Официальный партнер

РОСНАНО
ФОНД ИНФРАСТРУКТУРНЫХ И ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ

МАТЕРИАЛЫ

XII МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «НАНОТЕХНОЛОГИИ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ» ПО НАПРАВЛЕНИЮ «ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ»

NANOTECH'2011

12TH INTERNATIONAL CONFERENCE «ENVIRONMENTALLY FRIENDLY NANOTECHNOLOGIES FOR INDUSTRY»

Казань, 30 ноября - 2 декабря 2011 года

Казань, 2011

ББК 39.33
А 23

Материалы XII Международной научно-практической конференции «Нанотехнологии в промышленности» по направлению «Экологически безопасные нанотехнологии в промышленности» (NANOTECH'2011). Казань, 30 ноября - 2 декабря 2011 г., Казань: ГУП РТ «Татарстанский ЦНТИ», 2011. 522 с.

ISBN 978-5-9638-0005-8

Представлены доклады и тезисы выступлений участников XII Международной научно-практической конференции «Нанотехнологии в промышленности» по направлению «экологически безопасные нанотехнологии в промышленности» (NANOTECH'2011), проведенной в г. Казани 30 ноября - 2 декабря 2011 г. Материалы научно-практической конференции посвящены актуальным проблемам развития наноиндустрии в Российской Федерации и за рубежом.

Материалы сборника предназначены для специалистов всех отраслей экономики, преподавателей учебных заведений, аспирантов и студентов.

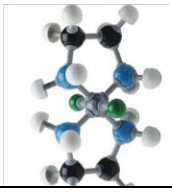
Под общей редакцией И.Р. Мингалеева, Р.И. Салимова.

Все права защищены. Материалы сборника не могут быть воспроизведены в любой форме или любыми средствами, электронными или механическими, включая фотографирование или иные средства копирования или сохранения информации без письменного разрешения ГУП РТ «Татарстанский ЦНТИ».

Все запросы направлять по адресу: Россия, 420029, Республика Татарстан, г. Казань, ул. 8 Марта, д. 13 А, ГУП РТ «Татарстанский ЦНТИ» Р.И. Салимову.

ISBN 978-5-9638-0005-8

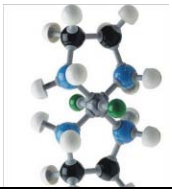
© ГУП РТ «Татарстанский ЦНТИ», 2011



Форум проводится под патронатом Президента Республики Татарстан

ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ

– Кабинет Министров Республики Татарстан;
– Министерство промышленности и торговли Республики Татарстан;
– Министерство экономики Республики Татарстан;
– Министерство образования и науки Республики Татарстан;
– Республиканская межведомственная комиссия по развитию наноиндустрии Республики Татарстан;
– ОАО «РОСНАНО»;
– Фонд инфраструктурных и образовательных программ;
– Международный исследовательский центр нанотехнологий «Polymate»;
– Федеральный институт промышленной собственности (ФГУ ФИПС Роспатента);
– Нанотехнологическое общество России (НОР);
– Академия наук Республики Татарстан;
– ЗАО «Инновационно-производственный технопарк «Идея»;
– ГУП РТ «Татарстанский центр научно-технической информации» (ЦНТИ);
– Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева (КНИТУ-КАИ);
– Казанский (Приволжский) федеральный университет;
– Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ);
– ОАО «КНИАТ»;
– ММОО «Казанский клуб нанотехнологий»;
– ОАО «Казанская ярмарка».



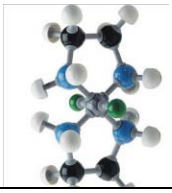
ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ NANOTECH'2011

ЗАРИПОВ Равиль Хамматович	Министр промышленности и торговли Республики Татарстан, председатель организационного комитета
ПАВЛОВ Борис Петрович	Вице-президент – управляющий филиалом ОАО «Газпромбанк» в г. Казани, советник Премьер-министра Республики Татарстан, заместитель председателя организационного комитета
МАЛЫШЕВ Андрей Борисович	Заместитель Председателя Правления ОАО «РОСНАНО»
БЫКОВ Виктор Александрович	Президент Общероссийской общественной организации «Нанотехнологического общества России», заместитель председателя организационного комитета

Члены организационного комитета:

АБРУКОВ Николай Ремович	И.о. ректора Казанского национального исследовательского технического университета им. А.Н.Туполева
АЙДЕЛЬДИНОВ Айнур Тауфикович	Директор государственной некоммерческой организации «Инвестиционно-венчурный фонд Республики Татарстан»
ГИЛЬМУТДИНОВ Альберт Харисович	Министр образования и науки Республики Татарстан
ГАФУРОВ Ильшат Рафкатович	Ректор Казанского (Приволжского) федерального университета
ГОГИН Валерий Алексеевич	Директор федерального государственного учреждения «Татарстанский центр стандартизации, метрологии и сертификации»
ГОРЯЧКИН Виктор Петрович	Генеральный директор государственного унитарного предприятия Республики Татарстан «Татарстанский центр научно-технической информации»
ДЬЯКОНОВ Герман Сергеевич	Ректор Казанского национального исследовательского технологического университета
КРИНИЦКИЙ Дмитрий Владимирович	Руководитель Дирекции по региональной политике и взаимодействию с органами власти ОАО «РОСНАНО»

КУШНАРЕВ Сергей Викторович	Исполнительный вице-президент Общероссийской общественной организации «Нанотехнологическое общество России»
МАЗГАРОВ Ахмет Мазгарович	Президент Академии наук Республики Татарстан
ПЕТРОВ Андрей Гельевич	Заместитель генерального директора учреждения «Дирекция федеральных целевых и региональных программ»
САФИН Ленар Ринатович	Министр транспорта и дорожного хозяйства Республики Татарстан
СЕМЕНОВ Лев Леонидович	Генеральный директор ОАО «Казанская ярмарка»
ФАЙЗУЛЛИН Ирек Энварович	Министр строительства, архитектуры и жилищно-коммунального хозяйства Республики Татарстан
ФАХРУТДИНОВ Айдар Рустамович	Первый заместитель министра энергетики Республики Татарстан
ШАГИАХМЕТОВ Мидхат Рафкатович	Министр экономики Республики Татарстан
ЮШКО Сергей Владимирович	Генеральный директор ЗАО «Инновационно-производственный технопарк «Идея»
ЯРУЛЛИН Рафинат Саматович	Генеральный директор ОАО «Татнефтехиминвест-холдинг»



ПРИВЕТСТВЕННОЕ СЛОВО ПРЕЗИДЕНТА РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН Р.Н. МИННИХАНОВА

к участникам III Международной специализированной выставки «Нанотехнологии. Казань-2011» в XII Международной научно-практической конференции «НАНОТЕХНОЛОГИИ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ»

Уважаемые участники и гости III Международной специализированной выставки «Нанотехнологии. Казань-2011» и XII Международной научно-практической конференции «Нанотехнологии в промышленности»!

Рад приветствовать вас на гостеприимной земле Татарстана. Я искренне благодарен всем нашим гостям за внимание к республике, за конструктивное отношение ко многим важным татарстанским начинаниям и проектам.

Уверен, что формат форума предоставит возможность каждому участнику презентовать свои достижения и обменяться опытом.

Современный стратегический курс развития государства, направленный на повышение инновационной активности и экономического эффекта от внедрения инноваций, требует объединения усилий российских регионов. За два года работы Международная специализированная выставка «Нанотехнологии. Казань» и Международная научно-практическая конференция «Нанотехнологии в промышленности» зарекомендовали себя эффективной коммуникативной инновационной площадкой для разработки новых эффективных решений стимулирования инновационных процессов, выработки практических предложений по развитию инновационной экономики страны.

Без внедрения инноваций, в том числе и нанотехнологий, сегодня невозможно представить себе реализуемые в республике проекты по расширению нефтехимической промышленности, газохимии, машиностроения, авиационной промышленности. В Республике Татарстан сосредоточен значительный производственный потенциал, включающий многоотраслевую промышленность, высокие технологии и высококвалифицированные кадры. Именно поэтому мы делаем ставку на формирование и развитие инновационной экономики, в основе которой лежит наукоемкое и высокотехнологичное производство и технологии.

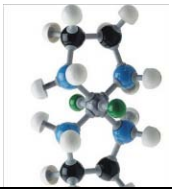
За последние годы республикой пройден значительный путь в развитии наноиндустрии. Сегодня в Татарстане реализуются более 250 проектов,

крупнейшими из них стали запуск производства по выпуску гибкой упаковки с использованием нанотехнологий ООО «Данафлекс-Нано» и инновационного предприятия ООО «Нуран-Пласт» по производству полиолефиновых композиционных материалов для кабельной и трубной промышленности, работает Нанотехнологический центр, созданный совместно с ОАО «РОСНАНО».

Уверен, что работа в рамках нынешнего форума станет для всех участников и гостей деловой площадкой для обсуждения важнейших вопросов развития инновационной экономики, обмена опытом и новыми идеями, формирования кластерной политики инновационного развития промышленности, выработки эффективных мер по внедрению современных разработок и технологий в реальном секторе экономики.

Желаю гостям и участникам III Международной специализированной выставки «Нанотехнологии. Казань-2011» и XII Международной научно-практической конференции «Нанотехнологии в промышленности» успешной и плодотворной работы, конструктивного диалога, укрепления деловых контактов и партнерских отношений, взаимовыгодного сотрудничества и успехов во всех начинаниях!

Президент
Республики Татарстан **Р.Н. Минниханов**



ПРИВЕТСТВЕННОЕ СЛОВО ПРЕДСЕДАТЕЛЯ ПРАВЛЕНИЯ ОАО «РОСНАНО» А.Б. ЧУБАЙСА

Уважаемые коллеги!

Позвольте мне приветствовать Вас от лица руководства РОСНАНО и от себя лично!

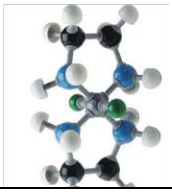
Без преувеличения, Татарстан сегодня - один из флагманов формирующейся отечественной наноиндустрии. Тот факт, что конференция «Нанотехнологии в промышленности» проходит в Республике уже в двенадцатый раз, а на выставке представлены не только перспективные технологии, но и готовые продукты, пользующиеся спросом как в России, так и за рубежом, является еще одним подтверждением и высокого научно-производственного потенциала Татарстана, и системной работы, проводимой руководством Республики.

Всего месяц назад в Казани мы запустили первый совместный высокотехнологичный проект — завод «Данафлекс-Нано» по производству самой современной упаковочной высоко барьерной полимерной пленки. Кроме того, в нашей компании сейчас рассматриваются еще шесть заявок на финансирование проектов в Татарстане в самых разных сферах, от здравоохранения до производства автокомпонентов. Со стороны РОСНАНО мы придаем важное значение их реализации и отмечаем заинтересованное конструктивное отношение и со стороны заявителей, и со стороны республиканских органов власти.

Нынешние выставка и конференция по нанотехнологиям — еще один шаг к развитию высокотехнологичного сектора в экономике Республики, к решению глобальной задачи — создание в России мощной наноиндустрии, конкурентоспособной на мировых рынках.

Желаю Вам плодотворной работы!

Председатель Правления
ОАО «РОСНАНО» **Анатолий Чубайс**



ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ

ПОТЕНЦИАЛ РАЗВИТИЯ НАНОИНДУСТРИИ В РЕСПУБЛИКЕ ТАТАРСТАН

М.Р. Шагиахметов,
Министр экономики Республики Татарстан

Важнейшей задачей, поставленной Президентом Республики Татарстан в Послании Государственному Совету, является формирование **конкурентоспособной** в мировом масштабе экономики и выход на траекторию развития стран-лидеров. Решение этой задачи невозможно без развития инноваций во всех сферах жизнедеятельности.

Сегодня **доля инновационной продукции** в республике составляет 16%, что соответствует среднероссийскому уровню. Однако перед нами стоит задача к 2016 году увеличить этот показатель до 30%.

Важнейшим направлением в сфере инновационного развития является сотрудничество с РОСНАНО по формированию индустрии нанотехнологий. Сегодня в республике действуют **19 независимых нанопроизводителей**, 9 из которых уже производят нанотехнологическую продукцию. Остальные планируют начать производство в 2012-2013 годах.

Однако этого явно недостаточно для решения поставленной задачи увеличения доли инновационной продукции, несмотря на то, что в республике созданы все предпосылки: развитая инфраструктура, мощная производственная база, значительный кадровый и научный потенциал.

Основные элементы **инновационной инфраструктуры** республики отражены на слайде. Представленные площадки обеспечивают все необходимые условия для размещения на их базе производств любой сложности, в том числе – нанотехнологических.

Специализированный наноцентр уже создан и функционирует на базе Казанского национального исследовательского технического университета им. А.Н.Туполева (КНИТУ-КАИ). Также совместно с РОСНАНО ведется работа по реализации проекта Нанотехнологического центра на базе Технопарка «Идея».

Кроме того, по результатам визита РОСНАНО в республику 11 ноября достигнута договоренность о создании на базе **ОЭЗ «Алабуга»** специализированной зоны размещения нанотехнологических производств. Мы предлагаем инновационным компаниям, работающим в области нанотехнологий, воспользоваться всеми преимуществами особой экономической зоны начиная от доступа к передовой инфраструктуре и заканчивая налоговыми и таможенными льготами.

Создание инновационной экономики невозможно без **взаимосвязи и взаимодействия** всех ее элементов: инфраструктуры, производства, науки и кадров. Следует признать, что сегодня такое взаимодействие недостаточно развито.

В результате, несмотря на наличие в вузах перспективных инновационных проектов, в том числе в области нанотехнологий, большая их часть не доходит до стадии коммерциализации.

Решению проблемы должно способствовать в частности создание в республике совместно РОСНАНО **технологических инжиниринговых компаний**, оказывающих услуги по разработке, внедрению и оформлению технологий, оборудования и продуктов на основе существующей базы нанотехнологических центров.

Вместе с тем призываю непосредственных участников инновационного процесса – вузы, технопарки и промышленные предприятия – проявлять больше инициативы в организации взаимодействия.

Возможными формами сотрудничества могут стать совместные образовательные программы, создание совместной инфраструктуры (центров коллективного пользования и центров трансфера технологий), привлечение в качестве резидентов технопарка проектов, возникших в стенах университетов, размещение резидентами заказов на НИОКР в университетах и т.д.

Во многом именно отсутствием должного взаимодействия субъектов инновационного процесса объясняется небольшое число одобренных РОСНАНО **проектов от республики**.

Из 62 поданных проектов лишь 15 представлены промышленными предприятиями, все остальные представлены вузами и не имеют под собой производственной базы, в результате чего были отклонены.

Республиканским предприятиям следует более активно использовать возможность реализации инновационных проектов на условиях софинансирования со стороны РОСНАНО, привлекая к проработке научно-технических вопросов ведущие вузы республики.

Для разрешения сложившейся неблагоприятной ситуации в декабре этого года планируется проведение совещаний с крупными промышленными предприятиями, вертикально-интегрированными компаниями республики с участием инвестиционных менеджеров РОСНАНО с целью выработки новых идей и поиска новых инновационных проектов в области нанотехнологий для дальнейшего повышения конкурентоспособности продукции предприятий.

Еще одним направлением республиканской инновационной политики является привлечение ведущих предприятий для создания производств на базе, существующей в республике инфраструктуры. В сфере нанотехнологий это, прежде всего, взаимодействие с **проектными компаниями РОСНАНО**.

В настоящее время прорабатывается вопрос их интеграции в производственные процессы крупных республиканских производителей, а также размещения их производств на территории республики.

Заинтересованность в расширении географии деятельности высказало порядка 8 проектных компаний РОСНАНО.

С несколькими компаниями в рамках данного форума запланированы встречи по обсуждению вопросов и условий сотрудничества, в том числе по размещению их производств на территории Республики Татарстан *(ЗАО «Плакарт», ЗАО «Оптоган», ООО «Хевел»)*. Предлагаю и другим проектным компаниям рассмотреть возможности, предоставляемые республикой для организации инновационных производств.

Как уже упоминалось, одна из форм взаимодействия участников инновационного процесса – это реализация совместных **образовательных программ**.

Следует отметить, что сегодня большинство образовательных программ, предлагаемых вузами в сфере инноваций, не носят прикладного характера. Безусловно, фундаментальная подготовка важна и необходима, но недостаточна для формирования инновационной экономики.

Именно поэтому в партнерстве с Фондом инфраструктурных и образовательных программ в республике начата работа по разработке новых программ опережающей подготовки и переподготовки кадров для предприятий наноиндустрии на базе ведущих республиканских вузов. Особенностью этих программ является то, что их заказчиком выступает предприятие-нанопроизводитель, которое в дальнейшем непосредственно участвует в реализации и мониторинге образовательного процесса.

В связи с этим призываю нанопроизводителей и вузы республики активнее участвовать в конкурсах по отбору образовательных программ, проводимых Фондом.

Уважаемые коллеги!

Создание высокотехнологичных производств и подготовка для них кадров соответствующей квалификации являются важнейшими элементами формирования инновационной экономики. Однако любая инновация должна быть востребована рынком, она должна эффективно решать конкретную народнохозяйственную проблему, будь то создание материала с заданными свойствами или организация уличного освещения с минимальными эксплуатационными расходами.

Для повышения востребованности инноваций в республике осуществляется **комплекс мероприятий по стимулированию спроса** на инновационную, в том числе нанотехнологическую, продукцию и ее популяризацию.

Совместно с Фондом инфраструктурных и образовательных программ реализуется соответствующие пилотные проекты в 4 муниципалитетах.

Также ведется работа по подготовке и внесению в нормативную базу изменений, направленных на стимулирование спроса на нанотехнологическую продукцию, в частности, посредством системы государственных закупок.

Благодарю за внимание!

ENVIRONMENT FRIENDLY NANOTECHNOLOGY

O. Figovsky, D. Beilin, N. Blank,
Polymate Ltd, International Nanotechnology Research Center, Migdal HaEmek, Israel

Abstract The economic, security, military and environmental implications of molecular manufacturing are extreme. Unfortunately, conflicting definitions of nanotechnology and blurry distinctions between significantly different fields have complicated the effort to understand those differences and to develop sensible, effective policy for each. The risks of today's nanoscale technologies cannot be treated the same as the risks of longer-term molecular manufacturing. It is a mistake to put them together in one basket for policy consideration—each is important to address, but they offer different problems and will require far different solutions. As used today, the term nanotechnology usually refers to a broad collection of mostly disconnected fields. Essentially, anything sufficiently small and interesting can be called nanotechnology. Much of it is harmless. For the rest, much of the harm is of familiar and limited quality. Molecular manufacturing, by contrast, will bring unfamiliar risks and new classes of problems. The advanced environment friendly nanotechnologies elaborated by Israel Company Polymate Ltd.-International Research Center are illustrated

Keywords: nanotechnology, nanomaterials, composites, environmental risks.

Desktop nanofactories will use vast arrays of tiny machines to fasten single molecules together quickly and precisely, allowing engineers, designers, and potentially anyone else to make powerful products at the touch of a button. Although such a contraption has been envisioned in some detail for almost two decades, and although the basic concept goes back to 1959, when the physicist Richard Feynman first articulated it, it's only in recent years that technology has advanced to the point where we can begin to see the practical steps that might bring it into reality. Materials with features on the scale of nanometers often have properties different from their macroscale counterparts.. The prospect of a new materials technology that can function as a low-cost alternative to high-performance materials has, thus, become irresistible around the world. By this means nanotechnology presents a new approach to material science and engineering as wall as for design of new devices and processes. Figures 1,2 can give some imagine of the global tendency of nanotechnology development .

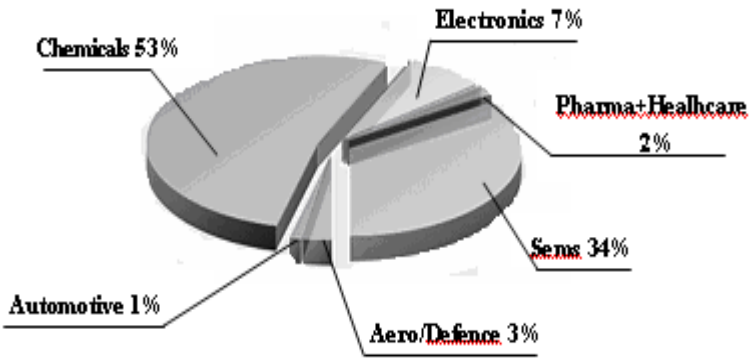


Fig. 1. Global nanotechnology

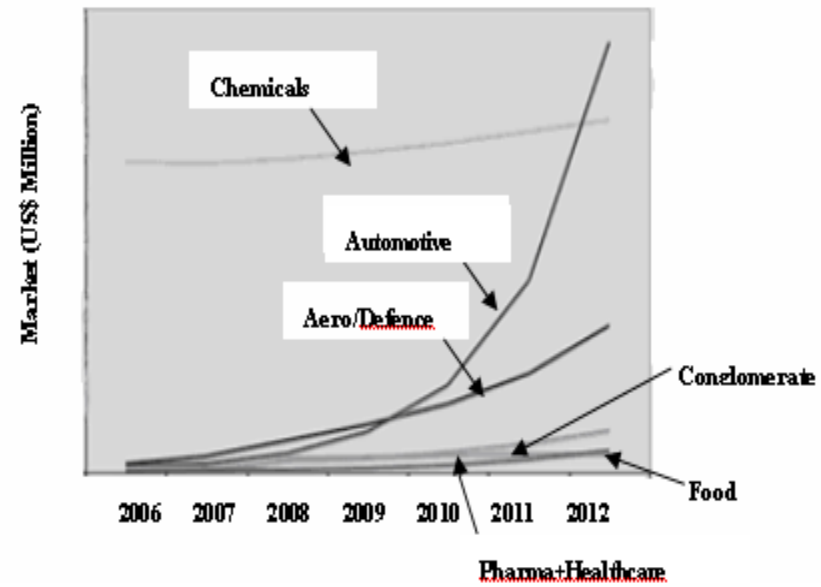


Fig. 2. Nanotechnology market opinion 2006-2012

Nanomaterials may be categorized depending on the location of the nanoscale structure in the system (Figure 3). This leads to a division of nanomaterials into three main categories, which then can be further divided into subcategories:

- Materials that are nanostructured in the bulk;
- Materials that have nanostructure on the surface; and
- Materials that contain nanostructured particles.

After an initial literature review, and when considering the information needed in order to describe a nanomaterial from a physical and chemical perspective when estimating the hazard of nanomaterials, we propose the following nine properties as being important: 1) Chemical composition, 2) Size, 3) Shape, 4) Crystal structure, 5) Surface area, 6) Surface chemistry, 7) Surface charge, 8) Solubility, and 9) Adhesion, defined as the force by which the nanoparticles and it components are held together." The Danish researchers then went ahead and combined their categorization framework from above with this list of properties to construct a hazard identification scheme (Table 1).

Israel is one of leaders in Nanotechnology, not only in fundamental academic researches but mainly in industrial researches and founding start-up companies. Figure 4 presents the new elaboration in the field of environment friendly nanotechnologies one of the leader Israeli companies: International Nanotechnology Research Center Polymate with a branch in Berlin, Germany.

Nanostructured composites based on Interpenetrated Polymer Network [7-11]

This project is oriented to prepare nanocomposites based on interpenetrated polymer network (IPN), such as polyurethanes, epoxies and acrylate by way of creating nanoparticles of SiO_2, TiO_2 and other metal oxides during a technological stage from a liquid phase. Using as interpenetrating polymer networks principle in production of composite materials provides a unique possibility to regulate their both micro-and nanostructured properties Formulation of a new class of nanocomposite materials is characterized by the absence of contaminants for a network polymers technology. As a main component of such technology we are using branched (dendro)-aminosilanes that at the first stage are curing agents for many oligomers .

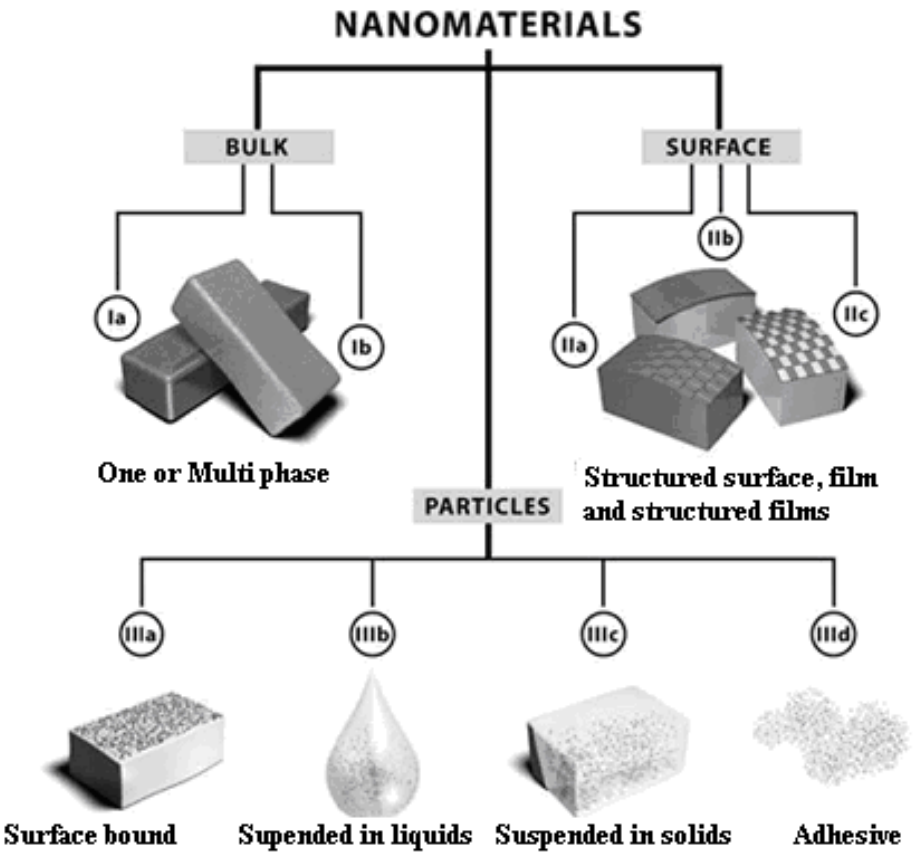


Fig. 3. Classification of nanomaterials

Properties Materials	Chemical composition	Size	Shape	Crystal structure	Surface area	Surface chemistry	Surface charge	Solubility	Adhesion
Bulk Ia	+	-	-	-	+/-	+/-	+/-	+	+
Multiphase Ib	+	+	+	-	+	+	-	+	+
Structured Surface IIa	+	+	+	-	+	+	-	+	+
Film IIb	+	+	+	-	-	+	-	+	+
Structured film IIc	+	+	+	-	-	+	-	+	+
Structured boundNPs IIIa	+	+	+	+	+	+	+	+	+
NPs suspended in liquids IIIb	+	+	+	+	+	+	+	+	+
NPs suspended in solids IIId	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Airborn NPs IIIe	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Table 1 Properties of nanomaterials with point of view their hazard

The proposed dendro-aminosilane hardeners give the possibility to introduce the siloxane fragments into aromatic structure of diphenylolpropane based epoxy-amine network polymers. Additional hydrolysis of aminosilane oligomer creates the secondary nano-structured network polymer that improves the service properties of the compound. Branched (dendro) polyamine hardeners are novel direction in epoxy and cyclocarbonate and acryl resins chemistry.

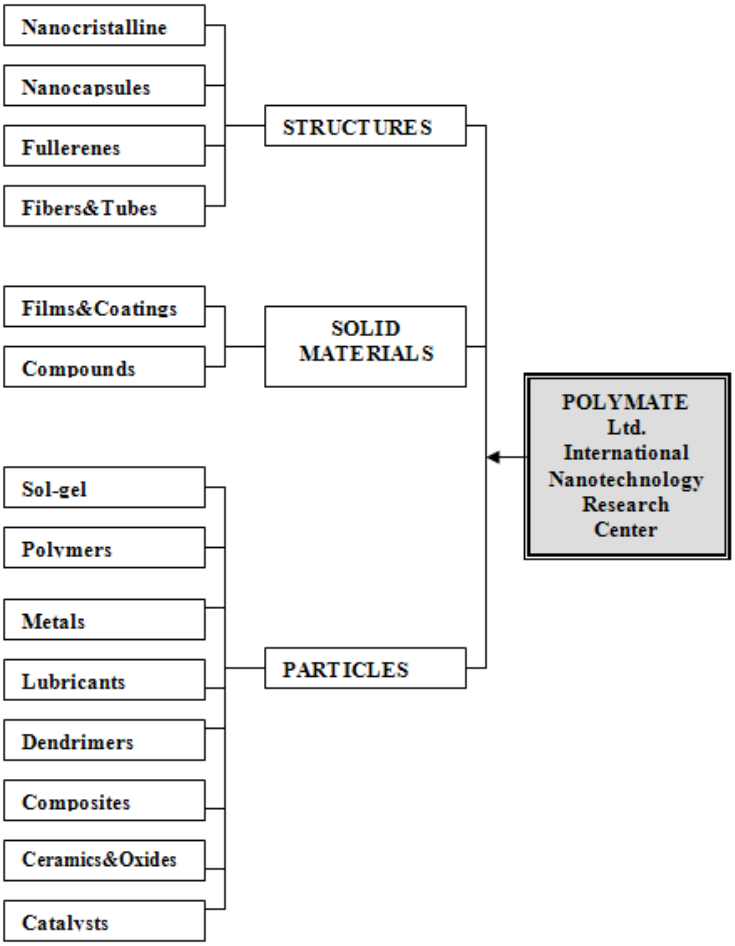
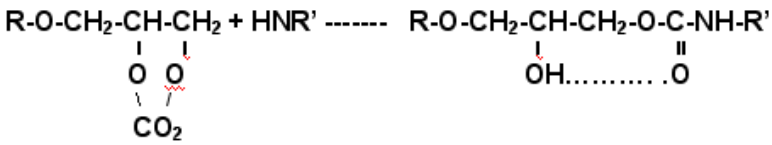


Fig. 4. Nanotechnology material engineering field of activity of Polymate Ltd.-INRC

The new hardeners give rise to formation of IPN of a polymerized resin with a polysiloxane network by the hydrolytic polycondensation of silane groups. IPN network may be formed on the base of epoxy- cyclocarbonate oligomers. It was found that at least 0.1 equivalent weight of silane per epoxy resin equivalent weight may result in IPN formation. It has been known that epoxy resin has low resistance to acetone and methanol attack. IPN film provides increasing the resistance.

