учеб. пособие для строит. спец. вузов. /И.А.Рыбьев – 2-е изд., испр. - М.: Высш. шк., 2004.-701 с.

3. Комохов П.Г., О бетон XXI века. Современные проблемы строительного материаловедения: Материалы VII академических чтений РААСН /Белгород, 2001.-Ч.1. – 243-250.

4. «Письмо» Росстроя от 08.06.2006 г. № СК-2216/6 «О потребности в строительных материалах, изделиях и конструкциях для нужд капитального строительства до 2010.»

5. Мелкозернистые бетоны с использованием техногенных песков Курской магнитной аномалии для строительства укрепленных оснований автомобильных дорог: Монография / Р.В. Лесовик. - Белгород: изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2004.-174 с.

6. Мелкозернистые дорожные бетоны с наполнителями из техногенного сырья КМА: монография / А.М. Гридчин, В.В. Ядыкина, Р.В. Лесовик, В.А. Гричаников. – Белгород: изд-во БГТУ, 2006.-С. 102-103

7. Строительное материаловедение. Бетонведение: лабораторный практикум/

А.М. Гридчин, М.М. Косухин, Р.В. Лесовик. – 2-е изд., перераб. и доп. - Белгород: изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2005.-С.163

8. Антипенко Г.Л. Новые технологии при строительстве и ремонте автомобильных дорог. – Минск.: Изд-во «Дизайн ПРО», 2002.-С.15