Таким образом, на основании изложенного выше можно заключить, что изменяя состав исходных сплавов и температуру процесса окисления, можно получать оксидные соединения определенного состава.

ОСОБЕННОСТЬ ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Вакарин С.В.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург

Как известно, существует несколько способов получения кристаллов нужной формы. Наиболее перспективным является управление габитусом кристаллов в самом процессе их выращивания.

Кристаллы выращивали путём электрохимического синтеза из расплавленных солей. Использовался импульсный потенциостатический метод. Проведенные эксперименты включали в себя измерение скоростей роста кристалла в различных направлениях, изучение огранки и морфологии, ограняющих кристалл плоскостей, определение химического состава и параметров кристаллической решетки, а также изучение анизотропии электропроводности кристаллов.

Детальное изучение монокристаллов оксидной вольфрамовой бронзы гексагональной и тетрагональной структур, выращиваемых в широком диапазоне потенциалов, позволило обнаружить новый механизм формирования габитуса. Ранее нами был описан механизм роста кристалла, который проявляется появлением игл на грани (0001) гексагональной пластинки. Эти иглы представляют собой шестигранные призмы с плоскими торцами, вытянутые в направлении <0001>. Последующий их рост и срастание приводит к формированию гексагональной призмы. Этот процесс происходит только при определённом значении потенциала и не зависит от размера пластинки.

Исследование роста кристаллов тетрагональной структуры позволило выявить этот же механизм формирования габитуса. В этом случае иглы вырываются с грани бипирамиды и имеют вид четырёхгранной призмы. В процессе роста они срастаются между собой, что приводит к формированию четырёхгранной призмы с плоскими торцами, вытянутой в направлении <001>. И в этом случае анизотропия скоростей роста при достижении определённого потенциала меняется скачком.

Механизмом такого изменения габитуса является отбор по электропроводности между отдельными участками кристалла. Отбор пойдёт в том направлении, чтобы уменьшить диссипацию энергии всей системы. Допуская данное предположение можно ожидать, что вырвавшиеся иглы, должны иметь наибольшую электропроводность в направлении роста. Проведённые исследования анизотропии электропроводности подтвердили это предположение.

Отбор между отдельными участками монокристалла по их электропроводности является механизмом самоорганизации, происходящим в монокристал-

ле. Такой вывод даёт возможность по-новому взглянуть на процесс формирования кристаллов.

По-видимому, идея самоорганизации, осаждаемого в неравновесных условиях вещества, может оказаться перспективной для регулирования электропроводности кристаллов. Эта идея заключается в следующем.

Переход к дендритным формам осадков (иглам) приводит к уменьшению диссипации энергии (либо за счет развития поверхности в случае дендритов, либо за счет облегчения доставки вещества к иглам). Это должно вести к уменьшению напряжения на ванне при заданном токе или возрастанию тока при заданном напряжении на ванне. Если на катоде могут осаждаться вещества разной структуры и состава, либо иглы (дендриты) могут расти в различных кристаллографических направлениях то вследствие самоорганизации (причина уменьшения диссипации энергии) на катоде, иглы растут такой структуры, состава и ориентации, чтобы уменьшить удельное сопротивление в направлении роста кристаллов.

Причина, почему именно в бронзах проявляется данный механизм, заключается в особенностях их структуры. Наличие неоднородностей в составе бронзы приводит к тому, что отдельные микроблоки кристалла отличаются по своим электрическим свойствам.

ЭФФЕКТИВНЫЙ ПОДХОД К МОДИФИКАЦИИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИСИЛОКСАНОВ

Денисов В.Я., Лузгарев С.В. Кемеровский государственный университет, Кемерово

Полидиметилсилоксановые каучуки (полисилоксаны) обладают такими ценными свойствами, как газопроницаемость, термическая и химическая стойкость, высокие диэлектрические свойства, биологическая инертность и совместимость с живым организмом. Однако их широкому применению мешает тот факт, что в силу особенностей молекулярной структуры они представляют собой вязкие жидкости, в лучшем случае пластилиноподобные вещества, которые необходимо отверждать. При наличии в полимерной цепи активных функциональных групп (винильных, оксирановых и тому подобных групп) особых проблем с отверждением полимеров не возникает, но полисилоксаны таких групп не содержат. Отверждение полисилоксанов (за счет образования сшивок между метильными группами) может быть достигнуто термическим путем в присутствии перекисных инициаторов типа перекиси бензоила. Этот процесс требует жестких условий, а на заключительной стадии - длительного отжига с целью удаления продуктов разложения инициатора. Полисилоксаны могут также сшиваться под действием коротковолнового ультрафиолетового излучения (253 нм), но квантовый выход данной реакции очень низок. В присутствии нафталина процесс идет несколько эффективнее, но, так или иначе, фотохимический метод сшивания полисилоксанов, пригодный для практического применения, не разработан.