Novel hybrid nonisocyanate polyurethane based nanocomposites (HNIPU) was received by the following reaction**:**

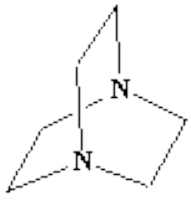


Pilot production of two component paints, top coatings, adhesives and floorings are obtained. Figure 5 illustrated industrial application of the IPN flooring. The two-component compound have unique properties that combine the best mechanical properties of polyurethane and chemical resistance of epoxy binders.

Fig.5. IPN flooring (Tosaf Compaunding Co., Israel)

Nanocomposites based on hybrid organo-silicate matrix [12-17]

By using a principle of forming nanostructure by creating nanoparticles during a technological process from a liquid phase, Polymate has elaborated a few of composites based on different kinds of soluble silicates. Significant increasing of silicate matrix strength and toughness was reached by incorporation of special liquid additives, such as TFS, which effect as a microcrystallizing nucleator on the technological stage and later they colmatage the pores of silicate matrix. Our last elaborations are mainly applying a novel type of soluble silicate contained organic cations, for example, the DABCO

()-based organic alkali soluble silicate.

Polymer nanocomposites with very low permeability and high resistance to aggressive environments [18-22]

Novel chemically resistant polymer materials were elaborated with adding nano-size inorganic active fillers that react with aggressive medium into which they are introduced, forming a new phase of high-strength hydrate complexes. This enhanced bonding occurs upon the penetration of aggressive media into active nano-fillers containing polymer material. The chemical resistant properties of the forming polymer materials are activated by harsh environmental conditions where polymer systems without additives remain defenseless to chemical corrosion.

Polymate Ltd..,INRC has developed an extensive product range of such active nano-fillers for upgrading the most common polymers against a wide variety of aggressive media including acids, sea water, fluorine, alkalis and more.

Novel metallic matrix nanoreinforced materials produced by method of super deep penetration [23]

Technological process on the basis of new physical effect “superdeep penetration” allows to make from the known tool steels (for example, HSS) new composite materials (Figure 6). These materials possess the increased level of properties, can be used for re-

placement base steels in metal-cutting and stamp tool. In some cases new materials can be used for replacement of a hard metal (on the basis of WC) in the tool for mining (for example, cutters of coal and mining machines, Figure 7). The application of technology developed allow to increase the service life of tools up to 1.5-5.0 times compared to the common used tools. The technology can be applied for the volume strengthening practically any type of instrumental steels.

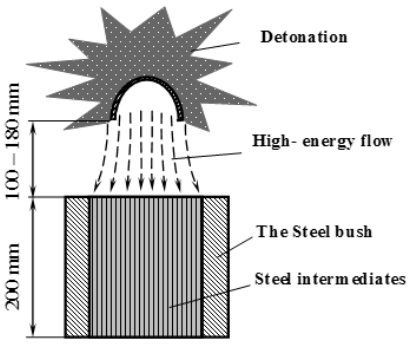


Fig.6. Principal scheme of superdeep penetration of micro-particles into metal body

Fig.7. The tools for coal cracking strengthened by SDP method

Use of new physical effect "super deep penetration" (SDP) allows to receive composite materials on the basis of aluminium, with the set anisotropy of physical and chemical properties. Use of features of process SDP allows to change properties of a material qualitatively. In micro volume electro conductivity of aluminium can change in several times. In preparation it is received electro conductivity, in mutually perpendicular directions differing in 2 times. These materials are intended for new electric and electronic devices. The effect from use of a new aluminium material in electric installations and electronic control systems will make, due to reduction in expenses for expensive materials, hundred millions and billions dollars USA. Cost of process of rearrangement of structure of aluminium preparation does not exceed 40 USD/kg. By industrial production of such material its cost can be decreased in 2-3 times. From individual preparation can be made tens electric and thousand electronic devices. Process SDP is high-efficiency and does not demand the expensive equipment. The new technology of volumetric reorganization of aluminum, creation zones of nano-structures, the materials received on this basis, will find wide application by manufacture of electric installations and electronic devices.

Water-dispersion paint composition with biocide properties based on silver nano-powder [24]

We have elaborated advanced bioactive coating with using silver nanoparticles. As found in numerous studies during the last two decades, particles with dimensions in nanometer scale (10^{-9} - 10^{-8} m) possess peculiar properties, different from those of atoms and ions on the one hand and of bulk substance on the other. These silver nanoparticles was received by the novel BAR-synthesis. The biological activity of varnish-paint materials modified by silver nanoparticles was estimated on the following microorganisms:

- Escherichia coli (E. Coli 1257) as a conventional model of bacterial contamination of the environment;
- Coliphage (RNA-phage MS-2) as a model of viral infection, including influenza A and B, hepatitis A, et al;

- Mold fungi (Penicillinum Chrysogenum) as a typical representative of micro-flora of the dwellings and a model of fungicidal contamination;
- Spores as a model of spores and other microflora.

The data of the testing confirms the significant advantages of elaborated water-born acrylic bioactive coatings.

Nanocellulose and biodegradable composite materials [25,26]

The new nano-scale cellulose product (NanoCell) with CI crystalline modification was prepared using advanced, environmentally friendly, resource-save and cheap technology. The developed technology permits producing NanoCell in pilot and industrial amounts. NanoCell product can be manufactured in the form of dispersions, high solid paste and dry powder.

The FDA-approved aqueous polymer nanostructured composition CreenCoat is applied for protective covering of paper and board. The coating layer imparts to material barrier properties against permeation of water, grease, oxygen and some other substances. Waste of coated material can be repulped and used in paper industry or decomposed in nature due to its biodegradability (Figure 8).

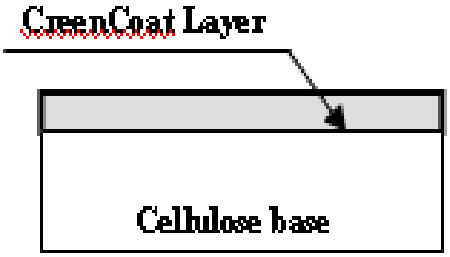


Fig.8 The new nano-scale cellulose product

The GreenCoat emulsion is coated on cardboard surface by means of bar - coater and dried at temperature 150-170 ^{o}C for 30-60 sec. Then the GreenCoat glazing hot melt composition is coated on first layer by means of bar-coater at temperature 130-135 ^{o}C and air cooled

Waste of coated material can be repulped and used in paper industry or decomposed in nature due to its biodegradability (Figure 9).

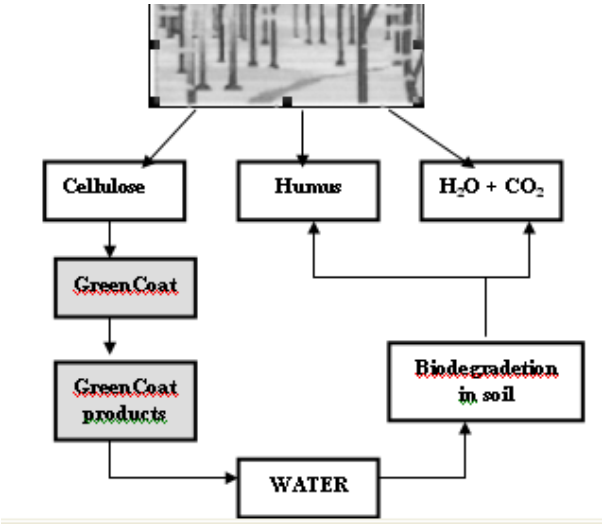


Fig.9 Recycling of the biodegradable coatings

References

1. http://cientifica.eu
2. http://search.dainfo.com/inni/Template1/Pages/ShowMap.aspx?isDebug=true&initLoadVars=true&showcategory=230
3. http://www.researchandmarkets.com/reportinfo.asp?report_id=586187
4. http://www.knowledgefoundation.com/events/2130931.htm
5. http://www.ccmr.cornell.edu/images/pdf/CCMR-2003-IRG-B.pdf
6. Chvalun Y: Polymeric nanocomposires, J. "Pripoda", No 7, (2007)
7. Figovsky O.: Active Fillers for Composite Materials: Interaction with Penetrated Media ,Encyclopedia of surface and colloid science, N.Y. vol. 1, pp. 94 – 96, (2006)
8. Figovsky O, Shapovalov L, Axenov O.: Advanced coatings based upon non-isocyanate polyurethanes for industrial application. Surface Coatings International, Part B: Coatings Transactions, vol. 82, B2, pp.83-90. (2004)
9. Figovsky O, Shapovalov L: Nanostructured Hybrid Nonisocyanate Polyurethane Coatings. Paint and Coatings Industry, No. 6, pp.36-44, (2005).
10. Figovsky O, Shapovalov L:: Organic-inorganic Nanohybrids Materials for Coatings, Book of Abstract of E-MRS Conference (Symposium E), Warsaw, Poland, p. 124,. (2005)
11. Ferreiro V, .Schmidt G, .Han C, .Karim A.: Dispersion and Nucleating Effects of Clay Fillers in Nanocomposite Polymer, Polymer Nanocompositte. Synthesis, Characterization and Modeling, ACS Symposium,, Series 804, Washigton DC, pp. 177-193, (2000)
12. Figovsky O.: US patents: 6,120,905; 6,960,619
13. Figovsky O., Gutman E.: Carbon Fiber Reinforced Silicate-Polymer Composite Materials. Proceedings of International Conference on Composite Materials and Energy (ENERCOMP - 95), Montreal, Canada, pp.499-502, (1995).
14. Figovsky O.: New Polymer and Silicate Matrix for Composite Materials. Proceedings of Ninth Annual International Conference on Composite Engineering, San Diego, California, USA, pp.205-206, (2002).
15. Figovsky O.: Nanocomposite Bonding Composition Based on Hybrid Organic-silicate Matrix. Abstracts of the International Symposium on Bond Behaviour of FRP in Structures, Hong Kong, China, No. BBC S0064, (2005).
16. Buslov F., Shapovalov L., Figovsky O.: Advanced Synthesis of Organo-Inorganic Nanohybrid Materials for Coatings.. Proceedings of Thrid World Congress "Nanocomposites 2003", San Francisco, California, USA., p. 32/1-7, (2003)
17. Figovsky O, Shapovalov L:: Nanocomposite Coatings Based on Nonisocyanate Polyurethanes and Hybrid Binder. Proceedings of the 80th JSCM Anniversary Conference "New Fields in Colour and Coatings", Tokyo, Japan, pp. 34-37, (2007)
18. Figovsky O.: Composite Materials with a Microstructure which Gives the Possibility Increasing Service Properties During Exploitation. The Structural Integrity of Composite Materials & Structures, A Residential Meeting & Workshop, Isle of Capri, Italy, (2001.)
19. Figovsky O. Sklyarsky L., Sklyarsky O.: Polyurethane Adhesives for Electronic Devices. Journal of Adhesion Science and Technology, vol.14, no.7, pp.915-924, (2000)
20. Potashnikov R., Birukov O., Figovsky O, De Shrijver A.: Nanostructured Acrylic Uv-curable Foam - Sealant. Abstract of the 11th Israel Materials Engineering Conference, Haifa, Israel, p.134, (2003)

21. Figovsky O., Blank N.: Novel active nanofillers for increasing chemical resistance and durability of polymer composite materials. The 15th International Conference "Additives 2006", Las Vegas, Nevada, USA, , pp. 9/1-9/12, (2006).

22. Figovsky O, Blank N.: Nanocomposite Based on Polymer Matrixes with Increasing Durability. Abstracts of the 12th Israel Materials Engineering Conference, Beer-Sheva, Israel, p. 102. (2006)

23. Usherenko S, Figovsky O, Usherenko Yu.: Receiving of nanomaterials in volume og metals and alloys in a`mode of superdeep penetration. Book of abstracts of First International Conference RAR-2006, Voronezh, Russia, pp. 73-77, (2006)..

24. Kudryavtzev B., Figovsky O., Egorova E., Revina A, Buslov F., Beilin D.::The use of nanotechnology in production of bioactive paints and coatings, J. Scientific Israel-Trchnology Advantages, vol. 5, No. 1-2,pp, 209-215, (2003)

25. Ioelovich M., Figovsky O.: Porous Structure and Barrier Properties on Polymer Materials. Proceedings of Ninth Annual International Conference on Composite Engineering. San Diego, California, USA, pp.321-322, (2002).

26. Ioelovich M., Figovsky O.: Study of Nanoplastics Contained Fillers of Various Types. Abstracts of ECCM-11, Rhoges, Greece, B-039, (2004)

GREENER BIOMIMETIC APPROACH TO THE SYNTHESIS OF NANOMATERIALS AND SUSTAINABLE APPLICATIONS OF NANO-CATALYSTS

Rajender S. Varma,
Sustainable Technology Division, National Risk Management Research Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency, 26 West Martin Luther King Drive, MS 443, Cincinnati, Ohio 45268, USA

Keywords: Green Chemistry, Biorenewable materials; Greener nanoparticles; Nanotoxicology; Zerovalent nanoiron; Sustainable remediation.

The generation of engineered nanomaterials represents a major breakthrough in material science and nanotechnology-based materials. These products have moved beyond the laboratory setting to the 'real world'. More than 1000 of such products are currently on the market (www.nanotechproject.org) of which a large majority are incorporated in everyday personal care products, cosmetics and clothing. The developments of new consumer products are expected to impact almost every industrial and manufacturing sector, including medicine and drug delivery. It is anticipated that commercialization of nanomaterials and nano-assisted devices will grow into a $1 trillion industry[1] by 2015. It is needless to emphasize that the successful commercialization of this disruptive technology is important for varied applications to humans and global growth, but serious attention is needed for the assessment of potential health and environmental impacts of these materials.[1-3]

It is a well-known fact that the health risks of exposure to nanoparticles are poorly understood and need to be addressed expeditiously.[4] Their production and use are practically unregulated,[5] especially in the developing world. This is particularly disheartening when the new nano-based entities are being created and introduced into consumer products at an alarmingly rapid rate thus stressing the urgent need for oversight mechanisms. Since most of innovations in nanotechnology originate from research groups that are small startup businesses, their ultimate survival depends on guidelines from regulatory bodies and would be adversely impacted by the enhanced cost burdens associated with such increased oversight.[6] The health and safety regulations will have to carefully deliberate the cost burden of regulatory testing that will in turn play an important role in prioritizing risks associated with nanomaterials.[7]

The emerging area of *Green Chemistry* is "the utilization of a set of principles that reduces or eliminates the use or generation of hazardous substances in the design, manufacture, and application of chemical products" and envisages minimum hazard as the performance criteria while designing new chemical processes.[8] The implementation of green chemistry principles in the development of the new nanomaterials and applications is all the more significant in view of the fact that the technology is in an early stage of development and is expected to be widely applied and distributed around the globe. Understanding the structure-function relationships that relate particularly to nanomaterials and collection of 'key' data for life cycle assessment (LCA) of such processes could lead to new "design rules" for generation of high-performance nanoscale substances that are benign and eco-friendly.[9]

The bottom-up approach to the generation of nanoparticles often requires the use of an aggressive chemical reducing agent such as sodium borohydride, hydrazine, and a capping agent and may additionally involve a volatile organic solvent such as toluene or chloroform. Although these methods may successfully produce pure, well-defined metal nanoparticles, the cost of production is relatively high both materially and environmentally. Consequently, there is an unequivocal need to develop more cost-effective and environmentally benign alternatives to these existing methods. The choice of an environmentally compatible solvent

system, an eco-friendly reducing agent, and a nonhazardous capping agent for stabilizing the nanoparticles are three main criteria for a "green" nanoparticle synthesis.

Our unique approach is to develop 'greener' synthetic strategies to prepare these nanomaterials via several chemical pathways using benign reagents in the matrix in which they are to be used, thus reducing the risk of exposure or eliminating the use and generation of the hazardous substances normally used. The synthesis of nanometal/nanometal oxide/nanostructured polymers and subsequent stabilization (using dispersants, biodegradable polymers, etc.) in a 'greener' fashion involves the use of natural renewable resources such plant extracts, biodegradable polymers, sugars and agricultural residual waste (red grape pomace). These nano-catalysts may help degrade pollutants that are present in soil samples and water.

The presentation summarizes our sustainable synthetic activity for the preparation of nanoparticles involving benign alternatives which reduces or eliminates the use and generation of hazardous substances. Vitamins B_1, B_2, C, and tea and wine polyphenols which function both as reducing and capping agents, provide extremely simple, one-pot, green synthetic methods to bulk quantities of nanospheres, nanorods, nanowires, and nanoballs of aligned nanobelts and nanoplates of the metals in water without the need for large amounts of insoluble templates.[10a]

A bulk and shape-controlled synthesis of noble nanostructures with various shapes such as prisms, cubes, and hexagons occurs via microwave (MW)-assisted spontaneous reduction of noble metal salts using aqueous solution of α-D-glucose, sucrose, and maltose.[10b] A general method has been developed for the cross-linking reaction of poly (vinyl alcohol) (PVA) with metallic systems such as Pt, Cu, and In; bimetallic systems, namely Pt-In, Ag-Pt, Pt-Fe, Cu-Pd, Pt-Pd and Pd-Fe,[10c] and single-wall carbon nanotubes (SWNT), multi-wall carbon nanotubes (MWNT), and Buckminsterfullerene (C-60).[10d] The strategy is extended to the formation of biodegradable carboxymethylcellulose (CMC) composite films with noble nanometals;[10e] such metal decoration and alignment of carbon nanotubes in CMC is possible using MW approach[10f] which also enables the shape-controlled bulk synthesis of Ag and Fe nanorods in poly (ethylene glycol).[10g] A cleaner approach to formation of tantalum oxide nanoparticles is optimized.[10h] We have summarized the use of MW irradiation for the greener production of silver nanostructures.[10i]

A newer form of carbon-doped porous titania that can be useful for visible-light induced photodegradation of pollutants has been prepared using a benign natural polymer, dextrose.[11] This general and eco-friendly protocol utilizes dextrose to create a spongy porous structure and can be extended to other transition metal oxides such as ZrO_2, Al_2O_3, and SiO_2. The noble nanocrystals undergo catalytic oxidation with monomers such as pyrrole to generate noble nanocomposites which have potential functions in catalysis, biosensors, energy storage systems, and nanodevices. Wet synthesis of Ag cables wrapped with polypoyrrole has been demonstrated at room temperature without using any surfactant/capping agent and/or template.[12]

MW hydrothermal process delivers magnetic nanoferrites[13] and micro-pine structured catalysts are obtainable in water from readily available metal salts.[14] Sustainable route to nano particles using polyphenols from winery waste,[15] their numerous eco-friendly applications in catalysis,[16,17] toxicity[18] and environmental remediation[19] will be highlighted.

It is appropriate to envision that these nano-based entities such as nano-catalysts may help degrade existing pollutants that are present in soil samples and water bodies. The author's laboratory in collaboration with VeruTEK Technologies, CT, USA, is exploiting such possibilities in truly 'greener' remediation efforts globally.[19a] The benefits of the new green-synthetic protocols over the conventionally used processes include: 1) only naturally occurring nonhazardous materials are used, 2) no hazardous waste is pro-

duced, 3) reduced processing is required, 3) the materials are more stable, easily stored, and transported, and 4) the materials can be more readily produced around the world.

References

1. T. Xia, N. Li, A. E. Nel, Annu. Rev. Public Health, 30, 137 (2009).
2. M. C. Rocco, J. Nanopart. Res., 3 (5-6), 353 (2001).
3. Royal Society of London Nanoscience, and Nanotechnology. Opportunities and Uncertainties; Vol. 19 (04) (2004); www.nanotec.org.uk (published on 29th July 2004).
4. M. Kandlikar, G. Ramachandran, A. D. Maynard, B. Murdock, W. A. Toscano, J. Nanopart. Res., 9, 137 (2007).
5. A. Wardak, M. E. Gorman, N. Swami, D. Rejeski, Environmental Regulation of Nanotechnology and the TSCA. Technol. Soc. Mag., IEEE, 26, 48 (2007).
6. J. C. Monica Jr, M. E. Heintz, P. T. Lewis, Nat. Nanotechnol., 2, 68 (2007).
7. R. Owen, R. Handy, Environ. Sci. Technol., 41, 5582 (2007).
8. P. T. Anastas, J. C. Warner, Green Chemistry Theory and Practice (1998) New York: Oxford University Press.
9. J. A. Dahl, B. L. S. Maddux, J. E. Hutchison, Chem. Rev., 127, 2228 (2007).
10. (a) M. N. Nadagouda, R. S. Varma, Green Chem., 8, 516 (2006); M. N. Nadagouda, R. S. Varma, Green Chem., 10, 859 (2008); M. N. Nadagouda, R. S. Varma, Cryst. Growth Des. 7, 2582 (2007); (b) M. N. Nadagouda, R. S. Varma, Cryst. Growth Des., 7, 686 (2007); (c) M. N. Nadagouda, R. S. Varma, Macro. Rapid Commun., 28, 465 (2007); (d) M. N. Nadagouda, R. S. Varma, Macro. Rapid Commun., 28, 842 (2007); (e) M. N. Nadagouda, R. S. Varma, Biomacromolecules, 8, 2762 (2007); (f) M. N. Nadagouda, R. S. Varma, Macro. Rapid Commun., 29, 155 (2008); (g) M. N. Nadagouda, R. S. Varma, Cryst. Growth Des., 8, 291 (2008); (h) B. Baruwati, R. S. Varma, Cryst. Growth Des., 10, 3424 (2010); (i) M. N. Nadagouda, T. Speth, R. S. Varma, Acc. Chem. Res., 44, 469 (2011)
11. M. N. Nadagouda, R. S. Varma, Smart Mater. Structures, 5, 1, (2006).
12. M. N. Nadagouda, R. S. Varma, Macro. Rapid Commun., 28, 2106 (2007).
13. B. Baruwati, M. N. Nadagouda, R. S. Varma, J. Phys. Chem. C., 112, 18399 (2008).
14. V. Polshettiwar, M. N. Nadagouda, R. S. Varma, Chem. Commun., 6318 (2008).
15. B. Baruwati, R. S. Varma, ChemSusChem, 2, 1041(2006).
16. V. Polshettiwar, R. S. Varma, Chemistry: Europ. J. 15, 1582 (2009); R. Luque, B. Baruwati, R. S. Varma, Green Chem., 12, 1540 (2010); A. M. Balu, B. Baruwati, E. SeR. Rrano, J. Cot, J. Garcia-Martinez, R. S. Varma, R. Luque, Green Chem., 13, 2750 (2011).
17. V. Polshettiwar, B. Baruwati, R. S. Varma, Green Chem., 11, 127 (2009); V. Polshettiwar, B. Baruwati, R. S. Varma, ACS Nano, 3, 728 (2009); V. Polshettiwar, B. Baruwati, R. S. Varma, Chem. Commun., 1837 (2009); V. Polshettiwar, R. S. Varma: Tetrahedron, 66, 1091 (2010); V. Polshettiwar, R. S. Varma, Green Chem., 12, 743 (2010); J. Virkutyte, R. S.Varma, Chem. Sci. 2, 837 (2011).
18. (a) M. N. Nadagouda, A. Castle, R. Murdock, S. M. Hussain, R. S. Varma: Green Chem., 12, 114 (2010); (b) M. Moulton, L. Braydich-Stolle, M. Nadagouda, S. Kunzelman, S. M. Hussain, R. S. Varma, Nanoscale 2, 763 (2010).
19. (a) G. E. Hoag, J. B. Collins, J. Holcomb, J. Hoag, M. N. Nadagouda, R. S. Varma, J. Mater. Chem., 19, 8671 (2009); (b) J. Virkutyte, B. Baruwati, R. S.Varma, Nanoscale, 2, 1109 (2010); (c) V. Smuleac, R. S.Varma, S. Sikdar, D. Bhattacharyya, J. Memb. Sci., 379, 131 (2011).

Disclaimer: This article was authored by a U.S. Government employee. The views expressed in this article are those of the author and do not necessarily reflect the views and policies of the U.S. Environmental Protection Agency. The use of trade names does not imply endorsement by the U.S. Government

GREEN NANOTECHNOLOGY: AN ENVIRONMENTALLY BENIGN APPROACH WITH IMPLICATIONS IN NANOMEDICINE AND HIGH-TECH INDUSTRY

Kattesh V. Katti, MSc.Ed, PhD, DSC, FRSC,
University of Missouri, Departments of Radiology and Physics, Columbia, MO USA

A myriad of nanoconstructs (including gold nanoparticles) are currently used as building blocks in nanomedicine and various pharmaceuticals design for disease detection and therapy, and in a wide spectrum of technology applications including in alternate energy production, sensors in auto, telecommunications and medical industry.The global nanotechnology industry produces billions of tons of various chemical precursors for use in the fabrication and manufacture ofnanotechnology-based products.Therefore, the environmental impacts of various nanotechnological production processes and finished products that are embedded with a wide spectrum of nanoparticles must be addressed right at the time of inception. As the nanorevolution unfolds, it is imperative to develop 'Nano-Naturo' connections between Nanotechnology and Green domains of the nature. Global green economy has been touted to contribute over $2 Trillion dollars over the next decade. Therefore, the production of nanoparticles under nontoxic green conditions is of vital importance to address growing concerns on the overall toxicity of nanoparticles within the environment and also for subsequent applications in medical and technological industry. We have considered the role of plants and plant species for the production of nanoparticles because the direct utility of plants and various phytochemicals in the manufacture of nanotechnology-based products will result in the creation of an important symbiosis between Nanotechnology and Green Chemistry. We have established this important connectivity between plant/agricultural sciences with nanotechnology to develop 'Green Nanotechnology' processes. Through a series of recent ground breaking discoveries, we have demonstrated that phytochemicals occluded in Cumin, Cinnamon, Soy, Tea and various plants and herbswill serve as reservoir of cocktail of phytochemicals including complex polyphenols, proteins and saccharides. These phytochemicals possess appropriate redox chemistry and capabilities to convert metals into corresponding biocompatible nanoparticles. Nanoparticles derived from our 100%green nanotechnology approaches will find utility in subsequent applications in a myriad of industrial sectors. Functionalized gold nanoparticles are currently used in the development of molecular imaging and therapy agents and also in a variety of technology applications ranging from sensors in automotive industry, telecommunications to energy production and storage. Currently the production of gold nanoparticles utilize environmentally toxic sodium borohydride and other hazardous chemicals in the overall production scheme. Our approach to green nanotechnology is 100% enviro-friendly as nanoparticles of gold are produced by simple mixing of gold salts with phytochemicals extracted from Cumin, Cinnamon, Soy, or Tea in water.

Our results have also shown that glyco proteins and carbohydrates from Gum Arabic (GA), which is extracted from Acasia trees, provide a non toxic coating on gold nanoparticles (GA-AuNPs) making them suitable in cancer imaging and treatment. Therefore, our approach to green nanotechnology creates a renaissance symbolizing the indispensable role of Mother Nature in all future nanotechnologicaldevelopments[1-10]. Toward our focus on green nanotechnology aimed at the development of nanomedicine pharmaceuticals, we hypothesized that the proteins ((glycinin, conglycinin and trypsin inhibitor along with isoflavones (genistein, diadzein and glycitein) and phytoestrogens of Soybeans and Epigallocatechingallate (EGCG) of Tea will provide a coating of phy-

tochemicals on gold nanoparticles thus, paving an unprecedented process for the production and stabilization of biocompatible gold nanoparticles in a singular 100% green process. We, herein, present details of Green Nanotechnological processes that involve the production of well-defined gold nanoparticles by simple mixing of various herbs, and plants with gold salts. The phytochemical coatings on nanoparticles have rendered nontoxic features to these 'Green Gold Nanoparticles' as demonstrated through detailed MTT assays performed on normal fibroblast cells. These 'Green' gold nanoparticles were used as molecular imaging agents using the X – ray computer tomography techniques. The Gum Arabic (GA-AuNP) coated gold nanoparticles have shown excellent therapeutic efficacy in treating prostate cancers. This presentation will include: (a) details on green nanotechnology for the production gold nanoparticles for use in in molecular imaging in visualizing lesionsand (b)clinical translation efforts of GA-AuNPs involving therapeutic efficacy in treating prostate tumor bearing animals. The overall oncological implications on how Green Nanotechnology will provide significant benefits to cancer patient community will be discussed. This lecture will also discuss our contributions to the global green nanotechnology economy.

Green nanotechnology in medicine

Green nanotechnology Based Synthetic Routes:

Phytochemicals such as cinnamon aldehyde (in cinnamon) orEpigallocatechin-gallate (EGCG in Tea) have ideal redox couples for the reduction of gold salts to gold nanoparticles (Figure 1). The gold nanoparticles derived from cinnamon and tea havebeen fully characterized and our latest studies have shown excellent molecular imaging and therapy applications (3-6).

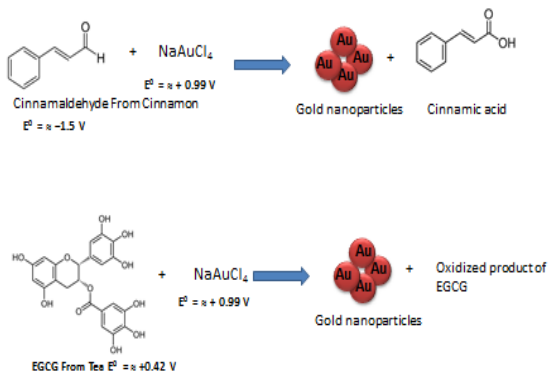


Figure 1: The redox potential of the $AuCl_4^-/Au$ is 0.99 V (SHE), significantly positive than aromatic aldehyde (−1.5 V) or Epigallocatechin Gallate (0.42 V) and therefore redox chemistry drives the nanoparticles synthesis

Likewise, combination of glyco protein and carbohydrates structures of naturally available Gum Arabic(GA), when mixed with gold nanopartciels, creates a robust coating around the nanoparticulate surface to form GA-AuNPs (1,2,11).

Synthesis and Characterization of GA-^{198}AuNPs:

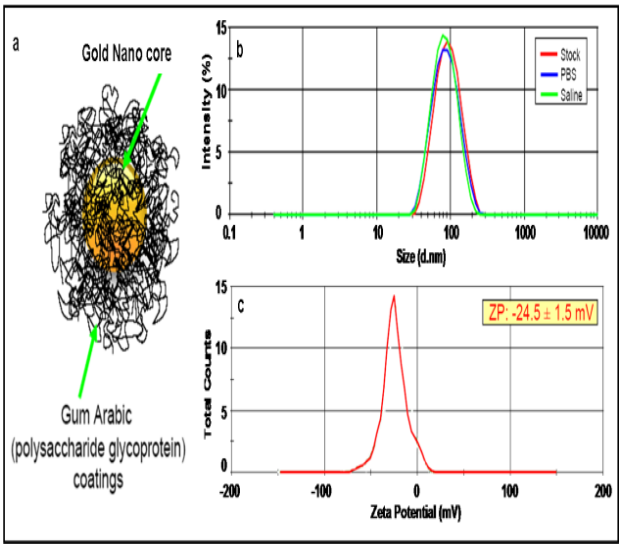


Figure 2.Physicochemical characterization of gum arabic glycoprotein–functionalized gold nanoparticles (GA-AuNPs). (A) Schematic representation of GA-^{198}AuNPs. (B) Dynamic light scattering spectra representing hydrodynamic sizes of GA-AuNPs suspended in deionized water (stock), normal saline, and phosphate-buffered saline (PBS). (C) Zeta potential (ZP) of GA-AuNPs.

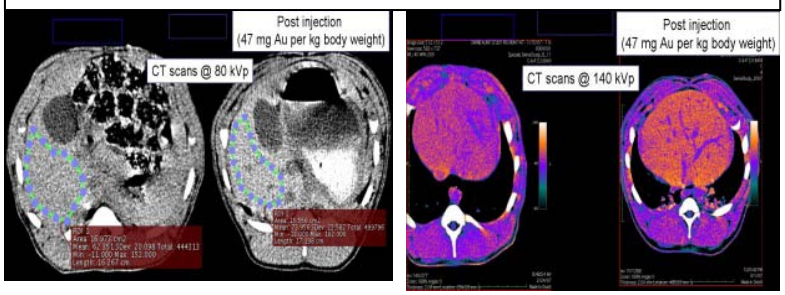
The synthesis and characterization of GA-^{198}AuNPs and GA-AuNPs were performed by following the procedure established in our laboratory(1,2,11). Physicochemical properties such as size, charge, and morphology of GA-AuNPs were determined by TEM and DLS. These data suggest that AuNPs are wrapped with glycoprotein matrix present in GA. The zeta potential of GA-AuNPs was –24.5 ± 1.5 mV and provides crucial information on the stability of nanoparticle dispersion (Figure 2). The stability of GA-^{198}AuNPs was also checked in 10% NaCl, 0.5% cysteine, 0.2 M histidine, 0.5% HSA, and various pH values by monitoring the plasmon wavelength (λmax) and plasmon band width (Δλ) over a 24- to 48-day period. The plasmon wavelength and width in all the above media shifts ~10 nm, indicating that the AuNPs are intact and thus demonstrating high in vitro stability of GA-AuNPs in biological fluids at physiological pH.The utility of green nanotechnology derived gold nanoparticles from our laboratory in molecular imaging and therapy applications are described below.

Gold Nanoparticles In Molecular Imaging For Visualizing Lesions:

The uptake of contrast agents in lesions is a crucial factor in determining the concentration required to visualize lesions. Determination of the minimum amount nanoparticulate levels in a specific tumor required to measure CT images would provide useful insights on the concentrations of AuNP-BBN required to image prostate tumors. Our detailed investigations on the in vivo properties of Gum-Arabic coated gold nanoparticles have provided excellent models to visualize blood veins within the liver. Therefore, we have focused on a detailed CT imaging study in pigs using Gum Arabic stabilized gold nanoparticles. In our studies toward understanding the efficacy of contrast enhancement, juvenile swine were dosed with nanoparticles at a rate of approximately 2-45 mg of gold per kg body weight. CT scans were acquired at several time intervals within two days of the injection using a standard, clinical CT scanner. Scans were obtained prior to dosing for evaluating the change in CT number due to the accumulation of gold in specific tissues. Scans were acquired at both 80 kVp and 140 kVp settings. Standard reconstruction methods and reconstruction filters were used and images were evaluated for the same slice location and for regions of interest over the entire organ in question. Animals were sacrificed following CT scans and tissues were analyzed for

gold concentration using atomic absorption spectroscopy.Within one day of gold nanoparticle administration, the average liver CT numbers increased by approximately 12 Hounsfield units (HU). This corresponded with an uptake of approximately 1.2 mg of gold per cm^3 of tissue. There was a change of density within the spleen as well. Increased conspicuity of the hepatic vessels was perceived and endured (in additional scans) through the study. The observed increase in pixel HU was consistent with biodistribution studies showing that approximately 75% of the injected dose will be taken up in the liver. The swine exhibited no change in clinico-path parameters. Long-term biodistribution studies indicate that nanoparticles of this formulation reside in the liver up to 30 days following administration. Gum Arabic stabilized gold nanoparticles may be used to enhance contrast in an animal model liver over an extended time. The nanoparticles had no deleterious effect on the subject. CT Images of pig liver as obtained through gold nanoparticle contrast enhancements are shown in **Figure 3.**

Figure 3. CT images of Pig- liver



Clinical Translation Studies of GA-AuNPs:

It is important to recognize that the CT images of pig liver as outlined in Figure 1 are the first examples of gold nanoparticle-mediated images of any organ in an animal model. The CT imaging studies in swine will continue to provide useful insights on the effective concentrations of AuNPs required for sustained CT imaging various organs, lesions and prostatic tumors. However, the accumulation and retention of gold nanoparticles within pig livers have provided new insights in addressing metastatic liver cancer. Over 25% of patients with colorectal cancer develop metastasis in liver. However, there are no tumor markers for continuous staging of the metastasis in liver in patients after they have been operated for removal of colorectal tumors. Currently available iodinated agents for CT imaging are unsuitable as the contrast agent is not retained in the liver for a sufficient length of time. The in vivo CT imaging results in swine have demonstrated the efficacy of Gum Arabic-AuNPs for sustained CT imaging of liver and hepatic organs. WE are currently working with oncologists to develop AuNP-Guma Arabic conjugate for use as new molecular imaging agent in monitoring response in human patients with colorectal cancers. Clearly, the efficacy of this new imaging approach as demonstrated in large animals (in pigs) provides compelling evidence for future utilization AuNP-Gum Arabic as a molecular imaging agent in staging treatment response in patients with colorectal cancer.

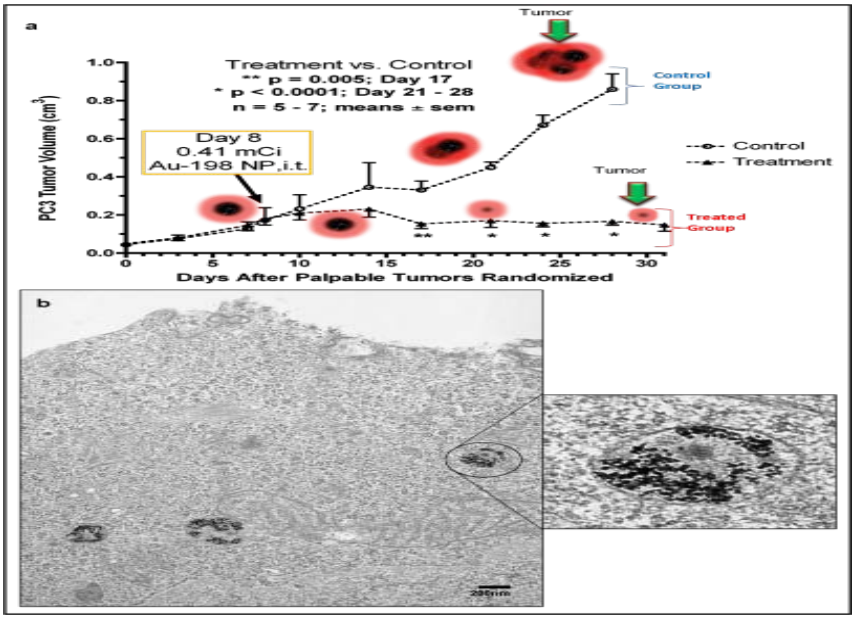


Figure 4: Therapeutic efficacy of GA-198AuNPs in prostate tumor–bearing SCID mice

As part of our therapeutic efficacy stduesi of GA-AuNPs, we have developed the corresponding radioactive gold nanoparticles (GA-^{198}AuNP) and tested them for therapeutic applications in treating human prostate cancer. A single dose of GA-^{198}AuNP was administered via intratumoral injections and regression in tumor volumes was monitored over the period of 30 days. The results of in vivo therapeutic investigations clearly demonstrate the high tumor affinity of GA-^{198}AuNPs in severely compromised immunodeficient (SCID) mice bearing human prostate tumor xenografts. Intratumoral administration of a single dose of β-emitting GA-^{198}AuNPs (70 Gy) resulted in clinically significant tumor regression and effective control in the growth of prostate tumors over 30 days. Pharmacokinetic studies have provided unequivocal evidence for the optimum retention of therapeutic payload of GA-^{198}AuNPs within the tumor site throughout the treatment regimen with minimal or no leakage of radioactivity to various nontarget organs. The measurements of white and red blood cells, platelets, and lymphocytes within the treatment group resembled those of the normal SCID mice, thus providing further evidence on the therapeutic efficacy and concomitant in vivo tolerance and nontoxic features of GA-^{198}AuNPs.

Therapeutic efficacy of GA-^{198}AuNPs:

For therapeutic efficacy and pharmacokinetic studies we used SCID mice bearing a flank model of human prostate cancer derived from a subcutaneous implant of 5×10^6 PC-3 cells. Unilateral solid tumors were allowed to grow for 3 weeks, and animals were randomized at day 0 into control and treatment groups (n = 7) with no significant differences in tumor volume. The reductions in tumor volume were monitored for a period of 30 days post treatment. On day 8, 30 μL of GA-^{198}AuNPs (408 μCi) were injected directly into the tumor to deliver an estimated dose of 70 Gy. Control SCID mice received 30 μL DPBS. Tumors were then measured twice each week. Figure 4A shows results from the single-dose brachytherapy study of GA-^{198}AuNPs in human prostate cancer tumor–bearing SCID mice. Within 1 week (day 14), tumor growth in the treated animals appeared to be slowing (P = 0.413) in comparison to controls. Nine days after GA-^{198}AuNP administration (day 17), tumor volumes were twofold lower (P = 0.0051) for treated animals compared with controls. This significant therapeutic effect was maintained throughout the 30-day study. Three weeks after GA-^{198}AuNP administration, tumor volumes for the control animals were fully fivefold larger than those in the brachy-

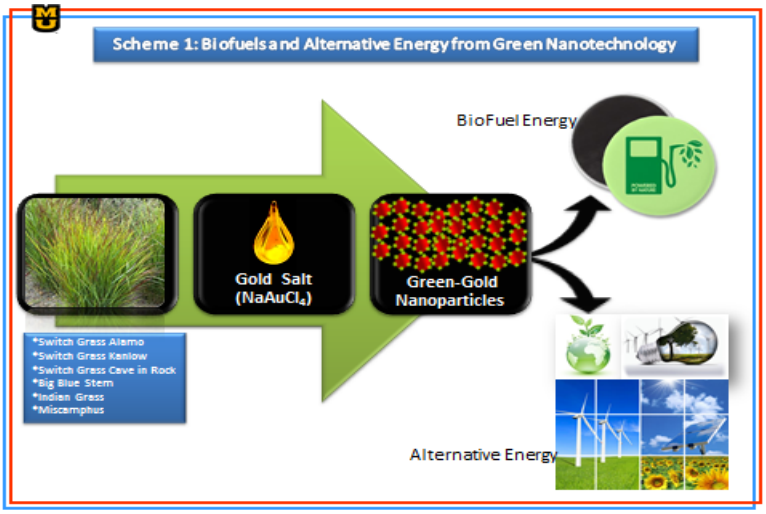
therapy group ($P < 0.0001$; 0.86 ± 0.08 vs. 0.17 ± 0.02 cm^3). On days 16 and 26 one animal from the control group had to be euthanized because of excessive weight loss (N20%). On day 28 the five animals remaining in the control group were euthanized because of continued weight loss, deteriorating overall health status, and risk of tumor ulceration. By contrast, none of the seven animals in the treatment group reached early-termination criteria. They did exhibit a transient weight loss that peaked at –17.6 ± 2.4%on day 17 but recovered to –10.6 ± 2.9% by day 31.Blood parameters were compared between the treatment and control groups with baseline levels obtained from a third group of SCID mice that received no manipulations. Analysis of variance followed by a post hoc Dunnett's test was employed. The mean white blood cell (WBC) count for GA-^{198}AuNP-treated animals ($1.40 \pm 0.21 \times 10^3$ WBC/μL) was not significantly ($P > 0.05$) different from the baseline WBC count ($1.25 \pm 0.13 \times 10^3$ WBC/μL) of the normal SCID mice. By contrast, the WBC count for the untreated tumor-bearing group ($2.20 \pm 0.31 \times 10^3$ WBC/μL) was significantly ($P < 0.05$) elevated by 75% in comparison with baseline measures. Red blood cell counts varied only slightly among the three groups, by approximately 10%, and the hematocrit did not differ among the three groups . Platelet counts were elevated by 60% from baseline for the untreated tumor-bearing animals ($1118 \pm 111 \times 10^3$ platelets/μL vs. $698 \pm 68 \times 10^3$ platelets/μL; $P < 0.05$), whereas those from the brachytherapy group ($752 \pm 104 \times 10^3$ platelets/μL) showed no significant difference ($P > 0.05$)

The overall reduction in tumor volume reached an unprecedented 82%, 3 weeks after single-dose intratumoral administration of GA-^{198}AuNPs (408 μCi) (11). There was no uptake of therapeutic payload in non-target organs, because the small amount (2% to 5%) of the injected dose released from the tumor was subsequently cleared through the renal pathway. Reduction in tumor volume has a direct bearing on the efficiency of chemotherapy and immunotherapy, and has shown indications of a natural immune response. In this context the significant reduction in tumor volume (82%), as shown by GA-^{198}AuNPs in prostate tumor–bearing SCID mice, is an important clinical development showing the potential for clinical translation of this agent in reducing the size of tumors before surgical resection and possibly even reducing or eliminating the need for surgical resection in certain circumstances. To establish the overall therapeutic response we have also monitored body weight loss and other important blood parameters for both the treated and control groups of animals for the entire treatment period. The treatment group showed only transient weight loss, with recovery to normal weight without any early terminations. These data stand in sharp contrast to the data for the untreated control group, which showed continued weight loss and deterioration of health status leading to the early death of two animals. As shown in Figure 3, the measurements of white and red blood cells, platelets, and lymphocytes within the treatment group resembled those of the normal mice without tumors. This observation provides further evidence on the therapeutic efficacy and concomitant in vivo tolerability and nontoxic features of GA-AuNPs. Although hormone therapy is widely used for treating metastatic lesions, the radioactive therapy presented in this article can have a profound influence in the control or ablation (or both) of metastatic lesions. Metastasis of prostate cancer to distant organs occurs via the leakage of tumor cells to blood. It is widely accepted that many currently available clinical treatment modalities fail to effectively remove tumor with clear margins. Therefore, micrometastases cannot be controlled by the currently available clinical modalities. The gold nanoparticulate agent as discussed here has a hydrodynamic size of ~85 nm and has shown effective penetration in prostate cancer (PC-3) cells (Figure 4, B). Therefore, it is conceivable that the GA-^{198}AuNP the-

rapeutic agent can control micrometastases by effectively targeting prostate cancer cells under in vivo profiles.

Therapeutic agents that are used in current clinical practice include ^{125}I or ^{103}Pd radioactive seeds and, yttrium-90 immobilized glass microspheres. Even though these agents are effective, the limited natural affinity of these agents toward tumor vasculature coupled with considerably larger sizes (50–100 μm) as compared to the pore size of tumor vasculature (150–300 nm) results in limited retention andmarked leakage of therapeutic dose away from the tumor site. Such clinical problems have resulted in decreased efficacy, acute toxic side effects, and lower tumoricidal activity of these therapeutic agents. It is important to note here that the hydrodynamic diameter of GA-^{198}AuNPs (85 nm) would be a perfect fit to penetrate into the porous tumor vasculature. The size match of GA-^{198}AuNPs to tumor vasculature allows the injected therapeutic dose to homogeneously disperse within the tumor with consequent easy passage across the endothelium at tumor sites, and thus is effective in targeting to appropriate endocytosed cancer-marking epitopes.Wetherefore infer that green nanotechnology derived GA-AuNps are useful in molecular imaging and therapy. Intratumoral administration of a single dose of β-emitting GA-^{198}AuNPs (70 Gy) resulted in clinically significant tumor regression and effective control in the growth of prostate tumors over 30 days.Therapeutic payload in non-target organs is insignificant, and 2% to 5% of the injected dose is released from the tumor and cleared through the renal pathway. Therapeutic properties of GA-^{198}AuNPs as demonstrated in our studies have the potential to meet clinical demands for reducing the sizes of inoperable prostate tumors, thereby ensuring tumor resolution without complicated resections.

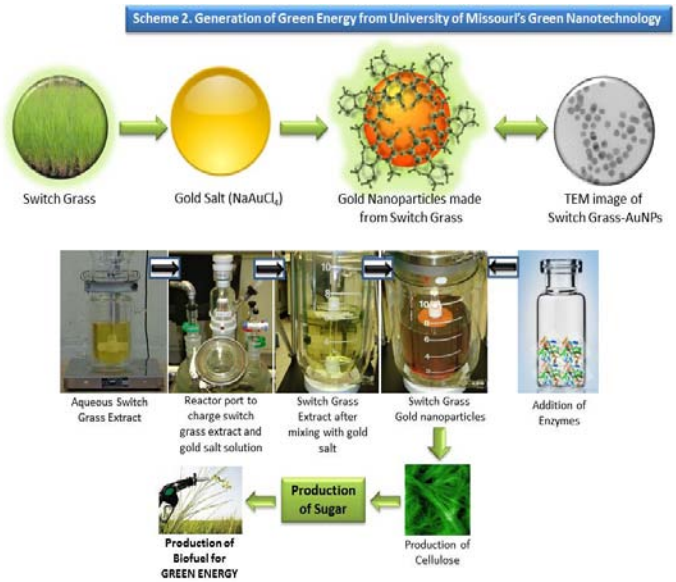
In summary, the creation of gold nanoparticles through green nanotechnology using phytochemicals from cinnamon, tea and glyco proteins from Gum Arabic is feasible. Green nanotechnology will play an important role in contributing to global green economy as new and sophisticated therapeutic agents, pharmaceuticals and various high-tech products embedded with green nanotechnology-based nanoconstructs can be readily developed.



Green nanotechnology in energy:

Production of gold (and other metallic) nanoparticles from phytochemicals from energy crops provides a very attractive pathway to harness increased energy because gold nanoparticles have applications as catalysts in hydrogen production, as reservoirs for energy efficient gases. In addition, the gold nanoparticles provide an excellent platform for the conjugation of a wide range of bioactive enzymes to catalyze the bioenergy

conversion processes. Production of nanoparticles using phytochemicals from switchgrass or other bioenergy feedstock, through interactions with metal precursors, completely eliminates the use of energy consuming toxic chemicals and thus saves tremendous amount of energy. Green nanotechnology approaches utilize bio-based raw materials either directly from plants, including various types of energy crops for the synthesis or as byproducts in the production of engineered nanomaterials, significantly enhance the value of feedstock raw materials by developing nano constructs for use in a plethora of medical, agricultural, hygienic and alternate energy related technological applications.



Our green nanotechnology process is unique because we can generate gold nanoparticles from switch grass, embed gold nanoparticles with enzymes and convert various cellulosic phytochemicals into energy efficient alcohols—all happening in a single pot production process. There is no loss of gold metal in our green nanotechnology process (**Scheme 2**) because the gold metal is recirculated in the conversion of cellulosic materials to alcohols. Our overall objective is to build prototype 'Green Energy Reactors (GER)' which can be deployed for energy generation across the world including in highly remote regions (Patent Pending).

As the applications domain for gold nanoparticles ranges from medicine, environment restoration agents to alternate energy production, generation of gold nanoparticles through phytochemicals from switchgrass provides an untapped green energy resource with tremendous global economic implications. The combined bio, energy and electronics materials market for green nanotechnology products has been estimated to reach 2.3 Trillion dollars by 2020.

Conclusions:

Our pioneering efforts in Green Nanotechnology have provided solid foundations for connecting agriculture with nanotechnology with the ultimate objective of harnessing the tremendous potential of environmentally friendly nanotechnology for use in bioenergy, medicine, electronic materials and in consumer products industry

Acknowledgements: The ongoing research work in nanomedicine and green nanotechnology has been possible through constructive collaborative efforts with several collaborators and coworkers: Ajit Zambre, Ravi Shukla, , Nripen Chanda, Charles W. Caldwell, Kavita Katti, Anandhi Upendran, Cathy Cutler, Evan J. Boote. I am indebted to Professors RaghuramanKannan, Wynn Volkert, John Lever, and Jeff Smith for their invaluable input and support. I gratefully acknowledge encouragement and inspirational

leadership from Dr. Robert Churchill, Dean, School of Medicine, Dr. Robert Duncan, Vice Chancellor for Research; and Dr. Henry White, CEO, Nanoparticle Biochem Inc.; and Greennano Company. Generous funding from the National Institutes of Health, National Cancer Institute, and University of Missouri, Columbia, USA, have catalyzed our research and development efforts for over two decades and are gratefully acknowledged.

References

1. Kannan R, and Katti KV, et al. (2006) Nanocompatible chemistry toward fabrication of target-specific gold nanoparticles. (Translated from eng) J Am Chem Soc 128(35):11342-11343 (in eng).

2. Kannan R, Zambre, A, Chanda N, Kulkarni R, Cutler C, Shukla R, Katti K, Upendran R, Katti KV et al (2011) Functionalized Radioactive Gold Nanoparticles in Tumor Therapy. Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology (accepted).

3. N. Chanda, R. Shukla, A. Zambre, S. Mekapothula, R. R. Kulkarni, K. Katti, K. Bhattacharyya, G. M. Fent, S. W. Casteel, E. J. Boote, J. A. Viator A. Upendran, R. Kannan, and K. V. Katti: (2011) An Effective Strategy for the Synthesis of Biocompatible Gold Nanoparticles Using Cinnamon Phytochemicals for Phantom CT Imaging and Photoacoustic Detection of Cancerous Cells; Pharm Res.,28, 279-291.

4. Nune SK,Katti KV, Kannan, R et al. (2009) Green Nanotechnology from Tea: Phytochemicals in Tea as Building Blocks for Production of Biocompatible Gold Nanoparticles. (Translated from Eng) J Mater Chem 19(19):2912-2920 (in Eng).

5. Katti K, Katti, KV, and Kannan R, et al. (2009) Green Nanotechnology from Cumin Phytochemicals: Generation of Biocompatible Gold Nanoparticles. (Translated from Eng) Int J Green Nanotechnol Biomed 1(1):B39-B52 (in Eng).

6. Katti KK, Kattumuri V, Bhaskaran S, Katti KV, & Kannan R (2009) Facile and General Method for Synthesis of Sugar Coated Gold Nanoparticles. (Translated from Eng) Int J Green Nanotechnol Biomed 1(1):B53-B59 (in Eng).

7. Fent GM, Katti KV, Kannan R et al. (2009) Biodistribution of maltose and gum arabic hybrid gold nanoparticles after intravenous injection in juvenile swine. (Translated from eng) Nanomedicine 5(2):128-135 (in eng).

8. Kattumuri V, Kannan R, and Katti KV et al. (2007) Gum arabic as a phytochemical construct for the stabilization of gold nanoparticles: in vivo pharmacokinetics and X-ray-contrast-imaging studies. (Translated from eng) Small 3(2):333-341 (in eng).

9. Shukla R, Katti KV, Kannan R, et al. (2008) Soybeans as a phytochemical reservoir for the production and stabilization of biocompatible gold nanoparticles. (Translated from eng) Small 4(9):1425-1436 (in eng).

10. Shukla R, Nune SK, Chanda N, Katti K, Mekapothula S, Kulkarni RR, Welshons WV, Kannan R, Katti KV. Soybeans as a phytochemical reservoir for the production and stabilization of biocompatible gold nanoparticles. ScienceEditors' Choice. 2008, 322(5899): 167.

11. Chanda N,Katti KV, Kannan R, et al. (2010) Radioactive gold nanoparticles in cancer therapy: therapeutic efficacy studies of GA-198AuNP nanoconstruct in prostate tumor-bearing mice. (Translated from eng) Nanomedicine 6(2):201-209 (in eng).

ОТ НАУКИ К ПРОИЗВОДСТВУ: ВЕКТОР РАЗВИТИЯ СОВРЕМЕННОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ ДЛЯ НАНОТЕХНОЛОГИИ

В.А. Быков,
Нанотехнологическое общество России Группа компаний «НТ-МДТ», г. Москва

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к нанотехнологиям вообще, а, следовательно, и к оборудованию, необходимому для проведения фундаментальных и прикладных работ, техническому обеспечению новых производственных мощностей, которые позиционируются как производства, базирующиеся на нанотехнологиях.

Появился и начал стремительно расти рынок метрологического, аналитического и технологического оборудования. Этот рынок осваивается, в том числе, и зарубежными компаниями. Но открываются и серьезные перспективы для развития отечественного научного и технологического приборостроения. Расширение рынка заставляет изменять концепции разработок новых приборов и установок, понижать образовательные пороги пользователей, усиливая интеллектуальную мощность создаваемой продукции.

В докладе представлены три направления развития приборостроения для нанотехнологий, в концепте которых работают разработчики группы компаний НТ-МДТ.

Группа компаний НТ-МДТ

Группа компаний «НТ-МДТ» ведет свое начало с 1989 года – именно время и была организована компания МДТ с целью реализации накопленного опыта в востребуемые на рынке продукты. Одним из проектов МДТ был проект по созданию приборов для визуализации молекул и молекулярных упаковок с возможностями воздействия на единичные молекулярные группировки. Именно это казалось наиболее интересным для обеспечения направления, которое было очень интересным основателям компании. Первыми нашими приборами были туннельные микроскопы, а первыми технологическими установками – установки для формирования пленок Ленгмюра-Блоджетт.

Со временем идеология несколько менялась и мы стали разрабатывать приборы для нанодиагностики – сканирующие зондовые микроскопы, но функция нанолитографии в них оставалась и была весьма развитой.

Всегда хотелось видеть свои приборы лучшими на рынке, и не было объяснения, почему этого нельзя достигнуть в стране с сильно развитой наукой. И сегодня свою миссию компания видит в том, чтобы вывести отечественное научное приборостроение на лидирующие позиции мирового рынка. НТ-МДТ движется к достижению этой цели, опираясь на передовые разработки лучших научных коллективов России и мира, а также путем непрерывного самосовершенствования.

Будучи предприятием полного цикла, НТ-МДТ, осуществляет весь комплекс работ: от разработки и производства приборов до маркетинга и продажи их конечным потребителям. Для осуществления такой разноплановой деятельности был создан многопрофильный концерн. В России это компании «Нанотехнология МДТ» (головное предприятие) (г. Зеленоград), «Инструменты нанотехнологий» (г. Москва), «Нанотехнология СПб» (г. Санкт–Петербург). За рубежом – это представительства: NT-MDT Service&Logistics (Ирландия), NT-MDT Europe BV (Голландия), NT-MDT America Inc. (США) и NT-MDT Shanghai (Китай). А также сертифицированные дистрибьюторы, которые работают в 52 странах. Каждый год продукция НТ-МДТ представляется более чем на 120 тематических выставках.

В компании работают чуть более 300 человек, из них 160 имеют высшее образование, 24 – ученую степень (3 доктора наук, 21 кандидат наук). Средний возраст со-

трудников 37 лет. Компания тесно работает с аспирантурами МФТИ и МИЭТ. В настоящее время в них обучаются 7 аспирантов-сотрудников. Политика компании состоит в том, чтобы активно привлекать молодых специалистов – выпускников ведущих вузов (МФТИ, МИЭТ, МГУ им. Ломоносова, МГТУ им. Баумана и др.).

Каждый продукт компании НТ-МДТ – это интеграция целого комплекса передовых технологий, новейшего программного обеспечения, высококачественных микроэлектронных компонентов, прецизионной механики и микроробототехники. Для того чтобы разработка такого сложного наукоемкого оборудования мирового уровня стала возможной НТ-МДТ сделала ставку на грамотную интеграцию современных нанотехнологических инструментов. Как системный бизнес-интегратор компания объединяет вокруг себя исследовательские работы большого числа малых компаний, сотрудничает с ведущими институтами Академии наук, главным координатором науки в области нанотехнологий в нашей стране - Курчатовским институтом, а также с крупными мировыми производителями компонентов и комплектующих.

При этом НТ-МДТ активно ведет собственную деятельность в области R&D, поддерживая экстремально высокие темпы разработок. В своей деятельности компания охватывает все три сферы применения нанотехнологий, создавая оборудование для научных исследований, производственных нужд и образования. В настоящее время продукция компании представлена четырьмя приборными линейками (учебно-образовательный СЗМ комплекс НАНОЭДЮКАТОР, СЗМ для широкого применения СОЛВЕР, зондовые нанолаборатории ИНТЕГРА, НТК НАНОФАБ), а также обширным ассортиментом аксессуаров и расходных материалов.

НТ-МДТ уделяет большое внимание защите интеллектуальной собственности. В настоящее время НТ-МДТ является обладателем 110 патентов как на системы в целом, так и на отдельные компоненты приборов. Компания аккуратно следит за наличием необходимых лицензионных соглашений. Кроме того, НТ-МДТ успешно прошла ресертификационный аудит соответствия системы менеджмента качества на соответствие требованиям международного стандарта ISO 9001 версии 2008 года.

Перспектива развития – усложнение или упрощение?

Компания НТ-МДТ выделяет три направления развития инструментов для нанотехнологий.

Первым принципиальным направлением развития оборудования для нанотехнологий НТ-МДТ считает расширение возможностей и функциональности приборов за счёт углубления их специализации и в то же время достижение максимальной гибкости оборудования при изменении специализации.

СЗМ для специализированных исследований – концепция НаноЛаборатории

Принципиальная проблема дальнейшего развития сканирующей зондовой микроскопии состоит в том, что один и тот же прибор одинаково приспособлен для работы со всеми возможными объектами. Для проведения комплексных исследований «нестандартных» объектов необходимо использование не только СЗМ, но и другого специализированного оборудования. НТ-МДТ была первой компанией, которая пошла по пути разработки универсальной исследовательской платформы, в рамках которой можно относительно легко менять специализацию данного конкретного прибора путем замены и/или добавления отдельных модулей. Коммерческое имя платформы – ИНТЕГРА, указывает на возможность интеграции разных подходов. Так, НаноЛаборатория ИНТЕГРА Прима – это универсальный СЗМ для решения наиболее типовых, «стандартных» задач. Функциональность этого исследовательского комплекса может быть расширена в одном из семи направлений.