Нами проведено детальное исследование инициированных излучением физико-химических процессов в полисилоксанах в присутствии карбонилсодержащих органических соединений в качестве фотоинициаторов. Пленки силоксанового каучука, допированные карбонильными соединениями, облучали полным светом лампы ДРТ-1000 в вакууме, в инертной атмосфере (азот, аргон, гелий), в присутствии кислорода воздуха при различных температурах. Облученные пленки исследовали различными методами. Для получения достоверных результатов применяли широкий набор методов исследования, включая электронную люминесцентную и абсорбционную спектроскопию, ИК-, ЯМР- и ЭПР-спектроскопию, ДТА, вискозиметрию, гель-золь анализ, газовую и жидкостную хроматографию, микроэлементный анализ и др. Установлено, что при фотолизе в анаэробных условиях происходит сшивание макромолекул полисилоксанов и, как результат этого, их отверждение с образованием эластичных, прочных пленок. Изучено влияние природы фотоинициаторов, времени облучения, температуры и других факторов на процесс отверждения. Так как отвержденный полисилоксан теряет растворимость в органических растворителях, то за процессом фотосшивания удобно следить методом гель-золь анализа. Изучена кинетика фотосшивания полисилоксанов, установлены фотохимические превращения фотоинициаторов в полимерной матрице, предложен механизм, описывающий поведение исследуемой системы. Первичным фотохимическим процессом является реакция фотодегидрирования, заключающаяся в том, что возбужденная молекула карбонильного соединения (хинона, ароматического или гетероароматического кетона), взятого в качестве фотоинициатора, отрывает атом водорода от метильной группы полисилоксана. При этом карбонильные соединения дают соответствующие кетильные радикалы, которые, подвергаясь вторичным (темновым) реакциям, превращаются в более стабильные соединения, а из макромолекул полисилоксана образуются макрорадикалы, рекомбинация которых приводит к сшиванию с образованием пространственной решетки. С процессом фотосшивания конкурирует процесс фотопрививки инициатора к полимерной матрице, однако, вследствие малого клеточного эффекта в полисилоксанах, выход продуктов фотопрививки незначителен.

При фотолизе полисилоксанов в присутствии кислорода воздуха в ИК-спектрах облученных образцов появляется интенсивная полоса поглощения при 1726 см⁻¹, появление которой (на основании специально проведенных характерных химических реакций) было приписано образованию кетонной карбонильной группы. Установлено, что карбонильная группа образуется по месту сшивок. Наряду с полосой поглощения кетонной группы выявлены также менее интенсивные полосы поглощения, отвечающие карбоксильной и сложноэфирной группам, образование которых, по-видимому, обязано окислению метильных групп. Высказаны предположения о механизме фотоокисления. Степень окисления полимеров можно варьиро-

вать, изменяя время и температуру реакции фотоокисления. Высокая химическая активность кетонной карбонильной группы позволяет замещать ее другими группами, например, остатками N-нуклеофилов. Это открывает широкие перспективы модификации свойств полисилоксанов и возможности получения новых полимерных материалов с практически ценными свойствами.

С целью выяснения границ применимости фотохимического метода для модификации структуры и свойств полисилоксанов нами изучена фотохимическая прививка некоторых мономеров и полимеров к полисилоксановой матрице. В качестве прививаемых полимеров были выбраны поли-N-винилпирролидон, полиэтилен, полиакриловая кислота, в качестве прививаемого мономера - метилметакрилат. Данные соединения выбраны из-за их доступности. Процесс прививки проводили в случае полимеров с помощью фотолиза в твердой фазе в присутствии карбонильного соединения, в случае метилметакрилата - прививкой мономера из газовой фазы на смесь полисилоксана и фотоинициатора при контролируемом давлении паров и температуры. За процессом прививки следили с помощью ИК-спектроскопии и по изменению веса полимера. Установлено, что полиэтилен как гидрофобный полимер хорошо совместим с полисилоксаном, одновременно с фотопрививкой происходит фотоотверждение и образуется композиционный полимерный материал. Степень прививки зависит от степени отверждения полисилоксана и может достигать 80%. Достаточно эффективно происходит также фотопрививка метилметакрилата к полисилоксану (количество полимера, подвергшегося прививке, доходит 20%). Гидрофильные полимеры винилпирролидон, полиакриловая кислота) в процессе фотопрививки мало активны (количество привитого полимера не превышает 1% от веса полисилоксана). Модифицированные путем фотопрививки полисилоксаны представляют собой новые полимерные материалы, свойства которых изучаются.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КРЕМНЕЗЁМНЫХ СОРБЕНТОВ. ПРЕДМЕТ ИЗУЧЕНИЯ – КОПРОПОРФИРИН III

Малков М.А., Мишуткин С.Н., Момот Н.Н. *Организация ООО «Элест», Санкт-Петербург*

Существует большое количество различных минеральных сорбентов на основе кремния [1]. Для колоночной хроматографии часто используют такие минеральные сорбенты как окись алюминия. Это мелкодисперсный порошок, обладающий большим гидродинамическим сопротивлением, с чем связанно проведение процесса при повышенном давлении (порядка 100 атмосфер). Это затрудняет создание технологического процесса производства целевого продукта. Нами была предпринята попытка использовать в качестве хроматографического носителя различные кремнеземы, такие как силикогель L, силикогель КСК, силохром С-80, силохром СX-2,5. Наилучшей разрешающей способностью обладает силохром С-80.