Концепция нанолаборатории

Платформа ИНТЕГРА включает в себя восемь специализированных приборов. Основой для интеграции СЗМ с другими методическими подходами является базовая модель платформы - нанолаборатория ИНТЕГРА Прима - универсальный СЗМ для решения наиболее типовых, «стандартных» задач.

ИНТЕГРА АУРА – измерение малых сил

ИНТЕГРА Аура – сканирующий зондовый микроскоп для работы в условиях контролируемой атмосферы или низкого вакуума. В вакууме повышается добротность колебаний кантилевера, а значит, увеличивается чувствительность, надежность и достоверность в измерениях слабых сил: переход от атмосферного давления к вакууму до 10^{-4} тор обеспечивает почти десятикратное возрастание добротности.

ИНТЕГРА МАКСИМУС – автоматический сбор больших массивов данных

Для многих индустриальных приложений принципиально важно иметь возможность исследовать большие образцы, накапливая большие массивы данных в автоматическом режиме по заранее заданным алгоритмам. Специализация ИНТЕГРА Максимус — это работа с большими образцами и сбор больших массивов данных в автоматическом режиме.

ИНТЕГРА ТЕРМА – решение проблемы термодрейфа

В любом зондовом микроскопе существует некоторый дрейф – неконтролируемое смещение зонда относительно образца. ИНТЕГРА Терма была разработана как СЗМ со сниженным уровнем температурных дрейфов. За счет симметрии конструкции измерительного модуля, тщательного подбора материалов с учетом их коэффициентов теплового расширения, а также благодаря двойному контуру внутренней термостабилизации, величина дрейфа при изменении температуры образца в ИНТЕГРА Терма составляет 10-15 нм на °С.

ИНТЕГРА СОЛЯРИС – ближнепольная оптическая микроскопия

ИНТЕГРА Солярис представляет собой сканирующий ближнепольный оптический микроскоп (СБОМ). Его специализация – исследование оптических свойств образца за пределом дифракции видимого света (разрешение до 30 нм).

Именно с таким разрешением можно визуализировать неоднородность оптических свойств образца и даже осуществлять спектроскопические исследования. Правда, оптический сигнал при этом должен быть достаточно сильным (как, например, бывает в случае ярких флуоресцентных красителей).

ИНТЕГРА ТОМО – реконструкция наноразмерных характеристик в объеме (АСМ томография)

ИНТЕГРА Томо – уникальная комбинация СЗМ и ультрамикротома, которая позволяет получать послойные изображения образца и реконструировать трёхмерную модель наноразмерных включений.

Принцип метода АСМ томографии состоит в следующем. Ультрамикротом последовательно производит ультратонкие (до 10 нм) срезы, которые также последовательно сканируется АСМ. После нескольких подобных циклов из накопленных АСМ изображений (зная толщину срезаемого ультрамикротомом слоя) реконструируется трехмерная модель, картина распределения интересующей характеристики.

Такой подход оказывается незаменимым при исследовании сложных материалов, ценные характеристики которых обусловлены особенностями их объемной организации.

ИНТЕГРА СПЕКТРА –спектроскопия высокого разрешения (за пределом дифракции)

ИНТЕГРА Спектра – это уникальная интеграция сканирующего зондового микроскопа с конфокальной микроскопией/спектроскопией люминесценции и комбинационного рассеяния (КР). Отличительной чертой нанолаборатории

ИНТЕГРА Спектра является возможность исследовать оптические свойства объектов за пределом дифракционных ограничений. СБОМ и эффекты локального усиления комбинационного рассеяния (TERS — Tip Enhanced Raman Scattering), дают возможность картировать распределение оптических свойств (пропускание, рассеяние, поляризация света и др.), а также осуществлять спектроскопию комбинационного рассеяния с разрешением до 50 нм в плоскости XY (см. рис. 5). Разработчики НТ-МДТ первыми создали коммерчески доступный прибор для работы с TERS. И нанолаборатория ИНТЕГРА Спектра была награждена R&D 100 Award как лучшая разработка 2006 г.

Представленные направления платформы ИНТЕГРА не являются пределом, т.к. развитие фундаментальных исследований регулярно поднимает все новые и новые вопросы. Например, создание специализированного оборудования для генного картирования и генетической диагностики, разработка подходов для интеграции СЗМ с электронной микроскопией, рентгенофлуоресцентным микроанализом – перспективы вполне реальные. Задача разработчиков научного оборудования заключается в том, чтобы взять все лучшее из разных областей знаний и сделать его доступным максимально широкому кругу исследователей.

СЗМ для образовательного процесса: платформа НАНОЭДЪЮКАТОР – концепция классов «под ключ»

Второй принципиально важный путь развития продиктован адаптацией сложных приборов к возможностям его пользователей. Простота настроек, облегченный «старт» для новичка – веление времени и один из важных критериев оценки качества научного оборудования в будущем.

Компания НТ-МДТ разработала прибор НАНОЭДЬЮКАТОР для практических учебных занятий в области нанотехнологий. Он действительно прост и предельно надежен в эксплуатации. Однако эти качества достигнуты ценой сужения спектра функциональных возможностей, поэтому в серьезных научных исследованиях его не применяют.

С точки зрения эффективности образовательного учреждения ключевое значение имеет время, которое необходимо для того, чтобы поставить новый учебный курс «с нуля». Важно не только приобрести приборы, на которых будут обучаться студенты, но также переработать существующие программы теоретических учебных курсов, подобрать наиболее показательные, «типовые» объекты для учебных исследований, разработать и апробировать методики проведения практических занятий.

Все эти соображения были учтены при разработке коммерческого продукта «НАНОЭДЬЮКАТОР – класс для практических учебных занятий в области нанотехнологий». В комплект поставки, помимо СЗМ устройства, входят учебные пособия по основам сканирующей зондовой микроскопии, разработанные методические рекомендации по проведению практикумов (с подробным описанием лабораторных работ), а также полный набор тестовых учебных образцов. Что касается самих СЗМ приборов, то они характеризуются: а) низкой ценой, б) простотой в использовании и в) устойчивостью к некомпетентности оператора («студентоустойчивостью»).

НАНОЭДЬЮКАТОРЫ являются частью масштабной программы по привлечению школьников и студентов к изучению нанотехнологий. В рамках государственного контракта по заказу Министерства образования и науки РФ эти комплексы уже установлены в 35 учебных заведениях страны и в ближайшем будущем будут установлены ещё в 30 учебных заведений. Всего на сегодняшний день НАНОЭДЬЮКАТОРАМИ оборудовано более 70 учебных лабораторий в России, и более 20 в разных странах мира.

СОЛВЕР Некст – полностью автоматизированный СЗМ

С каждым годом научное оборудование наращивает свою многофункциональность. Это расширяет поле зрения исследователя, но вместе с тем предъявляет к нему более высокие требования. Отсюда необходимость повышения квалификации оператора, увеличение порога обучения новых людей.

В продолжение тенденции упрощения сложного специализированного оборудовании и с целью облегчения адаптации молодых специалистов к оперированию СЗМ был разработан автоматизированный прибор.

Новейшая разработка НТ-МДТ СОЛВЕР Некст, совмещающая простоту и исключительную многофункциональность за счет максимальной автоматизации внутренних настроек.

Полная автоматизация является принципиальной и уникальной особенностью СЗМ СОЛВЕР Некст. С помощью этого прибора даже неквалифицированный оператор может использовать в своих исследованиях потенциал двух главных методов сканирующей зондовой микроскопии: СТМ и АСМ. Полноценная автоматизация стала возможна благодаря разработке и внедрению целого ряда интеллектуальных систем, управляющих расположением образца, созданием вокруг него однородной среды, переключением между режимами сканирования, заменой измерительных головок, юстировкой оптической системы и др.

Оператору остаётся только установить образец, зонд, выбрать желаемый режим измерений и получить результат. Заметим, в программном обеспечении прибора заложена возможность отключить «автопилот» и настраивать узлы вручную. Это сложно, долго, но позволяет нацелить систему для выполнения узкоспециальных задач и добиться при их решении предельных технических характеристик.

На сегодняшний день СОЛВЕР Некст является первым и единственным полностью автоматизированным СЗМ, совместимым с Mac OS®.

Все эти технические особенности являются принципиально важными: они открывают дорогу к дальнейшему развитию зондовых микроскопов по пути автоматизации и указывают направление для создания роботизированных исследовательских комплексов по принципу «все в одном». Стратегический потенциал этой концепции был оценен экспертной комиссией, и прибор СОЛВЕР Некст вошёл в список 100 лучших разработок 2009-го года, по мнению журнала R&D.

ИНТЕГРА Лайф – работа с живыми объектами

Развитие рынка медицинской диагностики потребовало разработки нового специализированного прибора платформы ИНТЕГРА.

Модель ИНТЕГРА Лайф, включает в себя адаптированный для медико-биологического рынка автоматизированный сканирующий зондовый микроскоп в комбинации с различными типами оптических микроскопов (с конденсором NA 0.55) и опции лазерных пинцетов с управляемым оптическим фронтом, обеспечивающий возможность параллельного манипулирования более чем сотней объектов в жидкостной ячейки с возможностью позиционирования каждого с точностью до нескольких нанометров. Широкий выбор жидкостных ячеек – специализированных камер, обеспечивающих разные режимы работы в жидкой среде, дополняется также значительными возможностями для интеграции различных методических подходов (конфокальная, ближнепольная оптическая микроскопия/спектроскопия и др.). Предполагается также значительное усиление диагностических возможностей платформы с включением в нее опций масспектрометрии.

Оборудование для разработок в области наноэлектроники, МЭМС и НЭМС

Следующее из важнейших направлений использования нанотехнологий – наноэлектроника, т.е. разработка и промышленное изготовление наноэлектрон-

ных элементов, а также интеграция их с существующими технологиями для миниатюризации электронных устройств. В этом процессе можно выделить три этапа: 1) разработка наноэлектронных элементов, 2) создание наноэлектронных схем и 3) тестирование и определение функциональных характеристик, как отдельных элементов, так и сложных конструкций на их основе. Фактически молекулярный уровень характерных размеров накладывает исключительно жесткие требования по чистоте условий, в частности, большая часть операций должна производиться в условиях сверхвысокого вакуума. Все это естественным образом привело к необходимости создания конвейерных технологических комплексов, в которых все шаги по созданию, модификации наноэлектронных элементов, встраиванию их в более сложные схемы и тестированию свойств осуществляется в рамках единого автоматизированного процесса.

Платформа НАНОФАБ

Разработчикам МЭМС и НЭМС, современной микроэлектроники, приборов наноэлектроники, а также новых технологических процессов в этих направлениях, интересны нанотехнологические комплексы – НАНОФАБЫ, которые могут быть реализованы в кластерных, многомодульных вариантах, легко перестраиваемых под нужды различных технологических процессов. На таких станциях возможно формирование требуемых элементов, аналитические исследования, как результатов технологических операций, так и свойства самих элементов.

Сверхвысоковакуумный нанотехнологический комплекс на платформе НАНОФАБ 100 представляет собой совокупность кластеров, каждый из которых включает в себя несколько технологических модулей, объединенных общей транспортно-распределительной системой. Кластеры могут быть ориентированы как на технологии групповой обработки (молекулярно-пучковая эпитаксия, газофазное осаждение, лазерная абляция и т.д.), так и на технологии нанолокальной обработки и исследования. К этим последним и относятся модули сканирующей зондовой микроскопии (вместе с модулями фокусированных ионных пучков, растровой электронной микроскопии, масс-спектрального анализа и некоторыми другими). Методы СЗМ используются для оценки качества поступающих пластин (входной контроль), для исследования пластин, прошедших через ту или иную обработку (межоперационный контроль), а также для тестирования свойств уже готовых наноэлектронных элементов и схем (функциональный контроль).

Модульная аналитико-технологическая платформа НАНОФАБ 25 предназначена для формирования нанотехнологических комплексов, позволяющих не только получать наноструктуры на подложках диаметром до 25 мм, но и проводить их физико-химический анализ. Относительно небольшие габариты и радиальная компоновка позволяют размещать нанотехнологические комплексы на платформе НАНОФАБ 25 практически в любой лаборатории. Наличие сверхвысоковакуумного радиального транспортного модуля обеспечивает проведение многосторонних исследований наноструктур с атомарным разрешением, включая лучевые (электронная и ионная спектроскопия) и зондовые (АСМ и СТМ) методы.

Особый интерес представляют собой исследовательские нанотехнологические комплексы при уникальных установках, таких как синхротроны, импульсные лазеры на свободных электронах. Разработка специальных аналитических модулей, таких как модули электрофизических измерений, совмещенные с модулями рентгеновской спектроскопии и, в особенности, высокоразрешающей рентгеновской микроскопией, позволят наряду с высоким пространственным (порядка 10 нм), получать и высокое временное разрешение, что позволит изучать, по крайней мере, квазиобратимые ди-

намические процессы в наноструктурах с разрешением до 0,1 сек на синхротронах и на несколько порядках выше на лазерах, на свободных электронах.

Потребность в оснащении разрабатываемого оборудования технологиями, в особенности в такой интересной области, как наноэлектроника, МЭМС и НЭМС потребовало организации плотной кооперации как с Национальной лабораторией нанотехнологии «Курчатовский институт», так и с головным предприятием по наноэлектронике, которым определен Зеленоградский НИИФП им.Ф.В.Лукина, являющийся в настоящее время стратегическим партнером группы НТ-МДТ, в котором силами ИЯФ СО РАН и группы НТ-МДТ развернуты работы по запуску центра высоких технологий с использованием аналитических и технологических возможностей модифицированного синхротрона серии «Сибирь-2» и уже ведется разработка технологических решений для мощных нанотехнологических комплексах линии НАНОФАБ -100, -25.

СЗМ аксессуары

Наряду со всеми вышеперечисленными платформами оборудования компания НТ-МДТ также осуществляет производство различных СЗМ аксессуаров: зондов, калибровочных решёток, тестовых образцов и др. Правильный подбор зонда зачастую определяет качество и научную ценность СЗМ изображения: в ассортименте НТ-МДТ имеются зонды, подходящие для любых экспериментов.

Приборостроение для нанотехнологии – перспективы развития

Подводя итоги можно сказать, что процесс развития СЗМ оборудования миновал эпоху универсальных приборов и вошел в эпоху специализации. Вектор специализации СЗМ для научных исследований – это а) максимальная гибкость в изменении «научной специальности» (в рамках НаноЛаборатории ИНТЕГРА эта задача решена за счет большого числа специализированных модулей, совместимых с единой общей платформой) и б) возможность интеграции с другими («не СЗМ-ными») исследовательскими подходами. Специализация оборудования для образовательного процесса идет по пути снижения стартового порога - упрощение СЗМ приборов с одной стороны и обеспечение методической базы – с другой. Наконец, специализация СЗМ в составе автоматизированных промышленных комплексов полностью определяется требованиями технологического процесса. Автоматизированные конвейерные комплексы для разработки и изготовления наноэлектронных устройств сейчас находятся в самом начале своего пути, и лишь спустя несколько лет можно будет с определенной долей уверенности предсказывать траекторию их развития.

Отличительной особенностью нового этапа развития группы предприятий НТ-МДТ также является диверсификация производства в сторону комплексного решения проблем оснащения центров нанотехнологии и наноэлектроники современным оборудованием, разработки прототипов которого, в основном, базируются на потенциале, как компании, так и российских научных организаций, а опытные конструкторские разработки и производство с последующим сервисным обслуживанием на потенциале группы НТ-МДТ.

БИОНАНОТЕХНОЛОГИЯ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

А.В. Иванов,
Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности (ФЦТРБ-ВНИВИ) г. Казань

Аннотация. Изложены перспективы развития био-нанотехнологии для обеспечения экологической безопасности, а также деятельность федерального центра для минимизации негативного влияния техногенных факторов на экосистему на основе методов и средств бионанотехнологии.

Annotation. The paper describes the bionanotechnologies development perspectives to provide ecological safety and the Center activity to minimize technogenic factors affect on ecological system basing on

Ключевые слова: нанотехнологии, био-нанотехнологии, экологическая безопасность

Нанотехнологии признаны основной движущей силой науки и техники XXI века. Они ориентированы на дешевое получение устройств и веществ с заданной атомарной структурой. Нанотехнологии и наноматериалы - одно из перспективных направлений современных науки и техники. Международные эксперты (компания «Lux Research») предсказывают, что к 2014 г. 17% всех товаров, произведенных в мире, будут в той или иной степени продукцией нанотехнологии, поскольку уже сегодня практически во всех развитых странах мира это направление отнесено к высшим национальным приоритетам. Российская Федерация, несмотря на проблемы отечественной науки, по уровню и значимости полученных результатов занимает лидирующее положение в различных отраслях наноиндустрии - это получение и изучение углеродных нанотрубок, квантовых точек, оптоэлектронных структур, спинтроники.

Опыт стран с развитой рыночной экономикой показывает, что наука, наукоемкие технологии, активная инновационная деятельность являются исходной движущей силой всей хозяйственной жизни развитых государств. Данные положения соответствуют государственной политике Российской Федерации, в которой одним из главных направлений инновационной деятельности является использование достижений бионанотехнологии. В настоящее время значительные успехи достигнуты в генетической и клеточной инженерии, созданы современные лекарственные препараты, не имеющие мировых аналогов технологии получения активной биомассы, а также составы для продления производственного ресурса сельскохозяйственной техники. Результаты российских ученых по многим направлениям не только не уступают результатам зарубежных исследователей, но и превосходят их. Однако внедрение этих достижений в практику происходит не достаточно быстро.

Уже сейчас называют ряд перспективных направлений использования нанотехнологий для экологической безопасности. Это конструирование биодеградируемых удобрений, генная инженерия сельскохозяйственных растений и животных, доставка определенных генов и лекарственных препаратов к клеткам и пораженным тканям животных, изучение молекулярных механизмов устойчивости растений к нарушению солевых балансов и засухе и другие.

Сегодня помощью бионанотехнологий можно воздействовать на растения, животных, почву, различные физиологические процессы, сырье и готовую продукцию на

уровне атомов и молекул контролируемым образом. Самые распространенные способы такого воздействия:

- на генном уровне, в целях модификации, совершенен создания новых свойств;
- очистка продукции и среды от молекул и атомов экологически вредных веществ;
- воздействие на биообъекты световыми и электромагнитными сигналами (полями) для контролируемых изменений биоструктуры, выработки в организмах полезных веществ (витаминов, иммунные тела и др.), разделения биообъектов (семена, клетки и др.) по параметрам жизнеспособности;
- создание новых материалов и композиционных соединений, лекарств, искусственных запахов, биопродукции;
- наноконтроль на атомарно-молекулярном уровне качества производимой продукции, узнавания заболеваний человека, животных и поражения растений, стрессов у животных, экологической чистоты (загрязненности) объектов;
- контроль узнавания больных мест и адресной доставки лекарства больному органу.

Особую значимость бионанотехнологии приобретает в условиях техногенного загрязнения, где важными направлениями являются обеспечение экологической безопасности.

Актуальная проблема угроза для безопасности и комфортного существования человека начинает исходить от неблагоприятного состояния окружающей среды.

Согласно Концепции Федеральной целевой программы «Национальной системы химической и биологической безопасности Российской Федерации (2009-2013)» в настоящее время функционирует свыше 10 тысяч потенциально опасных химических объектов, относящихся к топливно-энергетическому комплексу, цветной и черной металлургии, химической, целлюлозно-бумажной, пищевой и другим отраслям промышленности и сельского хозяйства (при этом 70% из них расположены в 146 городах с населением более 100 тыс. человек). В атмосферный воздух ежегодно продолжает поступать около 20 млн. тонн химических веществ, а накопленные токсичные отходы составили более 84 млн. тонн. По данным международных организаций, 75% всех смертельных случаев, возникающих в результате аварий, связаны с воздействием химических факторов. Тем не менее, число потенциально опасных химических объектов, имеющих запредельную выработку проектного ресурса, неуклонно растет.

Загрязнение вредными химическими веществами атмосферного воздуха, воздуха рабочей зоны, питьевой воды, почвы, продуктов питания и пищевого сырья свидетельствует о том, что проблема химической безопасности является одной из важнейших в области охраны здоровья населения.

Потенциальную опасность для населения и животных представляют сильнодействующие ядовитые вещества, высокотоксичные пестициды, предприятия по производству, хранению, реализации, которые при чрезвычайных ситуациях, катастрофах, террористических актах могут вызвать массовые поражения населения и животных со значительными потерями.

Коренному изменению взглядов на химическую опасность в России и ее место в ряду других видов техногенных катастроф послужили крупномасштабные аварии в зарубежных химических предприятиях, которые унесли жизни сотен тысяч человек (Бхопал, Фликсборо, Мехико, Ионава).

Сейчас уже не вызывает сомнения, что загрязнение окружающей среды способно вызвать ряд экологически обусловленных заболеваний и, в целом, приводит к сокращению средней продолжительности жизни людей, подверженных влиянию экологически неблагоприятных факторов. Именно ожидаемая средняя продолжительность жизни людей является основным критерием экологической безопасности.

Экологическая безопасность одна из составляющих национальной безопасности, совокупность состояний, процессов и действий, обеспечивающая экологический баланс в окружающей среде и не приводящая к жизненно важным ущербам (или угрозам таких ущербов), наносимым природной среде и человеку. Это также процесс обеспечения защищенности жизненно важных интересов личности, общества, природы, государства и всего человечества от реальных или потенциальных угроз, создаваемых антропогенным или естественным воздействием на окружающую среду.

Единым критерием оценки экологической безопасности естественной экосистемы и её устойчивости является нерушимость естественного биотопа основного биоценоза и его способность к восстановлению при антропогенном воздействии, а искусственной экосистемы является качество жизни и здоровья населения. При этом основным фактором благополучия является системные мероприятия (прогнозирование, планирование, заблаговременная подготовка и осуществление комплекса профилактических мер), обеспечивающих минимальный уровень неблагоприятных воздействий природы и технологических процессов ее освоения на жизнедеятельность и здоровье людей при сохранении достаточных темпов развития промышленности, коммуникаций, сельского хозяйства.

Для обеспечения экологической безопасности на основе методов и средств бионанотехнологии научные исследования в ФЦТРБ-ВНИВИ ведутся по четырем направлениям. Первое направление - разработка и усовершенствование методов и средств диагностики, профилактики и лечения животных при токсикозах - химическая безопасность; второе - при радиационном поражении и третье направление - разработка средств и методов защиты животных от особо опасных и социально значимых инфекционных заболеваний, таких как сибирская язва, бруцеллез, бешенство, сап и другие - биологическая безопасность, а также бионанотехнология.

В научной деятельности Центра значительное место занимают исследования по мониторингу токсических веществ техногенного (соли тяжелых металлов, фторацетаты, пестициды, нитраты, нитриты, нитрозамины, бензопирены, полихлорированные углеводороды и диоксины, радионуклиды) и природного происхождения (микотоксины, алкалоиды, глюкозиды, бакживотокеины) во всех звеньях трофической цепи: почва – растения - животные – продукция - человек, включая импортируемую продукцию.

В Центре создана и прошла полигонные испытания противохимическая лаборатория для индикации токсических и радиоактивных веществ в объектах внешней среды.

В текущем году исследовано более 4000 образцов и проведено около 21237 анализов проб кормов, продовольственного сырья, почвы, биологического материала от животных на содержание токсических элементов (ртуть, мышьяк, кадмий, свинец, медь, цинк, железо), микотоксинов (Т-2 токсин, ДОН, афлатоксины B_1, B_2, G_1, G_2, M_1, фумонизины B_1, B_2, стеригматоцистин, зеараленон, охратоксин А, патулин), пестицидов (хлор-фосфорорганические соединения, пиретроиды, карбаматы), бенз(а)пиренов, нитратов и нитритов, полихлорированных соединений, устанавливалась токсичность кормов.

При анализе кормов, растительности, различной сельскохозяйственной продукции, продуктов питания выявилась высокая (до 80-100%) загрязненность микроскопическими грибами, в 40-60% случаев токсигенными, в 28% - выделялись микотоксины в опасных для здоровья концентрациях.

По результатам исследований подготовлен дополненный банк данных токсинов по регионам, выдавались заключения по дальнейшему использованию продуктов питания и кормов. При содержании токсичных веществ в кормах выше ПДК даны рекомендации по их рациональному использованию либо исключению из рационов. Разработаны карты распространения экотоксикантов в исследованных регионах РФ.

Особо следует остановиться на проблеме диоксинов. Диоксины самые токсичные универсальные клеточные яды, поражающие человека, животных и большинство растений. Особая опасность диоксинов заключается в их высокой устойчивости к биологическому разложению, к действию кислот, щелочей, окислителей и высоких температур. В центре накоплен опыт исследований, в том числе исследование продукции животного происхождения поступившей из Бельгии в 1999 году, взрыве и пожаре на заводе двигателей ОАО «КАМАЗ», в результате которого были значительные выбросы диоксина и диоксиноподобных соединений.

Проблема экологической безопасности также неразрывно связана с радиационной безопасностью. Радиационному контролю подвергнуто 165 образцов кормов и продуктов питания, в которых содержание цезия-137 в среднем составляет 1,3±3,2 Бк/кг (л), стронция-90 – 0,7±2,3 Бк/кг (л), естественных радионуклидов: калия-40 – 465,1±183,3; радия-226 – 8,0±1,6; тория-232 – 4,8±0,9 Бк/кг.

Исследованиями при острой лучевой болезни установлено, что наиболее эффективным средством оказалась гипериммунная сыворотка и монтмориллонитовая фракция бентонита, которые обеспечивали выживаемость 60 % летально облученных животных при профилактическом и 40 % - при лечебном применении.

Конъюгированные наномолекулярные комплексы на основе наночастиц БАВ и микрочастиц природных минералов испытаны на радиозащитную активность в профилактических и лечебных вариантах на летально облученных (8,0 Гр) белых мышах.

Установлено, что через 10 сут. после использования сорбентов, концентрация радиоцезия в органах и тканях опытных крыс в среднем снижалась в 1,14-1,19 раз, в мышцах – в 1,17-1,24 раза. Через 20 сут. выведение изотопа было выше, но значение кратности к контролю снижалось в среднем в 1,1 раза.

Разработанный АТЭД-диагностикум обладает достаточно высокой активностью и специфичностью и может быть использован в качестве серологической тест-системы для обнаружения токсических продуктов радиолиза в облученных продуктах.

Экологическая безопасность тесно взаимосвязана с проблемами биологической безопасности. В законодательстве многих стран мира в качестве одной из ключевых задач ветеринарных служб определена охрана населения от болезней общих для человека и животных. Свыше 200 болезней, встречаются как у людей, так у и животных, взаимно передаются друг другу и вызываются вирусами, бактериями, риккетсиями, хламидиями, грибками, протозоями, гельминтами и др. По данным Международного эпизоотического бюро и ВОЗ - ежегодно в мире регистрируется свыше 500 тыс. очагов болезней человека и животных, вызываемых биологическими агентами. Экономические потери от болезней животных составляют до 20% стоимости продукции в промышленно развитых странах и до 40% - в развивающихся.

Биологически опасные организмы и их продукты представляют собой угрозу для существования не только человека, но и растений, животных и полезных микроорганизмов, вызывая различную степень их поражения или полную гибель, лишая человека продовольственных и других источников и возможностей существования.

По направлению биологическая безопасность на основе методов и средств бионанотехнологии разработаны 16 инновационных лекарственных средств (диагностические наборы, вакцины, лечебные препараты).

Среди главных задач природоохранной биотехнологии определена и экологическая био - и нанотехнология, разрабатывающая экологически безопасные, и, в тоже время, ресурсосберегающие, дающие народному хозяйству высокий эффект в оздоровлении окружающей природы от техногенных, сельскохозяйственных и бытовых отходов, а также в рекуперации вторичных материалов различных отраслей промышленности.

На основе раскрытия механизмов деструкции нефти, нефтепродуктов и ряда биоцидных соединений, а также участие в этих процессах определенных таксономических групп гетеротрофных микроорганизмов, главное, опыт управления этими процессами, позволило разработать и внедрить в промышленном и сельскохозяйственном масштабах, биотехнологии очистки и доочистки нефте- и углеводородсодержащих природных и технологических стоков, а также сточных вод, загрязненных удобрениями, солями и разнообразными ядовитыми веществами.

Для улучшения экологической обстановки на основе скрининга штаммов, выделенных из различных источников (органические отходы животноводства, птицеводства, бытовые и промышленные сточные воды, почва, нефтешламы, биологическое сырье), а также микроорганизмов, имеющихся в коллекции Центра, подобрана ассоциация наиболее эффективных культур, обладающих способностью биодеградации экотоксикантов, нефтеокисляющей способностью, непатогенностью и нетоксичностью. В настоящее время разработаны биотехнологические способы защиты водных и земельных ресурсов от загрязнений с целью обеспечения экологически оправданного землепользования, для снятия последствий антропогенного воздействия.

Таким образом, деятельность сотрудников Центра направлена на обеспечение экологической безопасности на основе методов и средств бионанотехнологии. Защиту окружающей среды и жизненно важных интересов человека и гражданина от возможного негативного воздействия хозяйственной и иной деятельности и угроз возникновения чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера, их последствий.

Литература

1. Воробьев А. А., Патрикеев Г. Т., Абрамова 3. Ф. Итоги исследований по разработке и испытанию живой пероральной ООП вакцины // Журн. микробиол.—1978.— № 4.— С. 12—18.

2. Гендон Ю. 3. Эпизоотии гриппа птиц и борьба с ними // Журн. микробиол.— 2006.— Приложение С.

3. Покровский В. И., Онищенко Г. Г., Черкасский Б. Л. Эволюция инфекционных болезней в России в XXI веке.— М.: Медицина, 2003.- С. 664.

4. Пальцев М.А, и др. Биологическая безопасность. — М.: Медицина, 2003.- С. 304.

5. Иванов А.А., Юсупов Р.Х., Чернов А.Н. Биологическая безопасность и чрезвычайная ситуация. Проблемы прогнозирования чрезвычайных ситуаций. XI научно-практическая конференция. Сборник материалов. М.: Центр «Антистихия, 2011. – С.40-41.

6. Иванов А.А., Юсупов Р.Х., Чернов А.Н. Приоритеты для обеспечения биологической безопасности. Проблемы прогнозирования чрезвычайных ситуаций. XI научно-практическая конференция. Сборник материалов. М.: Центр «Антистихия, 2011. – С.41-42.

7. Федоренко В.Ф., и др. Приоритетные направления и результаты исследований по нанотехнологиям в интересах АПК. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2010. – 236 с.

МЕЖРЕГИОНАЛЬНОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО В ОБЛАСТИ НАНОИНДУСТРИИ

М.А. Плетнев,
Начальник управления по инновационной работе ИжГТУ, директор АНО «Региональный центр наноиндустрии Удмуртской Республики»

Аннотация. Обсуждены условия развития наноиндустрии в России, роль ОАО «Роснано» и других институтов развития. В качестве одной из форм стимулирования развития наноиндустрии предложена активизация межрегионального сотрудничества.

Annotation. The conditions of development of nanotechnology in Russia, the role of "Ronan" and other development institutions have been discussed. As a form of stimulating the development of nanotechnology proposed intensification of regional cooperation.

Ключевые слова: развитие наноиндустрии, межрегиональная кооперация.

Стратегия социально-экономического развития Приволжского федерального округа на период до 2020 года определяет основные направления, механизмы и инструменты достижения стратегических целей развития Приволжского федерального округа на период до 2020 года и предусматривает реализацию мер по преодолению следующих факторов и проблем:

– усиление глобальной конкуренции, охватывающей не только традиционные рынки товаров, капиталов, технологий и рабочей силы, но и системы национального управления, поддержки инноваций, развития человеческого потенциала;

– ожидаемая новая волна технологических изменений, усиливающая роль инноваций в социально-экономическом развитии и снижающая влияние многих традиционных факторов роста;

– возрастание роли человеческого капитала как основного фактора экономического развития.

– исчерпание потенциала экспортно-сырьевой модели экономического развития, базирующейся на форсированном наращивании топливного и сырьевого экспорта.

Одним из четко обозначенных направлений технологических нововведений в России является развитие наноиндустирии. Меры, предпринимаемые в этом направлении федеральными органами власти, общепризнанны и включают комплекс взаимосвязанных решений на уровне федеральных целевых программ и ОАО «РОСНАНО».

ОАО «РОСНАНО» в числе приоритетов выделяет взаимодействие с регионами, включающее формирование региональной инновационной политики, объектов инновационной инфраструктуры, поддержку отдельных проектов и в том числе развитие их кадрового развития. Важной составляющей взаимодействия с регионами являются визиты главы ОАО «РОСНАНО» А.Б. Чубайса, по результатам которых отмечается интенсификация работы, как региональной составляющей, так и партеров со стороны корпорации.

Однако в настоящее время российская наноиндустрия сейчас развивается в условиях глобализации, когда наноиндустрия развитых стран ее значительно опережает. Это видно и по тому, как даже в самых развитых в инновационном отно-

шении регионов России позиционируют возможности использования результатов уже готовых к внедрению проектов.

Интеграция в мировые инновационные и производственные нанотехнологические цепи является для нанопродуктов России пока трудно достижимой задачей. Однако при этом в первую очередь мы можем сформировать нанотехнологические производственные цепи у нас в России, в том числе на примере использования уже готовых решений.

В качестве примера рассмотри несколько продуктов наноиндустрии нашего региона.

Проектная компания Роснано НПЦ «Иж-пружина» выпускает лучшие в мире пружины. В настоящее время большая часть продукции поступает на Уралвагонзавод, однако мы считаем, что высококачественные пружины должны стать комплектующими автозаводов Тольятти и Татарстана, Нижнего Новгорода и Ульяновска, предприятий авиационного комплекса, предприятий по ремонту и обслуживанию подвижного состава РЖД, тракторных и других компаний ПФО. Уже состоялись переговоры с представителями Ниссан, мы надеемся на продолжение и развитие этого процесса.

На ОАО «Ижевский электромеханический завод «Купол» создано производство металл-углеродных композитов по оригинальной энергосберегающей технологии. Это так называемый независимый производитель нанопродукции. Металл-углеродные композиты являются модификаторами известных полимеров. Модификация эпоксидных смол с добавкой до 0, 005% приводит к повышению температуры размягчения на 80 градусов, увеличивает прочность полихлорвинила, повышает адгезию клеев, позволяет увеличить электропроводность металлических паст и клеев и т.д. Мы готовы поставлять эту продукцию всем заинтересованным партнерам в первую очередь из соседних регионов.

ООО «Белая стена» является производителем лакокрасочных материалов с добавкой нанопорошка серебра, что позволяет не допустить в детских садах, школах, больницах, производственных помещениях и общественных зданиях распространения инфекционных заболеваний. Решение этих проблем важно для всех регионов страны и ПФО.

ООО «Новый дом» освоил производство дисперсий многослойных углеродных нанотрубок с различными добавками для улучшения свойств цементных бетонов: повышение морозостойкости бетонов на 2-3 ступени по марке морозостойкости с F200 до F300, - повышенная прочность на 60%, - долговечность в 1,7 раза, применение дисперсий позволяет сэкономить до 100 кг цемента на 1 $м^3$ бетона за счет повышения прочности бетонов.

ОАО «Научно-исследовательский институт металлургических технологий» освоил выпуск электропровода с немагнитным сердечником из высокоазотистой нержавеющей стали, что позволит использовать облегченные провода нового поколения для ЛЭП. Актуальность такого технологического решения для развития энергетики страны очевидна.

ОАО «Буммаш» освоил производство бесшовных труб для энергетической и нефтехимической промышленности с улучшенными эксплуатационными свойствами. Наши соседние регионы имеют развитую сеть нефтехимических предприятий, которые могут использовать эту продукцию.

Нами приведены только некоторые из видов продукции, которые осваиваются или уже выпускаются предприятиями Удмуртии. Очевидно, что каждый регион уникален по своему научно-техническому и производственному потенциалу. Продукция каждого из регионов ПФО может быть компонентом, комплектующим

или технологическим решением для потребителей из соседних регионов. Но каждое такое высокотехнологичное решение явится вкладом в модернизацию производства, позволит выпускать конкурентоспособную продукцию, что особенно важно с учетом вступления России в ВТО.

Из всего сказанного выше следует, что одним из факторов скорейшего развития наноиндустрии является развитие межрегионального сотрудничества. Очевидно, что поддержка такого сотрудничества со стороны органов власти регионов даст импульс этому процессу точно так же, как без согласованных с органами власти регионов решений невозможно реализовать инвестиционные проекты в области наноиндустрии.

В 2012 году в рамках взаимодействия РОСНАНО и Удмуртской Республики запланировано проведение конференции по сотрудничеству науки и производства. Приглашаю всех на предстоящую конференцию, информация о которой будет в декабре в каждом из регионов ПФО и в РОСНАНО. В рамках этой конференции мы обсудим и проблемы межрегионального сотрудничества, а также пути их решения. Надеюсь, что в РОСНАНО мы получим поддержку инициативе по развитию межрегионального сотрудничества.

Секция 1

НАНОТЕХНОЛОГИИ В НЕФТЕГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

РЕАЛИЗАЦИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ В ОБЛАСТИ ПОКРЫТИЙ И ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОБОРУДОВАНИИ КОМПАНИИ «ЭСТО-ВАКУУМ»

Д.П. Евдокимов, А.Д Мельников, А.А. Самуйленков,
ООО “ЭСТО-Вакуум”, г. Зеленоград, Московская область

Аннотация. Рассмотрены методы управления структурой получаемых пленок в наноразмерном масштабе, связанные с различной интенсивностью ионного воздействия на подложку и растущую пленку. Продемонстрировано технологическое вакуумно-плазменное оборудование серии “Caroline” компании ООО «ЭСТО-Вакуум». Кроме того, показано перспективное направление в разработке вакуумно-плазменного оборудования компании.

Abstract. Methods of controll the thin film structure at the nanometer scale, associated with varying degrees of intensity of the ion impact on the substrate and growing film, are considered. ESTO-Vacuum's technological vacuum plasma Caroline series equipment is demonstrated. A perspective direction in the development of vacuum-plasma equipment is also shown.

По единодушному мнению ученых 21 век – это век нанотехнологий, определяемых как способы контролируемого получения веществ, материалов и сред в наноструктурированном (коллоидном) состоянии с новыми физико-химическими свойствами, сопровождающиеся исследованием этих свойств и измерением характеристик и последующим использованием в различных отраслях науки, техники и промышленности.

В основе нанотехнологий лежит контролируемое наноструктурирование (НС) веществ и материалов, которое позволяет получать их новые искусственные (отсутствующие в природе) внутренние структуры (аллотропные или полиморфные модификации), определяющие уникальные физико-химические свойства (ФХС) [1].

В отличие от объектов атомно-молекулярного уровня и непрерывных веществ и материалов микро- и макроскопических уровней ФХС нанообъектов и наносистем в значительной степени определяются параметрами внешней среды.

При этом под параметрами внешней среды понимаются:

- вид и агрегатное состояние среды, в которой происходит процесс получения нанообъектов и наносистем;
- ежимы процессов получения и обработки нанообъектов и наносистем;
- конструкция, материал и размеры процессных камер и их элементов, в которых происходит процесс получения нанообъектов и наносистем;
- материал, качество обработки и очистки поверхности подложек, на которых происходит процесс получения нанообъектов и наносистем.

Таким образом, в основе классификации нанообъектов и наносистем обычно лежат способы (методы) их получения.

Контролируемое НС материалов пленок, пленочных структур и покрытий, наносимых в вакууме, эффективнее всего проводить непосредственно в процессе их осаждения на подложки (или изделия), используя управляемые ионно-плазменные обработки подложек и/или попеременное использование источников нанесения пленок различных материалов (рис. 1).

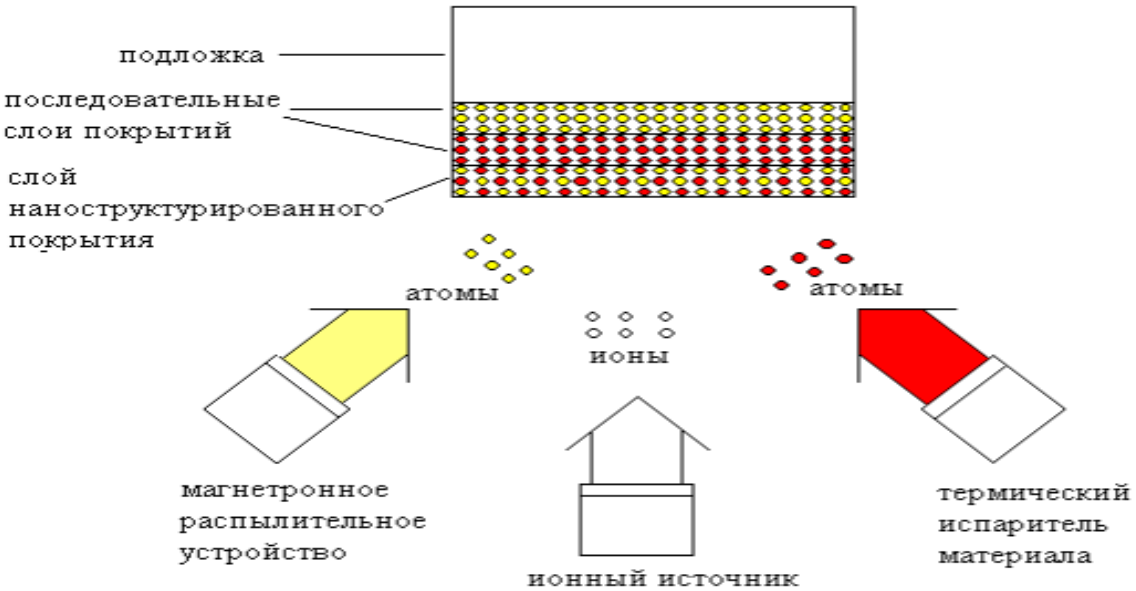


Рис. 1. Принципы наноструктурирования пленок и покрытий при их нанесении на подложку с использованием вакуумно-плазменных и ионных процессов.

Например, изменяя энергию и плотность тока потока ионов аргона, облучающих подложку в процессе нанесения на нее пленок меди из магнетронного источника, можно получить слои меди с различной степенью НС и ориентации зерен, а, следовательно, с различной удельной проводимостью. Аналогичным образом, только используя ионы газовой смеси аргон/метан/водород можно получить различные пленки углерода: от аморфного графита до алмазоподобных слоев. Формируя с помощью реактивного магнетронного нанесения структуру из сотни чередующихся слоев нитридов ниобия и тантала толщиной по 20 нм, можно получить сверхтвердое НС покрытие.

Стратегическим направлением компании ООО «ЭСТО-Вакуум» в области развития наноиндустрии является разработка и изготовление серийного технологического вакуумно-плазменного оборудования серии «Caroline», позволяющего энергетически с помощью независимого варьирования параметрами ионного пучка и потока материала управлять процессом формирования структуры наносимых или выращиваемых на подложке пленок, пленочных структур и покрытий различных материалов (рис. 2) [2].

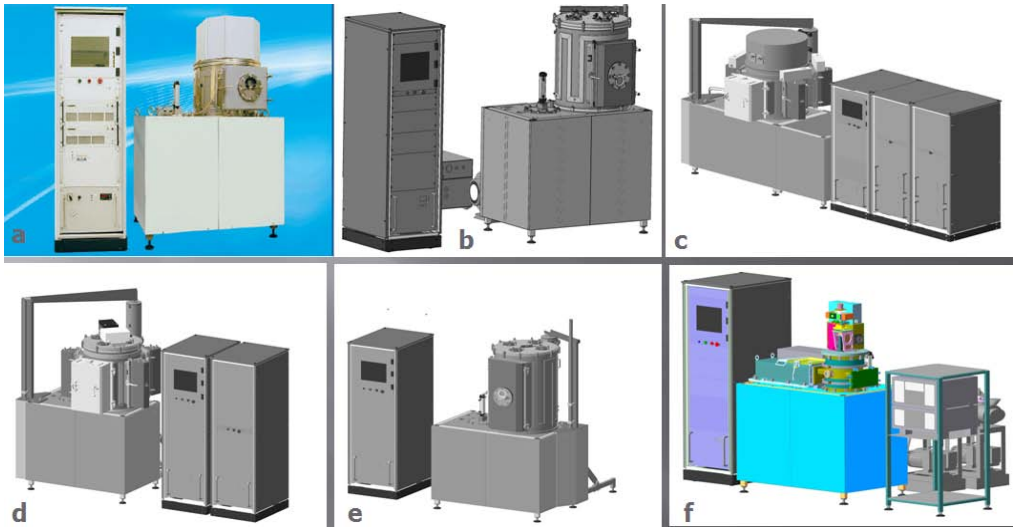


Рис. 2. Оборудование серии «Caroline» для получения наноструктурированных пленок, слоев и покрытий фирмы «ЭСТО-Вакуум»: a – модель D12A1 для термического, ионно-лучевого магнетронного нанесения с ионным ассистированием; b, e – модели D12B и D12C для магнетронного одностороннего нанесения с ионным ассистированием; c, d – модели D12B1 и D12B3 для магнетронного двустороннего нанесения с ионным ассистированием; f – модель PECVD 15 для химического осаждения из газовой фазы с плазменным ассистированием.

Таким образом, на приведенных установках получение пленок, пленочных структур и покрытий с уникальными (требуемыми) ФХС может быть поставлено на поток, так как длительные и дорогостоящие научные исследования заменяются независимым варьированием параметров энергетического потока и потока конденсирующего (наносимого) вещества или материала.

В настоящее время компания ООО «ЭСТО-Вакуум» ведет разработку кластерной вакуумной установки на базе интегрированного комплекса запатентованных ионно-плазменных устройств с независимой регулировкой операционных параметров каждого устройства, которая будет являться универсальным инструментом для получения новых пленочных материалов, структур и покрытий с уникальными (требуемыми) ФХС.

Литература

1. В. Киреев. Нанотехнологии: фундаментальные принципы и возможности. – Наноиндустрия, 2011, №1. с. 56 – 58.

2. Каталог технологического оборудования фирмы ООО «ЭСТО – Вакуум» - www.esto-vacuum.ru

ПРЕДПОСЫЛКИ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОТЕХНОЛОГИИ В ОЧИСТКЕ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Н.В. Иванов, Н.Н. Иванов,
ОАО «НИИнефтепромхим, г. Казань

Аннотация. Известно некоторое отставание внедрения современных технологий в производство. Это относится и к задаче очистки сточных вод, особенно производственных.

Предпосылки эффективного использования в частности нанотехнологий в очистке сточных вод имеются.

Примером могут служить водоемкие производства добычи нефти на нефтяных промыслах, сложившиеся условия подготовки нефти, газа и воды, методы увеличения нефтеотдачи пластов и др. В статье, на основе складывающихся предпосылок, обосновывается целесообразность использования теории и технологии наноуровня для решения данных и других подобных задач.

Современные условия добычи нефти, способы повышения нефтеотдачи пластов осложнены как возрастом разрабатываемых месторождений, так и некоторым отставанием применения для этих задач современных технологий, техники. Последнее связано с финансовыми ограничениями, которые при соответствующем обосновании могут быть оправданными, и стать окупаемыми.

Нефтяные промыслы относятся к водоемким производствам. Технология добычи нефти с помощью закачиваемой в пласт воды для поддержания в последнем требуемого пластового давления (ППД) наиболее широко применима. Однако при этом объем извлекаемых с нефтью попутных пластовых вод постоянно возрастает.

Осложняется их состав и свойства, увеличивается степень их загрязнения появляются новые виды загрязнений в частности инкреторные, смеси из них. Воды и далее стоки после обезвоживания добытой нефти становятся гетерогенными и полидисперсными. Добавляется химическая составляющая от применения различных химреагентов увеличения нефтеотдачи пластов, ингибиторов, деэмульгаторов и т.п.

Для обратной закачки воды в пласт системы ППД требуется ее очистка. Закачиваемая вода, жидкость должна обладать свойствами:

- вымывающими и
- вытесняющими нефть.

При вымывании нефти из пор пласта для увеличения проникающих и расклинивающих свойств важна толщина пленок ПАВ, СПАВ.

При вытеснении нефти из пор пласта важны количество и размер частиц загрязнений, их состав, вязкость закачиваемой жидкости, т.е. показатели характеризующие реологические свойства.

Возникает задача: с одной стороны стоки закачиваемые в пласт для ППД требуют извлечения загрязнений для снижения забиваемости пор заводняемого пласта, с другой стороны эти стоки, закачиваемая жидкость, должны обладать свойствами достаточно плотного поршня чтобы вытеснять нефть. Технологии увеличения вязкости с применением ПАА заводняемых вод также успешно применяются.

Из гидравлики известно свойство множества частиц размером меньше в шесть раз размера отверстий, в нашем случае размера пор, забивать эти отверстия. Таким образом при размере пор низкой проницаемости пласта - до 5 мкм размер

частиц загрязнений не должен превышать 0,8 мкм. Т.е. задача выходит на нано-уровень, следует учитывать также поверхностные явления пленок СПАВ. Другая задача стоит в вопросе: до какой степени требуется очистка заводняемых вод, или что важнее – степень дисперсности, размер частиц загрязнений или масса – количество этих загрязнений, причем механических примесей, агрегатированной взвеси или нефти? Скорее всего это совокупность или соответствующий оптимум – масса частиц загрязнений их размер. Здесь использован термин «оптимум» потому, что известно: чем тоньше требуется очистка тем больше требуется на нее затрат, финансовых в том числе. В настоящее время на промыслах контролируется масса загрязнений (мг/дм^3). Размер (мкм) загрязнений пока «не управляем».

Для снижения размера частиц загрязнений рекомендовались различные технологии их диспергирования, достижения монодисперсности; в частности и нами разработанная технология гидродинамического воздействия в присутствии попутного газа в пластовой воде осуществляемая одновременно с ее очисткой – извлечением нефти, механических примесей.

Решение задачи получения гомогенной, стабильной по составу и свойствам жидкости состоит в первичной очистке пластовых вод, закачиваемой жидкости от крупных загрязнений, плавающей, основной части эмульгированной нефти и последующих обработках сточных вод, жидкостей, в том числе ГДВ ступеней не исключая применение одной из современных нанотехнологий.

Такой подход и затраты будут оправданы при необходимости тонкой очистки вод и стоков, что становится более востребованным на промыслах.

Кроме того, такие технологии позволяют оптимизировать задачи образования и утилизации нефтешламов

Из сказанного следует, что скорее инновационной технологией очистки вод для ППД и подготовки для этого их соответствующих свойств, будет оправдана технология оптимального совмещения извлечения загрязнений и их полидисперизации.

Практика работы со сточными водами показывает, что на каждом этапе, наряду с общими показателями состава и свойств как самой воды (среды), так и ее загрязнений (фазы, фаз) используют и вынуждены определять индивидуальные, требуемые показатели.

Так, для нефтесодержащих сточных вод в присутствии с мехпримесями используют термины:

- на стадии определения массных количеств этих загрязнений в стоках:
- нефть, нефтепродукты;
- взвешенные вещества (КВЧ);
- на стадии расчета процессов очистки определения параметров технологии очистки и расчета по ним конструктивных размеров аппаратов очистки мы вынуждены применять иные определения, такие как:
- нефть, нефтепродукты - раздельно;
- механические примеси - раздельно;
- взвешенные вещества или агрегатированная взвесь, а более точно:
- гидравлическая крупность загрязнений которая определяется седиментационными их свойствами;
- содержание нефти, нефтепродуктов обладающих определенным потенциалом к всплыванию т.е. величиной обратной седиментации или отрицательной;
- содержание мехпримесей обладающих определенным потенциалом к осаждению т.е. величиной прямой седиментации или положительной;

то есть, та часть загрязнений гидравлическая крупность которых близка к нулю и седиментация нулевая или нахождение их в объеме во взвешенном состоянии: прежде всего свойственно частицам мельчайших размеров или с удельным весом близким к плотности воды — агрегатированной взвеси.

Сложнее по составу и свойствам объясняется поведение в воде агрегатированной взвеси – частиц разных по составу – гетерогенных полидисперсных. Например, налипшие в силу поверхностных явлений частицы мехпримесей на глобулу нефти или наоборот: микро пленочная нефть, нефтепродукты обволакивающие, смачиваемые частицы мехпримесей (центры агрегации).

Седиментационный анализ последней группы загрязнений характеризует следующее.

Известно состояние в сточных водах: растворенное, эмульгированное и плавающе. Физически при эксплуатации ОС, производстве анализов стоков практика ставит необходимость учета и так называемого нового термина – акклюдированного их состояния т.е. какого то между эмульгированным и молеклярным, растворенном состоянии. Особенно в присутствии попутного газа. Следует ниже рассматривать и учитывать действие поверхностных явлений – пленок ПАВ, СПАВ. Это близкое состояние к наносостояниям при анализе частиц седиментацией.

Информация, наличие конкретных данных по таким загрязнениям позволяет наиболее точно обосновать технологические параметры процессов их очистки вод и стоков, разделения загрязнений для последующей их утилизации.

Приводится анализ на нескольких примерах как самих сточных вод, в частности красильных производств (органических красителей), стоков содержащих сульфид железа (FeS), стоков водооборотных систем (автомоек) и др., так и технологий их очистки, анализ предпосылок применения для этих задач от технологии ультрафильтрационной очистки до нанотехнологий.

СОПРЯЖЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА И ГИДРИРОВАНИЯ БИТУМА В ПОТОКЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ

Федяева О.Н.[1], Востриков А.А.[1], Сокол М.Я.[1], Федорова Н.И.[1],
[1]Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, г. Новосибирск;
[2]Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, г. Кемерово

Аннотация. Исследован состав жидких и летучих продуктов конверсии битума в потоке сверхкритической воды (СКВ) при 400°С, 30 МПа без и с добавлением в битум цинковой стружки. Выход жидких продуктов при конверсии битума в чистой СКВ составил 47.3%. Добавление цинка привело к увеличению выхода жидких продуктов до 62.3% и увеличению в них атомного отношения Н/С. Гидрирование является следствием выделения водорода при окислении цинка СКВ. При этом синтезируются наночастицы ZnO размером 50-100 нм. По данным просвечивающей электронной микроскопии и рентгенодифракционного анализа образцов окисленного цинка установлено, что в них содержится ≈0.5% мас. ZnS и ≈1.2% мас. кластеров цинка размером до 10 нм. По балансу атомов серы в продуктах и остатке конверсии определено, что 12.6% мас. серы исходного битума перешло в сульфид цинка.

Abstract. The composition of liquid and volatile products of bitumen conversion in supercritical water (SCW) flow at 400°C, 30 MPa with and without addition of zinc chips into bitumen was investigated. The yield of liquid products at bitumen SCW conversion has achieved 47.3%. Addition of zinc leads to increase in the yield of liquid products up to 62.3% and increase H/C atomic ratio in them. Hydrogenation is a consequence of hydrogen evolution at zinc oxidation by supercritical water. Under these conditions ZnO nanoparticles with the size of 50-100 nm are synthesized. According to the data of transmission electronic microscopy and X-ray diffraction analysis of oxidized zinc it was established that ZnS (≈0.5 wt %) and zinc nuclei (≈1.2 wt %) with the size up to 10 nm are contained in the samples. On the sulfur atoms balance in the products and conversion residue it was determined that 12.6 wt % of bitumen sulfur was passed into zinc sulfide.

Ключевые слова: битум, сверхкритическая вода, гидрирование, десульфуризация, наночастицы ZnO.

В связи с истощением запасов нефти все более актуальной задачей становится вовлечение в топливную энергетику и нефтехимический синтез природных и синтетических битумов. Битумы из-за низкого атомного отношения Н/С спекаются при нагревании в вакууме уже при 500°С, теряя при этом менее 5% [1]. Ситуация качественно меняется при конверсии битума в сверхкритической воде (СКВ: $T_{кр}$=374°С, $P_{кр}$=22.1 МПа). В этих условиях СКВ становится универсальным растворителем органических веществ (ОВ) и газов. Кроме того, высокая плотность и низкая вязкость СКВ обеспечивают высокие скорости деструкции ОВ и диффузии фрагментов в СКВ. Уменьшение плотности раствора ОВ в СКВ предотвращает характерные для пиролиза реакции поликонденсации радикальных фрагментов.

К настоящему времени исследована низкотемпературная (T≤480°С) автоклавная СКВ конверсия остатка вакуумной дистилляции нефти [2], битуминозных песков [3,4] и нефтяных асфальтенов [5]. В этих работах получен высокий выход

легких углеводородных фракций с большим атомным отношением H/C, чем в исходном сырье. Однако из вышеперечисленных работ следует, что при автоклавном способе конверсии при $T \leq 480^{o}C$ гидрирование жидких продуктов за счет химического участия молекул H_2O незначительно. Очевидно, что для увеличения выхода низкокипящих углеводородов и уменьшения доли остатка, содержащего высокомолекулярные вещества, при СКВ конверсии углеводородного сырья необходимо дополнительное гидрирование. С этой целью авторы [6] добавляли в сверхкритическую воду H_2, CO и смесь H_2/CO_2, а авторы [7] *in situ* получали CO посредством разложения муравьиной кислоты. Такой способ гидрирования основан на реакции водяного газа: $CO+H_2O=CO_2+H_2$.

Мы предлагаем для гидрирования углеводородного сырья в СКВ использовать процесс окисления металлов, при котором образуются водород и наночастицы оксидов. Такой механизм окисления обнаружен нами при взаимодействии СКВ с массивными образцами Zn [8,9], Al [10], Zr [11] и W [12]. Например, в [8,9] исследована кинетика полного перехода массивных образцов твердого цинка в m наночастиц $(ZnO)_n$ при окислении СКВ:

$$mn\langle Zn\rangle + mn(H_2O) = m(ZnO)_n + mnH_2, \qquad (\Delta H = -2.2\ \text{МДж/кг}_{\langle Zn\rangle}), \qquad (1)$$

В докладе обсуждаются результаты исследования влияния добавок цинка на состав продуктов СКВ конверсии битума при 400°C, 30 МПа. Использование цинка обусловлено не только высокой скоростью его окисления СКВ при умеренной температуре, но и способностью ZnO удалять H_2S из природного газа [13] и синтез-газа [14] за счет реакции

$$ZnO + H_2S = ZnS + H_2O. \qquad (2)$$

Исследования проведены с битумом, элементный состав которого описывается брутто-формулой $CH_{1.56}N_{0.01}S_{0.007}$. Групповой состав битума включает (% мас.) асфальтенов – 5.3, смол – 35.5 и масел – 59.2. Схема экспериментальной установки для исследования СКВ конверсии битумов описана в [15]. Порядок проведения экспериментов был следующий. Известное количество чистого битума или битума с цинковой стружкой загружали в реактор на перегородку, изготовленную из пористой нержавеющей стали. После герметизации реактор, магистрали стока продуктов и коллектор откачивали форвакуумным насосом для удаления атмосферного кислорода. Затем реактор нагрели до 400°C и начали подавать СКВ с расходом 5.0 см^3/мин через нижний торец реактора. После достижения рабочего давления 30 МПа открыли вентиль сброса реактантов из реактора в коллектор. Эксперименты завершали прекращением подачи воды в реактор и отключением нагрева.

Ниже приведены формулы для расчета параметров, характеризующих конверсию битума и гидрирование продуктов конверсии в СКВ. Выход жидких α_L и летучих α_g продуктов и остатка конверсии α_R битума:

$$\alpha_L=(m_L/m_B)\cdot 100\%, \qquad \alpha_g=(m_g/m_B)\cdot 100\%, \qquad \alpha_R=(m_R/m_B)\cdot 100\%. \qquad (3)$$

где m_L, m_g, m_R – масса жидких и летучих продуктов и остатка конверсии, m_B – масса битума, загруженного в реактор.

Степень гидрирования продуктов конверсии:

$$\beta=\{([H]_L+[H]_g-[H_2])/[H]_B\}\cdot 100\%, \qquad (4)$$

где $[H]_L$, $[H]_g$, $[H]_B$ – масса водорода в жидких и летучих продуктах и в исходном битуме, соответственно, $[H_2]$ – масса молекулярного водорода.

Масса загруженного в реактор битума m_B, цинковой стружки m_{Zn}, время прокачки воды t через слой битума при 30 МПа, объем воды в коллекторе после эксперимента V_W, масса образовавшегося оксида цинка m_{ZnO}, выход жидких α_L и летучих α_g продуктов и остатка конверсии α_R битума, а также степень гидрирования β продуктов конверсии приведены в табл. 1.

Таблица 1. Условия и результаты экспериментов

	m_B, г	M_{Zn}, г	t, мин	V_W, см^3	M_{ZnO}, г	α_g, %	α_L, %	α_R, %	β, %
битум	165	–	75	480	–	3.1	47.3	51.0	55.6
битум+⟨Zn⟩	134	137	60	280	172	15.3	62.3	25.6	88.8

В табл. 1 видно, что при конверсии битума в чистой СКВ выход летучих продуктов конверсии незначителен, а выход жидких продуктов составил почти половину массы исходного битума. На рис. 1, где приведены результаты группового анализа состава исходного битума и жидких продуктов конверсии, видны следующие особенности. Во-первых, в продуктах доля масел в три раза больше, чем смол. Во-вторых, доля асфальтенов составила лишь 0.4%. Из сравнения брутто-формул исходного битума и продуктов конверсии (табл. 2) следует третья важная особенность СКВ конверсии битума – высокая степень гидрирования продуктов (табл. 1).

Таблица 2. Брутто-формулы продуктов и остатка конверсии битума в СКВ

	летучие	жидкие	остаток
битум	$CH_{2.24}N_{0.004}S_{0.019}O_{0.047}$	$CH_{1.75}N_{0.01}S_{0.006}O_{0.01}$	$CH_{1.45}N_{0.01}S_{0.006}O_{0.03}$
битум+⟨Zn⟩	$CH_{4.09}N_{0.012}S_{0.001}O_{0.058}$	$CH_{1.78}N_{0.01}S_{0.008}O_{0.02}$	$CH_{1.52}N_{0.02}S_{0.006}O_{0.01}$

Высокая доля масел (рис. 1) и высокая степень гидрирования (табл. 1) жидких продуктов конверсии взаимосвязаны и, по-видимому, являются результатом перераспределения атомов водорода из-за отрыва алифатических заместителей от ароматических фрагментов, дегидрирования и конденсации. Поскольку растворимость полиароматических соединений (смол и асфальтенов) в СКВ значительно ниже, чем, например, парафинонафтеновых углеводородов (масел), то с течением времени конверсии количество масел в продуктах увеличивалось, а смолы и асфальтены концентрировались в остатке. При этом атомное отношение H/C в остатке конверсии уменьшилось до 1.45.

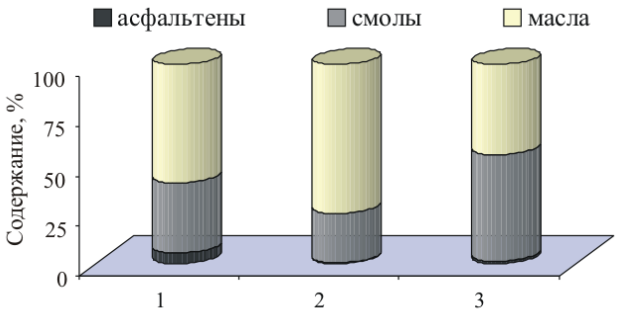


Рис. 1. Групповой состав исходного битума (1) и жидких продуктов СКВ конверсии без (2) и с добавлением цинка (3).

Добавка ⟨Zn⟩ в битум обеспечила *in situ* генерацию водорода при реакции (1) и привела к увеличению конверсии (табл. 1). Выход жидких и летучих продуктов

увеличился в 1.3 и 4.9 раза, соответственно. Продукты и остаток СКВ конверсии битума характеризуются более высоким атомным отношением H/C, чем полученные без цинка (табл. 2). На рис. 1 видно, что добавление ⟨Zn⟩ в битум привело к значительному увеличению выхода смол. Механизмы этого процесса нам не ясны. Однако можно предположить, что образующийся $(ZnO)_n$ оказывает каталитическое влияние на конверсию, заключающееся в увеличении вклада реакций конденсации углеводородов с образованием ароматических веществ и присоединением к ним кислородсодержащих групп (табл. 2).

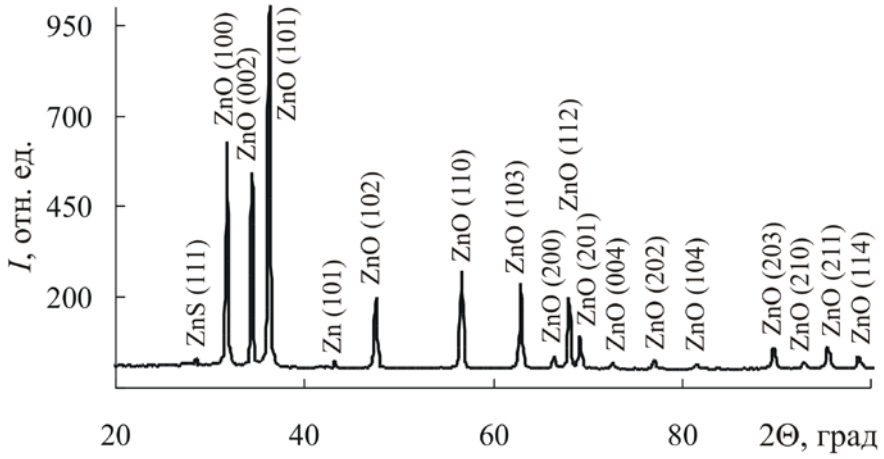


Рис. 2. Дифрактограмма образца окисленного цинка.

Из данных просвечивающей электронной микроскопии следует, что при окислении ⟨Zn⟩ в битуме, как и при окислении чистой СКВ [8,9], образуются равноосные иногда сросшиеся частицы размером 50-100 нм. Наночастицы $(ZnO)_n$ содержат кластеры $(Zn)_k$ размером до 10 нм. Согласно данным рентгенодифракционного анализа (рис. 2), гексагональный ZnO является основным компонентом окисленного в битуме цинка, который также содержит ≈1.2% мас. металлического цинка и ≈0.5% мас. кубического ZnS. Наличие ZnS в образцах наноструктурированного ZnO, очевидно, является результатом реакции (2). На это указывает сильное (почти в 175 раз) уменьшение количества H_2S в летучих продуктах конверсии битума с цинком. Исходя из материального баланса атомов серы, можно оценить, что в ZnS перешло 12.6% мас. серы исходного битума.

Авторы благодарят В.И. Зайковского за электронно-микроскопический анализ образцов, С.В. Цыбулю за рентгенодифракционный анализ образцов и А.В. Шишкина за обработку масс-спектров летучих продуктов конверсии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Проекты №09-08-00206, 11-03-00388) и Программы фундаментальных исследований СО РАН (Проект №106).

Литература

1. Vostrikov A., Fedyaeva O., Shishkin A., Sokol M. // V Dubrovnik Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems (Proc. on CD). Dubrovnik, Croatia. 2009.

2. Cheng Z.-M., Ding Y., Zhao L.-Q. et al. // Energy Fuels. 2009. V. 23 P. 3187.

3. Meng M., Hu H., Znang Q., Ding M. // Energy Fuels. 2006. V. 20. P. 1157.

4. Morimoto M., Sugimoto Y., Saotome Y. et al. // J. Supercritical Fluids. 2010. V. 55. P. 223.

5. Kozhevnikov I.V., Nuzhdin A.L., Martyanov O.N. // J. Supercritical Fluids. 2010. V. 55. P. 217.

6. Arai K., Adschiri T., Watanabe M. // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. P. 4697.

7. Sato T., Mori S., Watanabe M. et al. // J. Supercritical Fluids. 2010. V. P. 232.

8. Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N., Shishkin A.V., Sokol M.Ya. // J. Supercritical Fluids. 2009. V. 48. P. 154.

9. Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N., Shishkin A.V., Sokol M.Ya. // J. Supercritical Fluids. 2009. V. 48. P. 161.

10. Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N. // J. Supercritical Fluids. 2010. V. 55. P. 307.

11. Востриков А.А., Федяева О.Н., Шишкин А.В., Сокол М.Я. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. №17. С. 1.

12. Востриков А.А., Шишкин А.В., Федяева О.Н., Сокол М.Я. Изв. РАН. Сер. хим. 2010. №11. С. 2109.

13. Phillipson J.J. Desulfurization. In: Catalysis Handbook. London: Wolfe Scientific Books, 1970.

14. Rosso I., Galletti C., Bizzi M. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. V. 42. P. 1688.

15. Федяева О.Н., Востриков А.А., Сокол М.Я., Федорова Н.И. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2012. Т. 7. (В печати).

УМЕНЬШЕНИЕ ПРОЛИВОВ НЕФТИ В МЕСТАХ ДОБЫЧИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ОБОРУДОВАНИЯ, РАЗРАБОТАННОГО ООО «РАМ» С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Е.В. Рыжов,
ООО «РАМ», г. Юбилейный, Московская область

С 2004 года ООО «РАМ» - занимается разработкой промышленной технологии наноалмазного хромирования «Алмет».

Компания располагает собственной производственной базой – гальванический цех площадью 450 м^2.

В настоящее время на производстве работает 3 ванны наноалмазного хромирования общим объёмом около 2м^3.

Разработанное в ООО «РАМ» покрытие является усовершенствованием широко используемой технологии хромирования.

Нанесение покрытия позволяет увеличить срок службы изделия до 4х раз!

В основе технологии лежит использование наноалмазов, выполняющие функции структурирования хромового покрытия, уменьшающие дефекты кристаллической решетки, повышающие плотность, твёрдость и износостойкость хромового покрытия.

Покрытие «Алмет» наносится на любые стали (углеродистые, легированные, чугун) за исключением алюминия и титана.

Ключевой особенностью технологии нанесения гальванического металл-алмазного хромового покрытия является возможность ее тиражирования на существующих гальванических линиях без существенного изменения состава оборудования для нанесения традиционных хромовых покрытий при обновлении на предприятии измерительной базы и системы контроля качества.

Области применения металл-алмазных покрытий очень широки.

В 2006 г. ООО «РАМ» освоено производство золотниковых клапанов для вставных насосов. Производимые ООО «РАМ» золотниковые клапаны являются высокотехнологичным специальным оборудованием, обеспечивающим выполнение всех требований, предъявляемых к оборудованию данного назначения, и предназначены для установки в штанговых глубинных (ШГН) и электроцентробежных насосах (ЭЦН).

В 2011 году разработаны и начат выпуск новых модернизированных клапанов для применения в трубных штанговых насосах.

Отличительной особенностью изготавливаемых ООО «РАМ» клапанов является запатентованная конструкция клапанов золотникового типа, на основные элементы которых нанесено наноалмазное покрытие.

Результаты подконтрольной эксплуатации клапанов говорят о значительном технико-экономическом эффекте их применения.

Золотниковые клапаны обладают рядом преимуществ по отношению к шаровым:

- Увеличенный (не менее 1 000 суток) ресурс работы клапана.
- Высокая герметичность за счет применения 4х эксцентрично смещенных колец, образующих лабиринтное уплотнение и конусного бурта на золотнике.
- Возможность работы в скважинах с любым углом наклона благодаря наличию направляющего хвостовика.
- Высокий ресурс за счет алмазно-кластерного покрытия поверхностей трения.
- Позволяет производить прессовку колонны труб НКТ с целью их проверки на герметичность.
- Возможность многократного ремонта за счет замены уплотнительных и резиновых колец.
- Не требует применения дефицитного твердого сплава, используемого для седла и шара и уменьшает затраты на ремонт.

- За счет мягкой посадки золотника, снижаются ударные нагрузки при закрытии клапана.
- Возможность работы с нефтью, содержащей большое количество механических примесей и склонной к отложениям парафина и солей на деталях клапана.
- Уменьшение величины износа за счет большей (в 15 раз) площади контакта при меньших удельных нагрузках уплотнительных колец на седло клапана.
- Сохранение в течение длительного периода времени герметичности, за счет обеспечения нулевого зазора в паре «седло - уплотнительное кольцо» за счет его прижатия резиновым кольцом до износа сопряжения на 1 мм (соответствующего удвоенному эксцентриситету).
- При внеплановых остановках применение обратных золотниковых клапанов для УЭЦН сокращает время простоя установки до 15 сек., за счет исключения «турбинного вращения» ПЭД.

Компания ООО «РАМ» начала выпуск новых полнокомплектных ШГН под маркой «BeeOilPump». Отличительной особенностью данного насоса является использование значительно укороченного плунжера, оснащенного уплотнительными кольцами с наноалмазным покрытием, что позволяет в разы увеличить износостойкость пары цилиндр-плунжер, повысить герметичность, увеличить коэффициент подачи, коэффициент наполнения и, тем самым, количество добываемой нефти. Конструкция насоса предусматривает использование золотниковых клапанов, которые в совокупности с модернизированным плунжером позволят добиваться отличных результатов при добыче нефтей различного качества.

В настоящее время выпускается полнокомплектный насос 57-го типоразмера, а в 2012 году планируется начать выпуск насосов 32, 38, 44, типоразмеров.

Изученная практика отказов скважинного оборудования в нефтегазодобывающих управлениях (НГДУ) различных нефтяных компаний показывает, что на отказы собственно штанговых насосов приходится ≈ 30 % от их общего числа, из них в 72 % происходит запарафинивание шариковых клапанов и заклинивание плунжера, 18 % - износ плунжерной пары. Ухудшающаяся геолого-технологическая структура запасов нефти (низко проницаемые пласты, остаточные запасы, глубокопогружные горизонты, высоковязкие нефти, высокие углы наклона скважин, подгазовые зоны), повышение содержания механических примесей и парафина в добываемой пластовой жидкости вынуждают проводить усовершенствование применяемого оборудования для нефтедобычи.

Нефтяные насосы нового поколения значительно повысят энергоэффективность отрасли:

- срок службы в 2-3 раза выше существующих аналогов;
- возможность работать с нефтью, содержащей большое количество механических примесей, и с высоковязкой нефтью;
- возможность погружения на большую глубину;
- возможность работы в скважинах с углом наклона свыше 30°

Усовершенствование штангового глубинного насоса включает модернизацию его следующих элементов - клапанной пары, плунжера, цилиндра.

Плунжеры, разработанные ООО «РАМ» имеют приблизительно в 2 раза меньшую длину за счет использования уплотнительных колец, что значительно снижает вероятность заклинивания и обрыва штанг насосной установки.

Цилиндры нефтяных насосов имеют износостойкое покрытие, что существенно увеличивает срок износа плунжерной пары.

ОРНАКОМ® – ОРГАНОНАПОЛНЕННЫЙ ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИТ

М.М. Галеев,
ООО «НУР-ТЕХ», г. Казань

Органонаполненные наномодифицированные гранулы композиционного материала – ОРНАКОМ. Получаются методом экструзии из высокомолекулярных соединений (химического или натурального происхождения) и органического наполнителя (древесная мука и другие). Производится дополнительная модификация добавками в виде наноразмерных частиц. Композит предназначен для получения изделий, применяемых в строительстве, автомобилестроении, конструкционных элементах и других отраслях.

Марки материала

ОРНАКОМ – ПП 1 - 0,75 ОРНАКОМ – ПП 2 - 0,5	ПП 1365S ПП вторичный
ОРНАКОМ – ПЭ 1 - 0,6 ОРНАКОМ – ПЭ 2 - 0,5	ПНД 27383 ПНД вторичный
ОРНАКОМ– ПВХ 1 - 0,6 ОРНАКОМ – ПВХ 2 - 0,5	ПВХ непластифицированный /пластифицированный ПВХ вторичный

Характеристики материала

Наименование показателя	ПЭ 1	ПЭ 2	ПП 1	ПП 2	ПВХ 1	ПВХ 2
	Содержание древесной муки, %					
	60	50	75	50	60	50
Плотность, кг/м^3	900-1300	900-1300	850-1100	850-1100	1200-1400	1200-1400
Показатель текучести расплава, г/10мин	0,01 - 50					
Прочность при разрыве, МПа, не менее	15,1	14,8	25,0	23,8	28,4	27,0
Усадка при формовании, % не более	0,5					
Водопоглощение за 24 часа, %	1 - 3%					
Разбухание по толщине за 24 часа, %	0,9 - 4,2					
Биостойкость	Стоек к биоразрушению					

БИОНАНОПРЕПАРАТ ПРОМЫШЛЕННОГО ОБРАЗЦА И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ УПРАВЛЯЕМОЙ ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД ОТ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ (ПРИ АВАРИЙНОМ ИЛИ ЛОКАЛЬНОМ ПОСТУПЛЕНИИ)

А.В. Иванов, Н.В. Морозов,
Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности (ФЦТРБ-ВНИВ), г. Казань

Аннотация. Микроорганизмы, входящие в состав препарата подобраны в консорциум на основе изучения их совместимости между собой. С целью увеличения численности бактерий и индицирования их окислительной активности в препарат дополнительно вводят биогенные элементы и биокатализирующие соединения. Он предназначен для борьбы с естественными и техногенными нефтяными загрязнениями, попадающими в почву, поверхностные воды, в процессе добычи и переработки нефти или технологическими потерями.

Abstract. Microorganisms constituting the preparation were selected into consortium basing on studies the consistence with one another. To multiply the number of bacteria and to induce their oxidation activity biogenic elements and biocatalizing compounds were introduced into the preparation. The preparation is recommended to control natural and technogenic petroleum contamination of soil, surface waters, petroleum processing or technological losses.

Ключевые слова: нефте- и углеводородокисляющие микроорганизмы, индицирование, биокисление, нанобиопрепарат, биотехнологические схемы

Загрязнение водных объектов нефтью и нефтепродуктами является одним из основных экологических проблем. По литературным данным в открытые водные объекты ежегодно поступает более 5 млн. тонн нефти и нефтепродуктов, около 55 млн. тонн минеральных солей, более 70 млн. тонн фенолов и до 500 млн. тонн, не обезвреженных животноводческих отходов [2,7]. Как утверждают исследователи, связана она в большей степени потерей значительных количеств добываемой и перерабатываемой нефти, которая превышает 1% [8,9]. В силу и других причин содержание нефтепродуктов в воде рек нефтедобывающих районов находится на уровне 0,2-50 мг/л, а в период аварий превышает 2000 мг/л [4,6]. Среднесуточный сброс сточных вод в России составляет 164,4 $.10^6$ $м^3$, из них требуют очистки $65,8.10^6 м^3$/сут. Подвергается очистке только $14,8.10^6 м^3$/сут. [2].

Одним из современных методов, используемых при разработке экологически чистых технологий защиты окружающей среды от загрязнения нефтью и продуктами её переработки воды и почвы, является биоремедиация – это наиболее щадящий метод обеспечивающий восстановление естественных качеств водных ресурсов.

Приемлемым путем решения данной проблемы является разработка биотехнологических схем глубокой очистки и доочистки нефте- и углеводородсодержащих производственных стоков, природных вод и почв является применение консорциума или ассоциации аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов.

Именно микроорганизмы, обладающие огромным разнообразием ферментных систем и большой лабильностью метаболизма, превращают сложные вещества в самые простые соединения, т.е. до H_2O, CO_2, H_2, NH_3, CH_4 [2,6,7].

Созданный авторами биопрепарат «ОН – НОВО» (оригинальные нефтеокисляющие новыми возможностями окисления) относится к числу продуктов направленного действия, т.е. предназначен для борьбы с естественными и техногенными нефтяными загрязнениями, попадающими в почву, в поверхностные воды в процессе добычи и переработки нефти. Он эффективен и в короткий срок утилизирует н –алканы, ароматические, полиароматические, изопреноидные углеводороды нефти, которые более канцерогенны для живой природы по сравнению с предельными углеводородами. Культуры из биопрепарата устойчивы к ионам тяжелых металлов, фенолу, бензолу и его производным и формальдегиду, что расширяет диапазон его применения при очистке от нефти и нефтепродуктов производственных стоков, природных и условно чистых вод [1,4].

Целью настоящей работы является оптимизация условий биологической деградации нефтепродуктов в высококонцентрированном производственном стоке (первая ступень подготовки сточных вод перед подачей на основные биологические очистные сооружения – аэротенки) аборигенными углеводородокисляющими микроорганизмами по схеме очистки, включающей: отстой, нейтрализацию осветление в горизонтальном отстойнике длительностью 1,5-2 часа, очистка загрязнений на специальной опытной установке, представляющей собой струйно-отстойный аппарат (СОА), и последующее 2-х часовое осветление во вторичном отстойнике.

Объектом исследования служили нефтесодержащие сточные воды ОАО «Казаньоргсинтез», в состав которых входили нефтепродукты, фенол, СПАВ, моно – ди, триэтиленгликоли и другие органические загрязняющие примеси. Физические и санитарно - химические показатели смешанных производственных сточных вод, поступающих в общую канализацию объединения, колеблется: температура – 22-24°С, pH – 7,2-9,2, ХПК – 648 -1858мг /л, O_2 от 1.5 мг/л до 6 мг/л, сумма неорганических форм азота (NH_4, NO_2, NO_3) – 10 – 35 мг/л, фосфор (P_2O_5) – 0,3 – 2,2 мг/л, нефтепродукты превышают 183 мг/л, фенол и СПАВ – до 20, гликоли – до 250.

С целью увеличения численности бактерий и индицирования их окислительной активности по отношению к нефти в очищаемую нефтесодержащую сточную жидкость дополнительно вводили биогенные элементы (азот, фосфор), углеводы, аминокислоты, органические кислоты и др. Концентрация последних определяется видом нефтяного загрязнения и нагрузкой определяемой по ХПК и $БПК_5$ соответственно.

Проведенные на базе цеха нейтрализации и очистки производственных сточных вод ОАО «Казаньоргсинтез» полупроизводственные испытания с использованием биопрепарата «ОН-НОВО» на вновь созданной установке (СОА) и на её базе технологической схеме подготовки высококонцентрированных смешанных стоков (нагрузка по ХПК 1680 мг/л и более) до норм отвода в биологические очистные сооружения показали преемственность подобной технологии для снятия повышенных количеств нефтепродуктов за 1-1,5 часа, тогда как применение традиционных методов очистки, включая биохимическое окисление нефтяных загрязнений, позволяет достичь 80-90% эффективности в очистке технологических стоков за 16-20 часов.

Режим очистки смешанной заводской сточной жидкости по принятой технологической схеме осуществляли, соблюдая следующие условия: сточную воду, пропускали через нефтеловушку, освобождали от грубых взвесей, пленки нефтепродуктов и далее отстаивали в течение 2-х часов в горизонтальном отстойнике,

затем осветленную сточную жидкость насосом подавали в струйный элемент струйно-отстойного аппарата (рис.1).

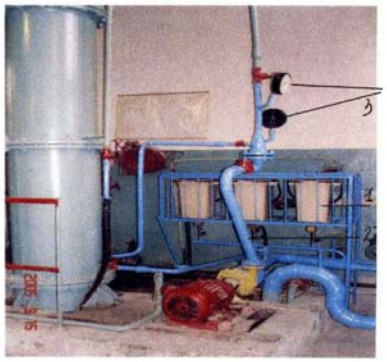


Рис.1 Струйно-отстойный аппарат (СОА)
Рис.2 Элементы СОА: 1–дозатор
1–установка; 2–струйный элемент (зона смешения);
2–арматура для подачи и отвода сточных вод;
3–зона оседания частиц потока; 4- зона отстоя; 5-биодозаторы
3–манометры стабильной работы системы

Нами выявлено, что оптимальное время пребывания сточной воды в СОА приближается к 1,2 ч., что соответствует скорости подачи сточной воды в струйно-отстойный аппарат 8 л/мин. При этом эффективность окисления нефтепродуктов составляла 63%, а в контроле не превышала 40%.

Для достижения более высокой эффективности очистки углеводородсодержащих стоков в последующих сериях испытаний в очищаемую воду наряду с биогенными веществами азотом и фосфором добавляли индуцирующие соединения с суммарной концентрацией $35 \cdot 10^{-6}$М (рис. 2). Режим очистки сточной жидкости в этих испытаниях соответствовал, по-прежнему, как с добавлением биогенов в соотношении БПКпол.: N: P (100:5:1) и численностью углеводородокисляющих микроорганизмов в среднем 144 млн. кл/мл.

При внесении индуцирующих веществ в концентрации 3510^{-6}М мг/л увеличивается количество углеводородокисляющих бактерий до 376 млн. кл/мл (в 2,6 раза за время контакта в 1,2 часа), что повышает эффективность биоокисления углеводородов нефти в технологической схеме до 75%. В контроле в те же сроки процент очистки стоков остается на стабильно низком уровне и не превышает 40%.

Дополнительный отстой очищенной в СОА воды в течение 1-2-х часов привел повышению эффективности деструкции углеводородов предварительно очищенных вод до 82%. Максимальное время отстоя для достижения высокого эффекта освобождения стоков от загрязняющих веществ определено 1,2 часа (рис. 3).

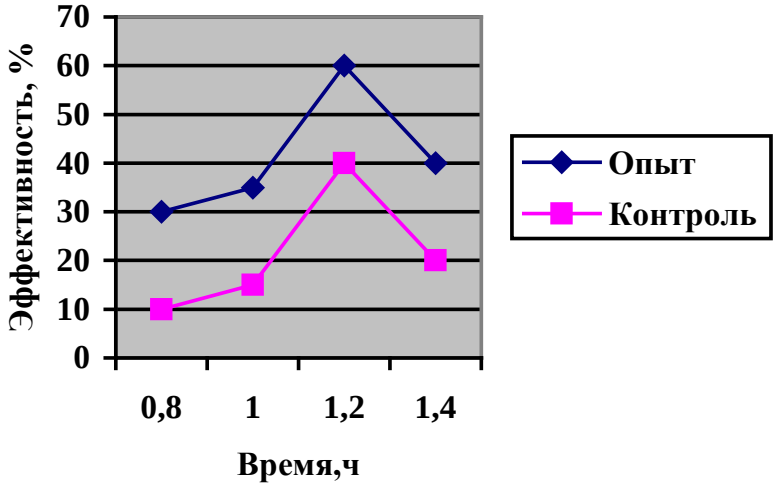


Рис. 3 Эффективность окисления нефтепродуктов в зависимости от времени пребывания сточной воды в биореакторе

Целесообразность применения в технологической схеме очистки биопрепарата «ОН-НОВО» для управления снятия нефтяных загрязнений (при локальном или аварийном поступлении) очевидна и делает метод универсальным, т.к. он может быть использован как для предварительной подготовки, так и глубокой очистки производственных сточных вод сравнительно высокой нагрузкой по загрязняющим веществам (ХПК более 1600 мг/л, содержание углеводородов 100-200 мг/л).

Высокая степень участия консорциума в биодеградации нефти и нефтепродуктов в очищаемой сточной жидкости обусловлена подбором штаммов бактерий:

– все штаммы обладают биоэмульгирующей и нефтеокисляющей активностью;

– в препарат входят быстро и медленно растущие бактерии, что обеспечивает быстроту и эффективность очистки;

– бактерии биопрепарата оптимально растут при 15°С - 33°С, биодеградация нефти при этих температурах обеспечивается полностью, поэтому предлагаемый консорциум можно использовать для очистки сточных вод разного уровня загрязнения нефтепродуктами, а также нефтезагрязненных территорий в районах добычи и переработки нефти.

Литература

1. Андреева И.С., Емельянова Е.К., Загребельный С.Н.. Олькин С.Н., Резникова И.К., Репин В.Е. Психротолерантные штаммы-нефтедеструкторы для биоремедиации почв и водной среды. // Биотехнология. – 2006. - №1 – С. 43-52.

2. Кутырин И.М. Охрана водных объектов от загрязнения. Л.: Гидрометеоиздат, - 1988. – 87с.

3. Литвиненко С.Н. Защита нефтепродуктов от действия микроорганизмов. – М.: Издательство «Химия», 1977. - 143 с.

4. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод.-М.:Химия, 1984.-448с.

5. Методы общей бактериологии:Пер. с англ./Под ред. Ф. Герхарда и др.-М.: Мир. 1983.-53с.

6. Морозов Н.В. Экологическая биотехнология очистки природных и сточных вод макрофитами. Казань: Изд-во КГПУ, - 2001. – 395с.

7. Морозов Н.В. Эколого-биотехнологические путтти формирования и управления качеством поверхностных вод (региональные аспекты)// Автореф. На соискание ученой степени доктора биологических наук.-М.:2003.-53с.

8. Морозов Н.В., Николаев В.Н. Влияние условий среды на развитие нефтеразлагающихъ микроорганизмов//Гидробиологический журнал, 1978, Т.XIV.-№.4.С. 55-61.

9. Чернов А.М., Баженова Г.А., Балясова Б.Л., Морозов Н.В и др. Малые реки России (использование, регулирование, охрана, методы водохозяйственных расчетов).-Свердловск, 1988.-316с.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ

А.Г. Шишина [1], К.Г. Садиков [2], А.А. Мухутдинов [1],
[1]ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
[2]ОАО «Волжский научно-исследовательский институт углеводородного сырья»

Аннотация. В работе представлена безотходная плазмохимическая технология переработки высокосернистых попутных нефтяных газов с практически полным разложением сероводорода на элементную серу высокой степени дисперсности и молекулярный водород с помощью электрического разряда стримерной короны. Оценивается эффективность предложенной технологии, причем отмечается высокая селективность по воздействию на сероводород. В экспериментальных работах наблюдается тенденция использования импульсов наносекундной длительности.

Abstract. This paper presents a plasma waste-free technology of sour associated petroleum gas conversion. Plasmachemical technology helps to achieve the hydrogen sulphide final fracture down to elementary sulphure with high degree of dispersion and molecular hydrogen by streamer electric discharge. Efficiency of offered technology are rate, herewith high selectivity to hydrogen sulphide. In experimental work a tendency to use nanosecond width impulse is observe.

Ключевые слова: плазмохимическая технология, попутный газ, сероводород, элементная сера.

В настоящее время существует теоретически множество методов очистки газовых потоков от серосодержащих компонентов. Сероочистка газов производится в основном традиционными абсорбционными и адсорбционными методами, а также их различными модификациями. Все они имеют определенные преимущества и ряд недостатков [1–2].

Среди нетрадиционных способов очистки газов от сероводорода важное место занимают плазменные технологии. Исследуются различные виды электрических разрядов, с большим диапазоном значений параметров. Наиболее перспективным с точки зрения экономичности и экологичности представляется использование стримерного коронного разряда. В науке и промышленности рассматривается потенциал стримерной короны как в области переработки первичного нефтяного и газового сырья, так и в области утилизации отходов и синтеза новых видов углеводородного топлива и сырья для иных производств нефтехимии [3–4].

В нашей работе проводится исследование плазмохимической технологии утилизации сероводорода из попутных нефтяных газов с получением элементной серы. Процесс реализуется в лабораторном виде путем создания электрического разряда наносекундной длительности в форме стримеров в специальном устройстве — реакционной камере. Стримеры — это узкие светящиеся разветвленные каналы, образующиеся в предпробойных стадиях искровых и коронных разрядов. В основе применения стримерной короны для очистки газов, в частности от сероводорода, лежит создание активных радикалов и молекул, последующее удаление которых представляет более простую задачу.

Принципиальная схема лабораторной установки приведена на рисунке 1.

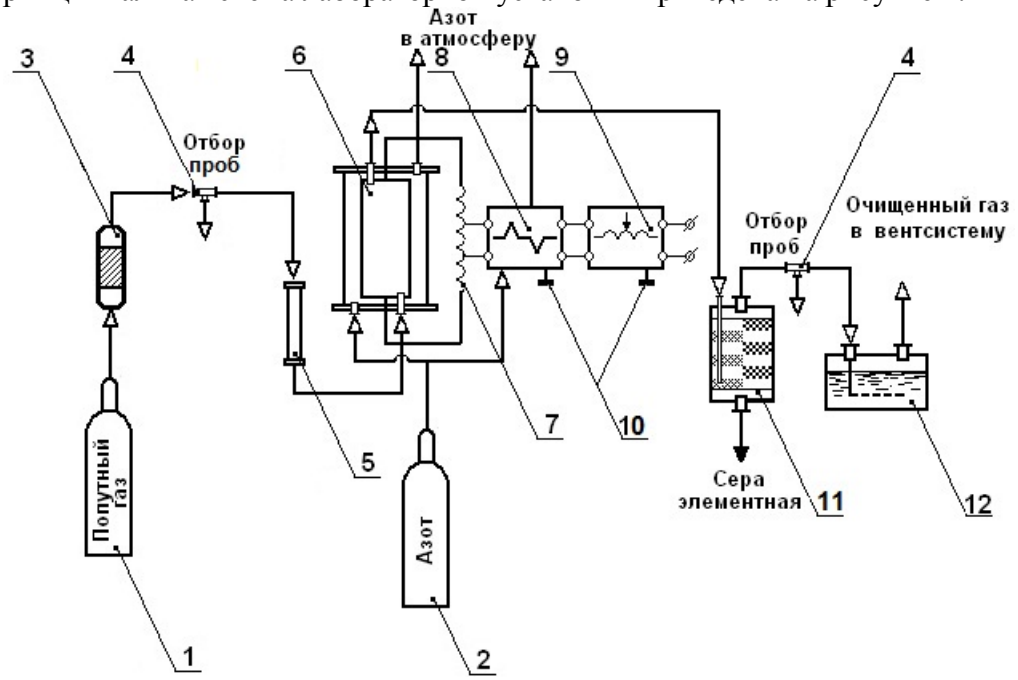


Рисунок 1 — Принципиальная схема лабораторной установки для очистки газов от сероводорода с получением элементной серы:

1 — баллон с попутным нефтяным газом; 2 — баллон азота; 3 — адсорбционная колонка; 4 — пробоотборная арматура; 5 — электронагреватель газовых смесей; 6 — реактор со стримерной короной; 7 — импульсный трансформатор; 8 — образователь наносекундных импульсов; 9 — узел питания и балластный блок с регулятором напряжения; 10 — заземляющий электрод; 11 — серная ловушка; 12 — предохранительное устройство

Испытаниям подвергается реальный попутный нефтяной газ. Основным узлом лабораторной установки является реактор (позиция 6 на рисунке 1). Реактор состоит из расположенных коаксиально внешнего и внутреннего цилиндров (основная камера реактора). К высоковольтному электроду, который находится вдоль оси реактора и представляет собой металлический стержень с насаженными на него круглыми металлическими пластинами, подводится питание, роль другого электрода играет металлическая сетка, протянутая по стенкам реактора. Под действием разряда в реакторе сероводород, содержащийся в исследуемом газе, разлагается с образованием водорода и элементной серы в виде тумана высокой дисперсности. Далее газовая смесь подается в ловушку для серы (позиция 11), где происходит улавливание газообразной серы, которая в вязком виде выводится из аппарата. Чтобы предотвратить загрязнение окружающей среды остатками неразложившегося сероводорода, газ барботируют через раствор щелочи в предохранительном устройстве (позиция 12) и далее выводят в вытяжную вентиляцию. Высокое напряжение, подаваемое на электроды реактора, формируется с помощью следующих устройств: образователя наносекундных импульсов (позиция 8), блока питания с блоком балластных резисторов и регулятора напряжения (позиция 9), импульсного трансформатора (позиция 7). Все устройства имеют защитное заземление (позиция 10).

Предполагаемый механизм разложения сероводорода под воздействием стримерного разряда выглядит следующим образом. Газовый поток, содержащий

сероводород, проходит через реакционную камеру, к которой прикладываются импульсы высокого напряжения столь малой длительности, что пробоя камеры не происходит. При этом в камере возникает интенсивный импульсный коронный разряд, представляющий собой одновременное развитие большого числа тонких светящихся каналов разряда – стримеров. Во время прорастания стримеров в межэлектродном промежутке за счет высокой напряженности электрического поля на головках стримеров нарабатывается большое количество электронов, имеющих сравнительно высокую энергию. В зоне импульсного наносекундного коронного разряда образуется сильно неравновесная плазма, в которой температура ионов практически не отличается от температуры окружающего нейтрального газа, а подавляющая часть энергии, полученной от источника, идет на повышение температуры электронов или, что, тоже самое, их энергии. Электроны, обладающие необходимой энергией, в свою очередь, являются основными участниками плазмохимических реакций, ведущих к очистке газа. Взаимодействие этих электронов с молекулами сероводорода приводит к образованию химически активных частиц, таких как HS^- и H^+, что и является предпосылкой очистки.

Как известно, экологическая эффективность технологии газоочистки во многом зависит от характера получаемых в процессе конечных продуктов. Данная технология практически безотходна и позволяет с высокой степенью эффективности разложить сероводород на элементную серу и молекулярный водород. Сера – важная малотоннажная товарная продукция, находящая широкое применение в нефтехимической промышленности и сельском хозяйстве, водород – перспективный энергоноситель. Процесс обладает высокой селективностью вне зависимости от вида сырья и содержания в нем сероводорода. Так при очистке попутного газа в оптимальном режиме работы установки степень очистки в одну ступень составляет 66,6% при исходном содержании сероводорода 4,6% масс.; степень очистки в пять ступеней – 99,6%. При очистке газа с исходным содержанием сероводорода 31% масс. в оптимальном режиме работы установки степень очистки в одну ступень достигает 99,6%.

Отдельно стоит отметить состояние серы, выходящей из реактора после воздействия наносекундного электрического разряда стримерной короны. Газовая смесь, выходящая после разложения в плазменном реакторе и содержащая высокодисперсную элементную серу, поступает в серную ловушку, в которой в процессе конденсации на наполнителе переходит в жидкую систему и выводится из аппарата. В условиях рассматриваемого процесса это взвешенные в газе пары молекулярной серы, образованные в мицеллы. Размер частиц дисперсной серы составляет 10^{-7}–10^{-9} м. Молекулы серы состоят из замкнутой цепочки шести-восьми атомов S_6–S_8. Средние параметры мицеллы – это размеры элементарной ячейки, около 1,1 нм и число формульных единиц молекул S_6–S_8 в ячейке шесть. Управляющими являются два основных параметра – время пребывания серосодержащего газа в конденсаторе и температура конденсации, обеспечивающие заданные требования [5].

Технология проста в аппаратурном оформлении и управлении. Возможно, легко изменять производительность установки путем изменения количества и габаритов реакционных камер. Очистка с помощью стримерной короны не сопряжена с решением сложных инженерных задач обеспечения высокого ресурса источника энергии — ускорителя электронов или источника излучения в агрессивной среде очищаемого газа. Кроме того, значимость установки определяется тем, что она способна без существенных изменений быть преобразованной в промышленную, с учетом масштабных факторов.

Испытания плазмохимической установки в отношении переработки высокосернистых газов показали перспективность использования данного метода для установок невысокой производительности взамен установок Клауса. В отличие от процесса Клауса, где реакция разложения сероводорода является высоко эндотермичной и имеет низкую равновесную степень конверсии даже при высоких температурах, и требует высоких капитальных вложений, в нетермическом процессе стримерной короны разложение сероводорода происходит при температуре окружающей среды и промотором химических реакций диссоциации сероводорода является частично ионизированный газ, состоящий из химически активных групп — радикалов, ионов, электронов в возбужденном состоянии. Также на основе данного метода предложено создавать малогабаритные передвижные установки для использования на тех промышленных объектах, где отходящие сероводородсодержащие газы сжигаются на факелах.

Литература

1. Бабарицкий А.И. Плазмокаталитическая переработка углеводородного сырья и моторных топлив / А.И. Бабарицкий, И.Е. Баранов, М.Б. Бибиков, С.А. Демкин, М.А. Деминский, В.К. Животов, Г.В. Лысов, А.С. Московский, Б. В. Потапкин, В.Д. Русанов, Р.В. Смирнов, М.И. Стрелкова, Н. Г. Федотов, Ф. Н. Чебаньков, Г. М. Коновалов // Российский научный центр «Курчатовский институт». – 2003. – № 6302/13 – С.16.

2. Фадеев С.А. Электронно-лучевые установки для очистки дымовых газов от оксидов серы и азота / С.А. Фадеев, Т.С. Герасимова, Р. Н. Ризаханов, В. В. Нечаев, Г. Г. Зароченцев, С.Н. Кириченко, О. В. Абрамов// Энергетик. – 1995. – №4. – С. 12–14.

3. Каримов Р.Р. Исследование адсорбционной обработки отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей с использованием различных адсорбентов / Р.Р. Каримов, М. В. Шулаев, В. М. Емельянов, Г. А. Гадельшина // Вестник Казанского технологического университета. – №1. – 2004. – С. 99–102.

4. Патент US 2010/0006419 Соединенные Штаты Америки, МПК[7] H05H 1/24, B01J 19/08. Устройство для получения пульсирующего коронного разряда / Гутсол А. Ф., Фридман А. А., Бланк К., Коробцев С. В., Ширяевский В. Л., Медведев Д. Д.; патентообладатель Университет Дрекселя Филадельфии; заявл. 13.07.2007; опубл. 14.01.2010. – 6 с.: ил.

5. Сафин Р.Р. Разработка научных основ повышения эффективности технологий и способов защиты окружающей среды при переработке сероводородсодержащих газов и сернистых нефтей: автореф. дисс. … доктор тех. наук: 05.17.07: защищена 16.12.2010 / Сафин Рашит Рафаилович. – Астрахань, 2010. – 47 с.

СОВРЕМЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СОЗДАНИЯ НАНОКАПСУЛИРОВАННЫХ СТРУКТУР НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ - КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ НЕФТЯНЫХ ТОПЛИВ

А.Ф. Кемалов, Р.А. Кемалов, Д.З. Валиев, Г.Ю. Усманова,
И.И. Мухаматдинов, Р.Р. Шакиров, А.Л. Гизатова,
ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Высокие темпы развития нефтяной промышленности привели к быстрому истощению запасов нефти, которые в настоящее время выработаны на 89%, а доля трудноизвлекаемых возросла до 66%. Дефицит запасов нефти превышает 2 млрд.т., природного газа - 3,3 трл.м^3. Расчеты показывают, что при годовой добыче 450-470 млн. т объем воспроизводства запасов должен быть 650-700 млн.т., а это, значит, ежегодно должны разведываться участки недр с объемом извлекаемых ресурсов не менее 1,3-1,4 млрд. (при высокой - 50% подтверждаемости запасов), балансовых - 4-5 млрд.т. Мировые запасы природных битумов составляют 250-300 млрд.т. Суммарные ресурсы и запасы природных битумов в РТ от 1,4 до 7,8 млрд.т, или до 36% от ресурсов РФ при среднем залегании на глубине от 80 до 200 м. На настоящий момент времени выделены битумоносные комплексы РФ и в основном исследовано их строение, структура и фациально-генетический фактор геологического развития территории, геохимические и гидрогеологические особенности битумоносных пород, закономерности формирования и распределения битумов. Фундаментом рентабельного освоения тяжелых нефтей и природных битумов (ТН и ПБ) является промышленное освоение этих нетрадиционных видов углеводородного сырья и одновременным обеспечением их углубленной переработки с получением бензиновых, дизельных фракций, низкозастывающих высокоиндексных масел, высококачественных битумов и битумных материалов на их основе.

Внедрение инновационных подходов в решении важнейших задач комплексного освоения ТН и ПБ носит первостепенный характер. К этому относится технология капсулирования на микро- и нано уровнях внутри и межмолекулярной структурной организации нефтяных дисперсных систем (НДС). Микро - и нанокапсулирование, как известно, это процесс заключения мелких частиц вещества в тонкую оболочку пленкообразующего материала. В результате микрокапсулирования получают продукт в виде отдельных микрокапсул размером от долей микрона до сотен микрон. Установлено, что разработанная технология нанокапсулирования (основная стадия процессов глубокого диспергирования НДС, в том числе применением полевых воздействий различной интенсивности и других величин выбранного поля) позволяет применять любые по химическому составу битумы и нефтяные остатки. Технология позволяет капсулировать как лифильные, так и лиофобные вещества. В качестве материала оболочек применяются вещества с более высокой пленкообразующей функцией в условиях микрокапсулирования. Нами предложены реакционные смеси на основе поликонденсированных олигомеров и термопластичных смол. Отличительные особенности модифицированных, таким образом битумов и различного назначения битумных вяжущих: высокая термодинамическая гибкость и наличие в основной цепи химически связанных ПАВ-групп; высокая устойчивость к действию топлива; газопроницаемость, водостойкость; благодаря насыщенности основной цепи - высокая стойкость к ультрафиолету, озону, радиации. Битум, в связи с этим, выполняет роль нанофазного «заполнителя».

В работе впервые применяется системный подход в разработке теоретических и прикладных основ супрамолекулярных нанотехнологий в добыче и комплексном освоении ТН и ПБ. Управление фазовыми переходами нефтяных микро - наноскопических объектов (наноколлоидов) позволяет изменять в широких пределах макроскопические параметры нефтяных наножидкостей. Проектирование супрамолекулярной наноразработки битуминозных месторождений обеспечит получение нефтепродуктов без нарушения тонкой внутренней организации нефтебитумных систем - «наноэкология нефти». Иначе говоря, за счет самоорганизации нефтебитумных систем и самопостроения без экстремальных воздействий на их надмолекулярную структуру, в том числе с помощью управляемых генераторов электромагнитных, акустических излучений. ТН и ПБ в кратко - и среднесрочном периодах становятся одним из доступных энергоисточников, способных восполнить дефицит нефти и служить в течение длительного времени «энергетическим мостом» между традиционным нефтяным периодом и эрой будущих принципиально новых энергетических технологий (волновых, водородных, плазменных и т.п.).

Для достижения поставленной цели необходимо обеспечить:

1. Повышение нефтеотдачи битуминозного пласта с использованием супрамолекулярных нанотехнологий на основе соблюдения тонкой внутренней организации нефтесодержащих систем – «наноэкология нефти».
2. Определение параметров технологического режима волновых процессов подготовки, транспорта обычных, ТН и ПБ.
3. Создание энергосберегающих нанокомпозиционных установок и аппаратов, работающих на базе электромагнитной, акустической генерации волн в заданном частотном поле для переработки ТН и ПБ в «синтетическую» нефть.
4. Создание и внедрение в энергетике и нефтехимической переработке эффективных вариантов нанокаталитических процессов с высокими селективностью и выходом целевых продуктов.
5. Проведение системно-технологического анализа процессов синтеза и использования, объемных нанокристаллических материалов (ОНКМ).
6. Создание модульных и пилотных установок комплексной подготовки и переработки ТН и ПБ.

Эффективное извлечение ТН и ПБ, способствующее увеличению добычи нефтей и битумов не менее чем на 30% с последующим обеспечением глубины переработки в 99-100%. Исходя из этого, разрабатываемая научно-техническая продукция включает в себя:

- технологии, а также комплекс оборудования электромагнитной активации тяжёлых нефтей и природных битумов для повышения нефтеотдачи пластов;
- волновые аппараты для процессов повышения нефтеотдачи битуминозных пластов, подготовки, транспорта обычных, тяжелых нефтей и природных битумов с использованием супрамолекулярных технологий, основанных на соблюдении тонкой внутренней самоорганизации нефтесодержащих систем;
- технологии интенсификации добычи нефти, включающие в себя: повышение производительности скважин, повышение притока добывающих и приемистости нагнетательных скважин, реанимация истощенных скважин; уменьшение обводненности скважины, повышение нефтеотдачи (до 30 %).
- создание энергетических установок и аппаратов, работающих на базе электромагнитной, акустической генерации волн в ультразвуковом частотном поле для: а. для добычи и трубопроводного транспорта нефтей с аномальной реологией в различных температурных и сдвиговых условиях. Регулирование реологическими характеристика-

ми нефтей снижает затраты на их транспортировку, улучшает низкотемпературные свойства битуминозных нефтей; б. переработки битумов и сверхтяжелых нефтей в высококачественную «синтетическую» нефть; в. дополнительного получения светлых нефтепродуктов с улучшенными физико-химическими свойствами, высокой химической стабильностью конечных нефтепродуктов, а также проводить одновременно их обессеривание. Работа технологического оборудования происходит на основе гидродинамического распыла в условиях полевых воздействий, способных направленно осуществлять реакции «холодного крекинга» нефтехимического сырья в базовых процессах глубокой нефтепереработки и нефтехимии;

- аппараты первичной подготовки и переработки ТН и ПБ и технологическое оборудование в условиях полевых воздействий для эффективного ТН, ПБ и тяжелых нефтяных остатков для получения неокисленных битумов – объектов наноэкологии, осуществления реакций «холодного крекинга» нефтехимического сырья в базовых процессах глубокой нефтепереработки и нефтехимии;

- эффективные варианты нанокаталитических процессов глубокой переработки нефти с высокой селективностью и выходом для их применения в энергетике и нефтехимической переработке; эффективные аппараты и устройства для производства композиционных вяжущих: роторно-пульсационные акустические аппараты, ультразвуковые диспергаторы и генератор электромагнитных излучений;

- объемные нанокристаллические материалы – комплексные многофункциональные присадки в процессах облагораживания нефтей и нефтяных топлив, обладающих депрессорно - диспергирующей, моющей, антиокислительной, ингибирующей, противоизносной, противозадирной, дезактивирующей, загущающей характеристиками и универсальных полифункциональных модификаторов (ПФМ) для битумов и материалов на их основе с улучшенным комплексом свойств для дорожной и гражданской и строительной отраслей, регламентируемых современными российскими, европейскими и западными стандартами качества ISO, ASTM, DIN и т.п. на базе основных принципов физико-химической механики НДС, обладающие высокими структурообразующей, пластифицирующей и адгезионной способностями за счет кластерного эффекта при физико-химическом взаимодействии компонентов ПФМ и битумов на любых типах подложек в различных условиях применения для производства всего спектра битум-полимерных вяжущих для асфальтобетонов в т.ч. цветных и щебеночно-мастичных асфальтобетонов, водо-битумных эмульсий по технологиям холодного ресайклинга, рубраксы для шинной промышленности, праймеры, лаки, горяче- и холодно-наливные и рулонно-кровельные гидроизоляционные материалы; модифицированные (не)окисленные и компаундированные битумы, регенерированные и вторично-используемые – «выжитые» битумы;

– Модифицированные окисленные битумы и регенерированные вторично используемые – «выжитые» битумы;

– Металлизированные нанокаталитические комплексы для интенсификации процессов термолиза тяжелого нефтяного сырья;

– Эффективные методы контроля качества производимой продукции с помощью математического описания динамических, многомасштабных и многокомпонентных нефтяных систем, используя современную спектроскопию, разработанных на их основе экспресс методов определения структурного и группового химического состава нефтяных топлив битумов и н-парафинов, температур размягчения и хрупкости, методов определения низкотемпературных (температуры застывания, предельной температуры фильтруемости, термодинамических, малакометрических, реологических свойств топлив и битумов, определения их дисперсности.

Известно, что для производства дорожных и строительных битумов подходят нефти высокосмолистые и малопарафинистые. Однако в связи с ограниченностью запасов таких нефтей используют остатки практически любых нефтей, что приводит к низкому качеству битумных материалов. Содержащиеся в битуме полициклические ароматические соединения, смолы и гетероатомсодержащие соединения не обеспечивают требуемую адгезию, как к минеральной части асфальтобетона, так и в случае использования строительных и специальных марок битумов в производстве битумно-кровельных, мастично-лаковых материалов к металлической и железобетонной основе, т.е. для изоляции крыш и оснований промышленных и гражданских объектов, нефте- и газотрубопроводов, подземных коммуникаций и различных хранилищ, устройстве изоляционных материалов для защиты от коррозии мостовых сооружений, а также объектов водного транспорта. Кислородсодержащие соединения, образующиеся при окислении гудрона, также мало влияют на адгезионные свойства битумов. Расширение сырьевой базы битумного производства за счет вовлечения тяжелых нефтяных остатков (ТНО) смолисто-парафинового основания регионального происхождения подтверждает несомненную актуальность. Разнообразие климатических и эксплуатационных условий требует разработки научно-обоснованных путей регулирования структуры мастик и вяжущих для дорожного строительства в широких пределах с целью получить оптимальные для данных условий свойства. Многие современные производители композиционных мастик поставляют на рынок менее качественную продукцию, дезориентируя потребителей, подрывая заслуженный имидж статуса битум-полимерного материала. Такие мастичные материалы формально являются битумно-полимерными, не обладая требуемыми эксплуатационными характеристиками настоящих БПМ, правильнее называть псевдо-БПМ. Для достижения нормируемых ГОСТом показателей теплостойкости и низкотемпературной гибкости, производители, не имея более высокоэффективных добавок, используют окисленные битумы, более теплостойкие. Это приводит к получению материала, обладающего высокой стоимостью за счет большего содержания полимера для обеспечения требуемой пластичности, который можно вводить в систему до критического содержания, что приведет к нарушению целостности мастичного материала и система расслаивается. Для производства высококачественных битумов и материалов на их основе руководствовались: многолетним обширным научно-практическим опытом; знаниями в области химического структурно-группового состава ТНО и битумов различной природы; способов их добычи (термодеструктивные); режимов выработки (температура, продолжительность, расход воздуха). А так как в большинстве своем отсутствует основная взаимосвязь между существующими способами добычи высоковязких нефтей и природных битумов (ВВН и ПБ), условиями их дальнейшей переработки и предъявляемыми требованиями качества к битумам (дорожного и гражданского назначения) у современного рынка потребителей битумных материалов, то задача получения высококачественных битумов и их материалов становится трудно выполнимой. Это связано с негативным влиянием химического структурно-группового состава деструктивных ТНО и битумов на адгезионно-прочностные свойства полученных на их основе материалов. В дальнейшем это приводит к преждевременному износу дорожных покрытий и к увеличению капитальных затрат на проведение ремонтных работ. Положение усугубляется непрерывным увеличением грузоподъемности и интенсивности движения автотранспорта, приводящих к значительному росту динамических нагрузок на дорожное покрытие.

Сырье для получения битумов и их материалов должно быть высокосмолистым с минимальным содержанием парафинонафтеновых углеводородов (УВ). Это объясняется тем, что дисперсная структура битума значительно зависит от содержания н-парафиновых структур, где при содержании более 3% возникает кристаллизационный

каркас, сообщающий системе жесткость и уменьшающий интервал пластичности. Вместе с этим известно, что в процессе окисления нефтяных остатков количество низкомолекулярных ароматических масляных УВ непрерывно убывает, а относительное количество н-парафинов повышается. Вследствие этого, уменьшается сродство дисперсионной среды к асфальтенам, которых, кроме того, становится больше, что приводит к ухудшению когезионных и адгезионно-прочностных свойств битумов. Таким образом, возникает необходимость использования таких химически активных модификаторов, которые за счет эффективной межмолекулярной диффузии подвергали бы сегменты парафиновых цепей химическому структурированию с последующим образованием полярных макромолекулярных полициклических нафтеновых фрагментов. Единственным решением в сложившейся ситуации является: 1. разработка фундаментальных основ создания битумов с улучшенным комплексом свойств и материалов на их основе для дорожной и гражданской отраслей, регламентируемых современными российскими, европейскими и западными стандартами качества ISO, ASTM, DIN на базе основных принципов физико-химической механики НДС; 2. синтез серии универсальных полифункциональных модификаторов (ПФМ), обладающих высокими структурообразующей, пластифицирующей и, что не менее важно, адгезионной способностями в битумных матрицах за счет кластерного эффекта при физико-химическом взаимодействии компонентов «ПФМ» и битумов на любых типах подложек в различных условиях применения. Это подтверждается качеством модифицированных битумных мастик с участием добавок серии «ПФМ», компоненты которых обеспечивают высокую химическую стойкость, адгезионно-прочностную, упруго-деформационную, низкотемпературную способность материалов к сдвиговым напряжениям. С использованием современных методов анализа проведены исследования влияния ПФМ-модификаторов на химический и структурно-групповой состав, свойства ПБ различной природы, производимые и добываемые в РТ.

Литература

1. Кемалов, А.Ф. Научно-практические основы физико-химической механики и статистического анализа дисперсных систем: Учебное пособие / А.Ф. Кемалов, Р.А. Кемалов; КГТУ. – Казань, 2008. – 472 с.

2. Кемалов, А.Ф. Производство нефтяных битумов: учебное пособие / А.Ф. Кемалов, Р.А. Кемалов, Т.Ф. Ганиева. – Казань: Изд-во КГТУ, 2010. – 116 с.

Секция 2

НАНОТЕХНОЛОГИИ В АВИАКОСМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И МАШИНОСТРОЕНИИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ОКСИДНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ПОСЛЕ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ И ПРОПИТКИ

А.А. Трифонов, А.Н. Гурьев,
ГОУ ВПО «Казанский государственный технический университет им. А.Н.Туполева»

Аннотация. Использование теплозащитных покрытий (ТЗП) для охлаждаемых лопаток является актуальным направлением совершенствования газовых турбин. В отличие от широко применяемых жаростойких покрытий, ТЗП защищают не только поверхность лопаток от высокотемпературной коррозии, но и материал лопатки от разупрочнения в результате воздействия высоких температур. Использование ТЗП позволяет понизить температуру лопаток и увеличить их долговечность. На стационарных и переходных режимах ТЗП выравнивает температуру поверхности лопатки и понижает термические напряжения в ней.

Керамический слой, нанесенный непосредственно на поверхность жаропрочного сплава, не обладает необходимой долговечностью. Проникновение кислорода через керамический слой к поверхности жаропрочного сплава приводит к ее быстрому окислению и к скалыванию керамического слоя. Поэтому, как правило, теплозащитное покрытие состоит не менее чем из двух слоев – внешнего керамического и внутреннего жаростойкого. В зависимости от опыта применения защитных покрытий для конкретного двигателя, от требований к физико-механическим свойствам и защитным функциям подслоя, это может быть диффузионное алюминидное покрытие легированное кремнием (Al-Si), хромом (Al-Cr), платиной (Al-Pt); конденсационное или плазменное покрытие типа (Ni,Co)Cr-Al-Y. К свойствам подслоя предъявляются те же требования, что и к свойствам жаростойких защитных покрытий.

Abstract. The use of thermal barrier coatings (TBC) for cooled blades is the actual way to improve the gas turbine. In contrast to the widely used heat-resistant coatings, TBC not only protect the surface of the blades of high-temperature corrosion, but also material from the blades of softening as a result of exposure to high temperatures. Using the TBC can lower the temperature of the blades and increase their longevity. At steady-state and transient conditions HRC smooths blade surface temperature and reduces thermal stresses in it. Ceramic layer is applied directly to the surface of heat-resistant alloy does not have the required durability. The penetration of oxygen through the ceramic layer to the surface of heat-resistant alloy leads to its rapid oxidation and chipping of the ceramic layer. Therefore, as a rule, thermal coating consists of at least two layers - the external and internal heat-resistant ceramic. Depending on the experience of protective coatings for a particular engine, the requirements for physical and mechanical properties and protective functions of the sub-layer, it can be a diffusion coating aluminum doped silicon (Al-Si), chromium (Al-Cr), platinum (Al-Pt) ; Condensation or plasma coating type (Ni, Co) Cr-Al-Y. By the properties of the sublayer has the same requirement as to the properties of heat-resistant protective coating.

Основное функциональное назначение теплозащитных покрытий (ТЗП) на основе оксидной керамики – снижение температуры потока горячих газов на стенке деталей ГТД. ТЗП позволяют улучшить качественные характеристики двигателей, уменьшить расход воздуха на охлаждение, сэкономить топливо, увеличить температуру газового потока на 100...150 К. Одновременно повышается ресурс и надежность деталей, работающих при высоких температурах, снижается выброс вредных веществ, что обусловлено более полным сгоранием горючего. ТЗП должно быть одновременно жаро-

стойким и теплозащитным, т.е. способным значительно снижать температуру на поверхности детали и оказывать сопротивление высокотемпературной окислительной коррозии. Наиболее часто в качестве внешнего слоя ТЗП используется оксид циркония ZrO2, стабилизированный 6 - 8 % -м Y2O3 (6-8YSZ), который имеет низкую теплопроводность. Совершенствование ТЗП происходит за счет разработки новых способов напыления, а также модификации известных технологий.

Сквозные поры способствуют беспрепятственному проникновению горячего воздуха, насыщенного продуктами сгорания топлива, к поверхности жаростойкого подслоя, что вызывает его окисление и образование на его поверхности нового микрослоя (оксида алюминия), который способствует отслоению внешнего керамического слоя ТЗП, вызывая, таким образом, преждевременное разрушение покрытия.

Поэтому модификация поверхности керамического слоя ТЗП с помощью лазерной обработки или пропитки позволяет закрыть («залечить») поверхностные поры и микротрещины и улучшить, таким образом, стойкость покрытий к высокотемпературной коррозии и эрозии.

В данной работе модификация поверхности керамического слоя ТЗП выполнялась путем ее пропитки фосфорсодержащими соединениями, а также лазерной обработкой. Получены следующие эффекты:

1. С помощью лазерного переплава поверхностного слоя керамики получена новая более плотная и гладкая поверхность покрытия, которая позволит значительно улучшить термо - и эрозионную стойкость покрытия.

Предварительное исследование поверхностей осуществлялось на универсальном металлографическом микроскопе «Axiovert 200M» фирмы Carl Zeiss (Германия) при различных увеличениях. Работает при таких методах как: светлое поле, темное поле, фазовый контраст, рельефный Varel-контраст, Plas-DIC, люминесценция.

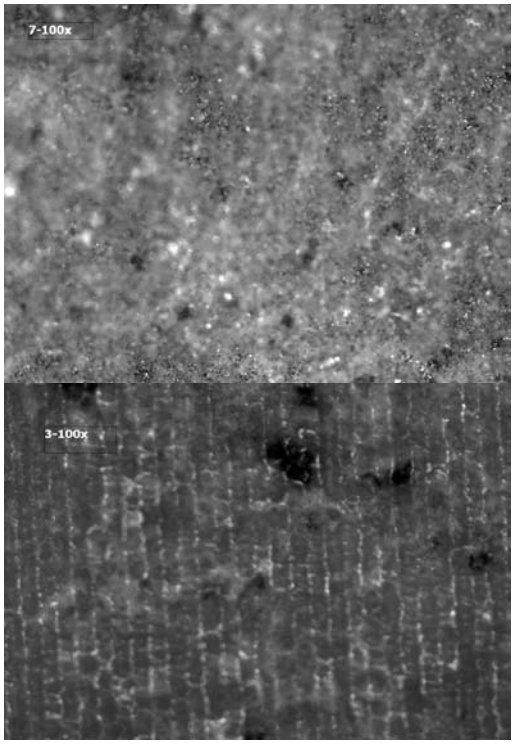


Рис.1. Поверхность керамического слоя ТЗП после лазерной обработки (справа), поверхность необработанной керамики (слева)

Лазерная обработка проводилась по различным режимам с вариацией мощности лазерного луча, угла сканирования поверхности, числа проходов, скорости проходом. С целью оптимизации технологии обработки поверхности необходимо более детальное исследование состояние поверхности керамики после лазерной обработки с помощью сканирующего электронного микроскопа и разработка количественного метода оценки шероховатости поверхности на микро - и наноуровнях.

Более детальное исследование проводится на двулучевой рабочей станции AURIGA. В режиме внутрилинзового детектора вторичных электронов мы получаем информацию о морфологии поверхности, в то время как в режиме обратно рассеянных электронов мы получаем фазовый контраст образца. Также мы используем 4QBSD детектор для улучшения контраста.

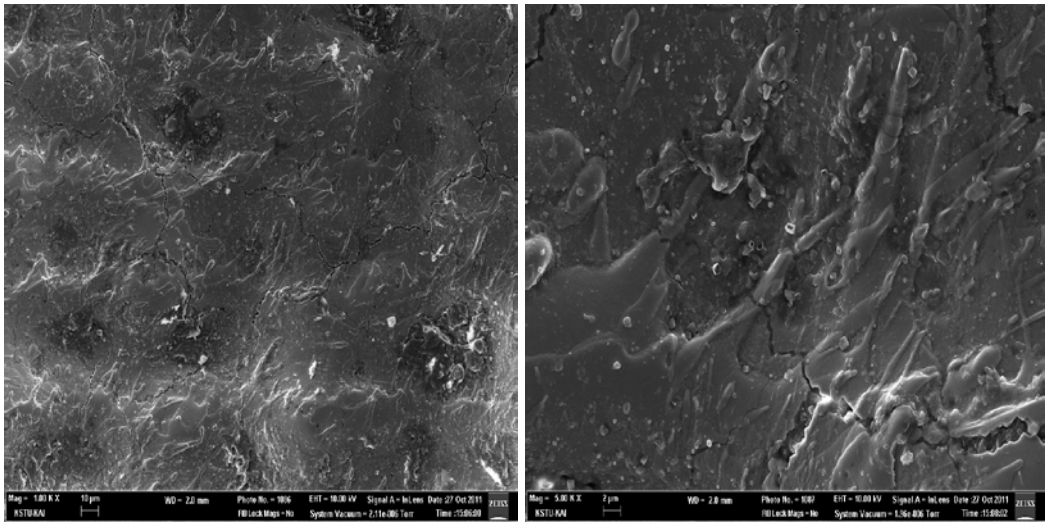


Рис.2. Поверхность керамического слоя ТЗП после лазерной обработки при увеличении 1000х (справа), 5000х (слева)

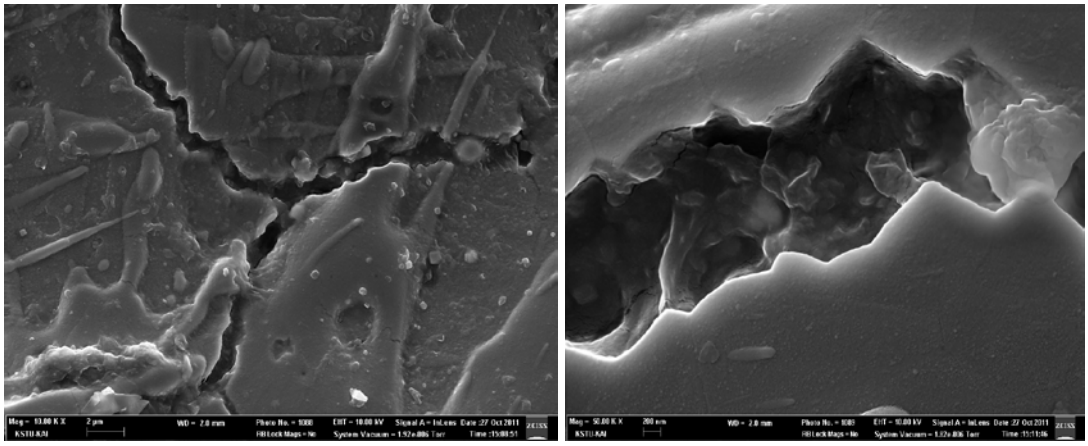


Рис.3. Поверхность керамического слоя ТЗП после лазерной обработки при увеличении 10000х (справа), 50000х (слева)

Микрофотографии образцов, полученных на аналитическом комплексе AURIGA, дают полное представление о рельефе поверхности. Применение калибровки позволяет получить непосредственное измерение высоты рельефа. Отдельную задачу представляет собой количественный анализ морфологии неоднородных материалов, поскольку детектирование электронных пучков выявляет структурные отличия в материале образца в зависимости от величины потери энергии

электроном первичного пучка. В полное мере это проявляется при наличии отдельных включений в исходной однородной матрице. Также мы рассматриваем критерий размерности подобия, который является универсальной характеристикой и связан с фрактальной размерностью. Метод оценки размерности подобия позволяет количественно оценить свойства структуры материалов, полученных с применением нанотехнологий по растровым (пиксельным) микрофотографиям, полученных методом электронной микроскопии.

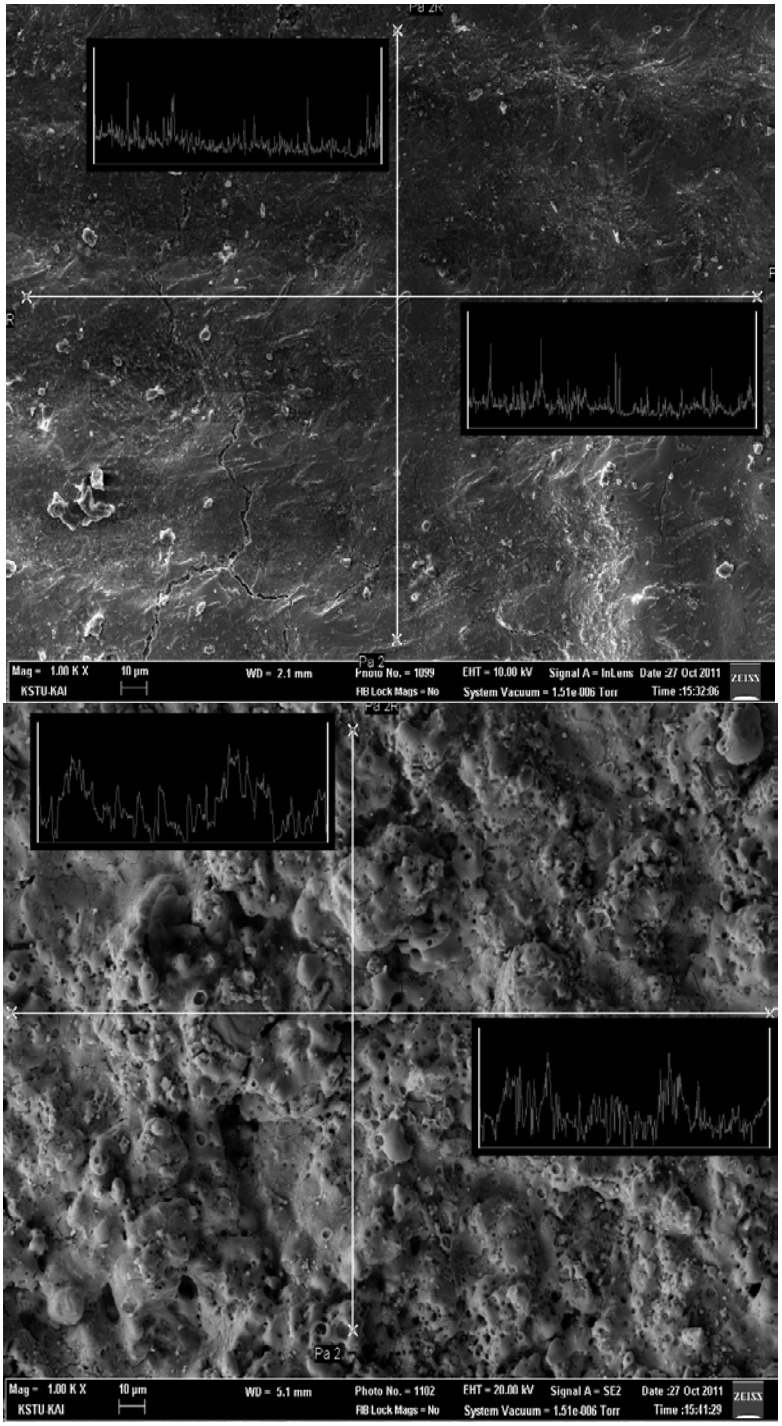


Рис.4. Рельеф поверхностного слоя ТЗП после лазерной обработки (справа), поверхность необработанной керамики (слева)

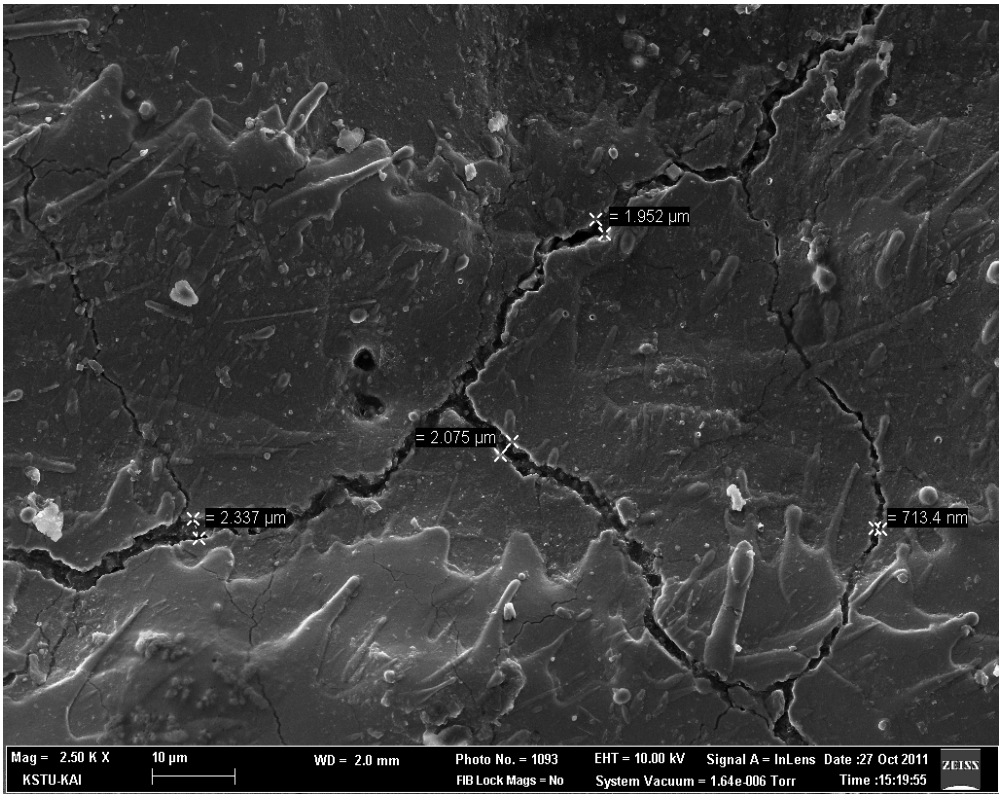
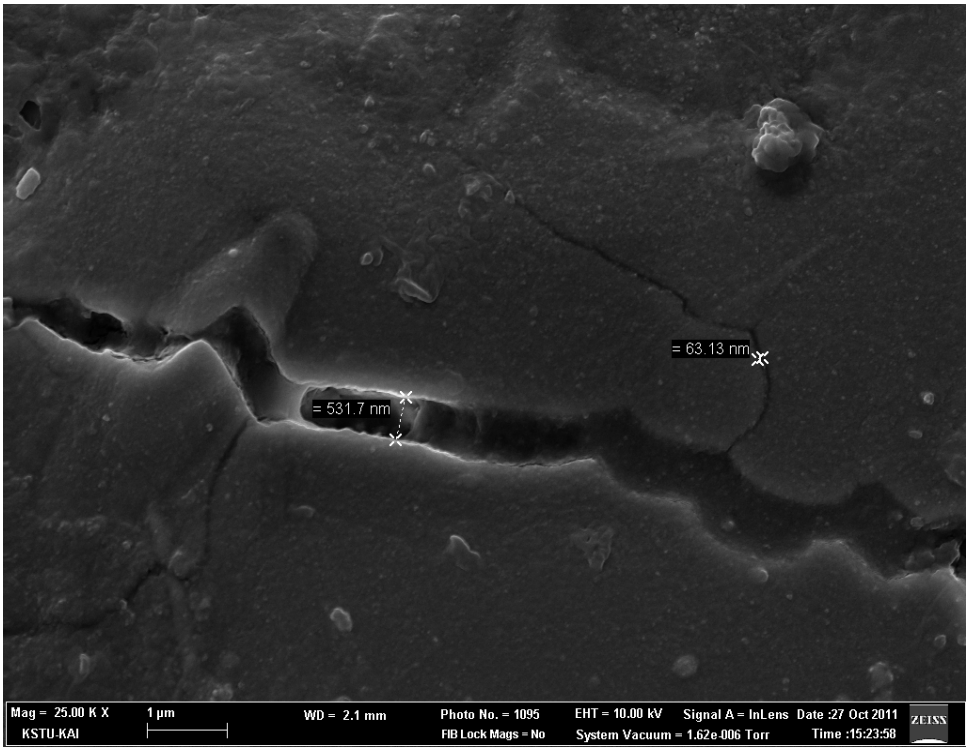


Рис.5. Поверхность керамического слоя ТЗП после лазерной обработки малой мощности с меньшим числом проходов (сверху), 100% мощность лазера с большим числом проходов (снизу)



Научно обоснованный выбор оптимального режима лазерной обработки позволит создать ТЗП с повышенной коррозионной и эрозионной стойкостью, что будет подтверждено соответствующими высокотемпературными испытаниями в

печи, а также с помощью оригинального испытательного стенда на эрозионную стойкость.

2. Высокотемпературная пропитка пористой поверхности керамического слоя ТЗП использована для “залечивания” поверхностных пор и микротрещин керамического слоя ТЗП Пропитанные покрытия подвергались микроструктурному анализу Исследования покрытий, модифицированных ортофосфорной кислотой, показали, что уплотнитель проник в пористую керамику через микротрещины и поры под действием капиллярных сил и заполнил собою микротрещины на глубину примерно 24-35 мкм. Однако при более высоком увеличении х1000, видно, что заполнение микротрещины не совсем качественное: имеются участки, свободные от уплотнителя (рис.2).

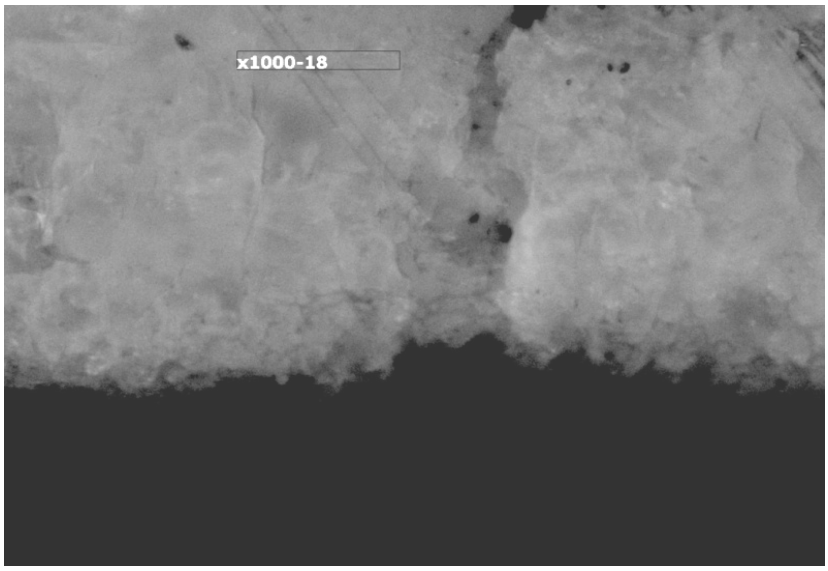


Рис.6. Микроструктура керамического слоя теплозащитного покрытия, пропитанного ортофосфорной кислотой. х1000.

В покрытиях, модифицированных фосфатом алюминия, также как и в первом случае, наблюдается эффект пропитки (рис.3.). Фосфат алюминия заполнил микротрещины, поры. Однако пропитка осуществилась на небольшую глубину, и уплотнитель не полностью заполнил трещины и раковины. Видимо, данный уплотнитель был достаточно вязким, что не позволило осуществить хорошее сцепление со стенками несплошностей.

Для оценки эффекта пропитки были проведены высокотемпературные испытания в печи исходных и пропитанных двумя различными уплотнителями ТЗП. Температура нагрева была 1200^0С, выдержка 1 час. Перед нагревом все образцы были покрыты толстым слоем серосодержащей соли (сернокислым натрием) для создания сульфидной коррозионной среды. В результате испытаний установлено, что все образцы исходного состояния, также как и пропитанные фосфатом алюминия, при испытании полностью разрушились. Образцы ТЗП толщиной 220-550 мкм, пропитанные ортофосфорной кислотой, не разрушились.

Таким образом, предварительными исследованиями и испытаниями установлена перспективность данного направления модифицирования ТЗП. Для совершенствования технологии пропитки необходимы дальнейшие исследования, в том числе и на электронном сканирующем микроскопе с применением микрозондового анализа для установления глубины пропитки, ее качества, а также характера сил взаимодействия уплотнителя (пропитывающего вещества) с матрицей.

Применение микрозондового рентгеноспектрального анализа производится с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA Energy X-MAX фирмы Oxford Instrumets. Для получения микрофотографий образцов и проведения количественного анализа образцы предварительно напыляются тонким слоем (15 нм) золото/палладиевым сплавом при помощи системы ионного напыления Q150T фирмы Quorum Technologies (Великобритания).

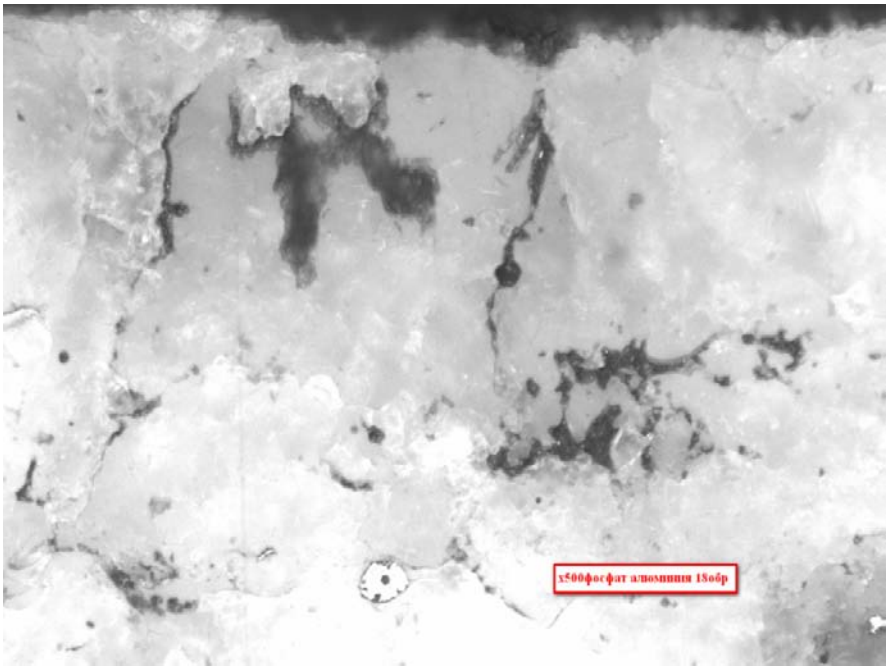


Рис 7.Микроструктура керамического слоя теплозащитного покрытия, пропитанного фосфатом алюминия.

Литература

1. Ильинкова Т.А., Барсукова Е.А., Ахметгареева А.М. О трещиностойкости теплозащитных покрытий, доклад на 23-ей Всероссийской межвузовской н-т конференции «Электромеханические и внутрикамерные процессы в энергетических установках, струйная акустика и диагностика, приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий». Сб. мат-лов XXIII Всерос. Межвуз. Н-т- конф. Казань, 2011, часть 2, С.37-38.

2. Ильинкова Т.А., Каюмова Ю.А., Ахметгареева А.М. Модифицирование керамических теплозащитных покрытий.

3. Аксенов И.Б., Алехин К.В., Осин Ю.Н. Размерность подобия в количественных оценках морфологии наноструктур Вестник КГТУ, 2008, №4 с.72-73.

4. Методика измерений структурных характеристик наноматериалов по микрофотографиям образцов. Свидетельство об аттестации МВИ №702/09-09.

5. Аксенов И.Б., Осин Ю.Н., Трифонов А.А. Количественная оценка структурных отличий неоднородных материалов по результатам электронной микроскопии.

6. Гурьев А.Н., Шигапов А.И. Исследование свойств теплозащитных покрытий на установке, имитирующей эрозионный износ. Международная молодежная научная конференция XIX Туполевские чтения.

УЛЬТРАЗВУКОВАЯ НАНОСКОПИЯ МАТЕРИАЛОВ, ИЗДЕЛИЙ МАШИНОСТРОЕНИЯ

В.Г Саиткулов., Н.О. Саиткулов, Ю.Н. Елагин,
ГОУ ВПО «Казанский государственный технический университет им. А.Н.Туполева»

Аннотация. В статье представлен неразрушающий метод контроля лопаток газотурбинных двигателей. Метод основан на излучении ультразвукового сигнала в материал лопатки и приеме отраженных ультразвуковых импульсов от нанотрещин в межкристаллическом материале лопатки. Метод позволяет оценивать остаточный ресурс лопатки. Проведены экспериментальные исследования, результаты которых представлены в данной статье.

Annotation. This article describes a non-destructive measuring method of gas-turbine engine blades. This method is based on sending ultrasonic signal into blade material and receiving ultrasonic impulses, reflected from nanocracks located in intercrystalline substance of the blade. It shows resource exhausting level of the blades. Experiments based on this method were made. Its results are represented in this article.

Ключевые слова: ультразвук, наноскопия, ресурс.

Наиболее нагруженным элементом газотурбинных двигателей (ГТД) газоперекачивающих агрегатов являются рабочие лопатки, которые подвергаются одновременному воздействию значительных статических, динамических и температурных нагрузок. В процессе эксплуатации материал лопаток теряет свои прочностные свойства.

Текущий контроль и объективная оценка состояния материала лопаток позволяет обеспечить безопасную эксплуатацию компрессорных станций, увеличить ресурс работы ГТД, добиться значительной экономии материальных средств за счет обоснованного обследования оборудования на этапе регламентных и ремонтных работ.

Для оценки фактического технического состояния материала лопаток требуется проведение разрушающего контроля отобранных представительных деталей путем изготовления микрошлифов и металлографического исследования микроструктуры металла, оценки и сравнения с эталонами, установление допустимости дальнейшей эксплуатации. Ввиду сложности, трудоемкости и длительности этих исследований такой путь вряд ли можно считать приемлемым при проведении ремонтов.

Предлагаемый способ и средство ультразвукового контроля, основаны на вводе поперечных импульсных ультразвуковых колебаний в лопатку и приеме смеси отраженных от неоднородностей структуры материала ультразвуковых колебаний.

Оценка степени исчерпания ресурса лопаток основана на корреляционной связи между степенью исчерпания ресурса лопаток и величиной стандартного отклонения смеси отраженных ультразвуковых сигналов от нанотрещин в межкристаллитном веществе материала лопаток, изменяющихся при их эксплуатации.

Известно, что разрешающую способность ультразвуковых дефектоскопов ограничивают «шумы». Как показали исследования, эти «шумы» имеют закономерный характер и их увеличение связано со степенью исчерпания ресурса лопаток. Оценка исчерпания ресурса основана на выделении информативной части смеси отраженных ультразвуковых сигналов с последующей их цифровой обработкой. После статистической обработки смеси отраженных сигналов по величине стандартного отклонения и степени его изменения производится оценка степени исчерпания ресурса лопатки.

Эти положения теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены в результате испытаний и исследований, стандартных образцов и натурных лопаток, на разных этапах их эксплуатации.

На основе этого способа разработаны: математическая модель, алгоритм, компьютерная программа неразрушающего контроля и опытный образец ультразвуковой наноскопии.

Внедрение этой технологии позволяет получить объективную информацию о состоянии материла лопаток газотурбинных двигателей.

Эффективность применения способа значительно возрастает при введении электронной паспортизации результатов ультразвуковой наноскопии лопаток, начиная с момента их выпуска и на всем протяжении их эксплуатации.

Это позволит обеспечить безопасную эксплуатацию лопаток газотурбинных двигателей ГПА, продление их службы путем организации «эксплуатации по состоянию».

На рис. 1 – 6 показаны материалы, характеризующие сущность предлагаемого способа инструментальной оценки исчерпания ресурса лопаток газотурбинных двигателей.

Рис. 1 - Схема измерений смеси отраженных ультразвуковых сигналов от неоднородностей структуры материала на стандартных образцах, изготовленных из материала лопатки. Стандартные отклонения измеряются в 3-х сечениях рабочей зоны (сечения 4, 5, 6) и на головках (сечения 7 и 8) в 4-х точках по окружности каждого сечения.

На рис. 2, 3, 4 приведены результаты экспериментальных исследований влияния длительного воздействия повышенных до 955°С температур и при одновременном воздействии статических нагрузок 18 кГ/мм^2 на смесь отраженных ультразвуковых колебаний.

Рис. 5 - Осциллограмма отраженных ультразвуковых сигналов от неоднородностей материала лопаток, соответствующие начальному состоянию материала, состоянии материала после 200 и 854 часов выдержки.

Данные представленные на рисунках подтверждают наличие корреляционной связи между исчерпанием ресурса лопаток и величиной стандартного отклонения смеси отраженных ультразвуковых сигналов от структурных неоднородностей материала лопаток, возникающих при эксплуатации.

Рис. 6 – функциональная схема комплекса ультразвукового контроля детали из сплавов.

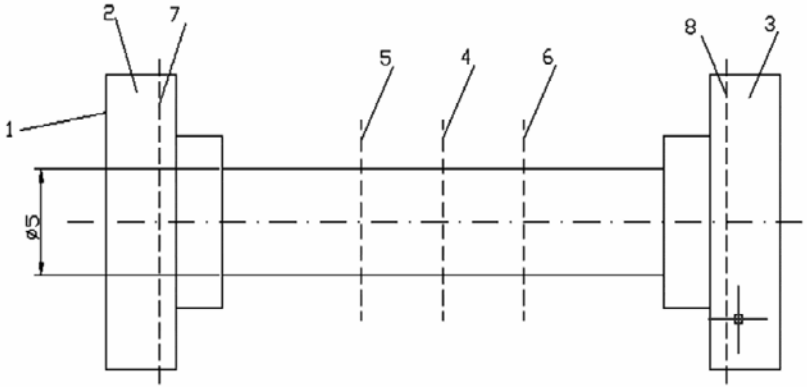


Рис. 1. Схема измерений смеси отраженных ультразвуковых сигналов от неоднородностей структуры материала на стандартных образцах

1 – Торец образца, маркированный белой краской;

2 – Головка, маркированная белой краской;

3 – Головка без маркировки;
4 – Сечение среднее;
5 – Сечение ближе к головке, маркированной белой краской;
6 – Сечение ближе к головке без маркировки;
7 – Сечение на головке, маркированной белой краской;
8 – Сечение на головке без маркировки.

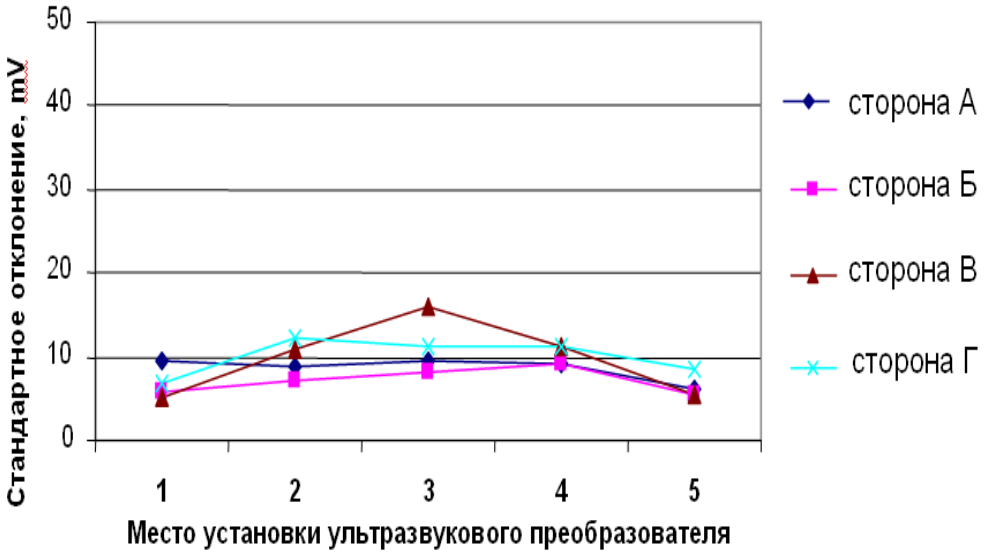


Рис. 2. Стандартные отклонения смеси отраженных ультразвуковых сигналов от неоднородностей материала лопаток, соответствующие начальному состоянию материала

1 – на головке образца с белой меткой;
2 – на цилиндрической части образца ближе к головке с белой меткой;
3 – на средней части образца;
4 – на цилиндрической части образца ближе к головке без метки;
5 – на головке образца без метки.

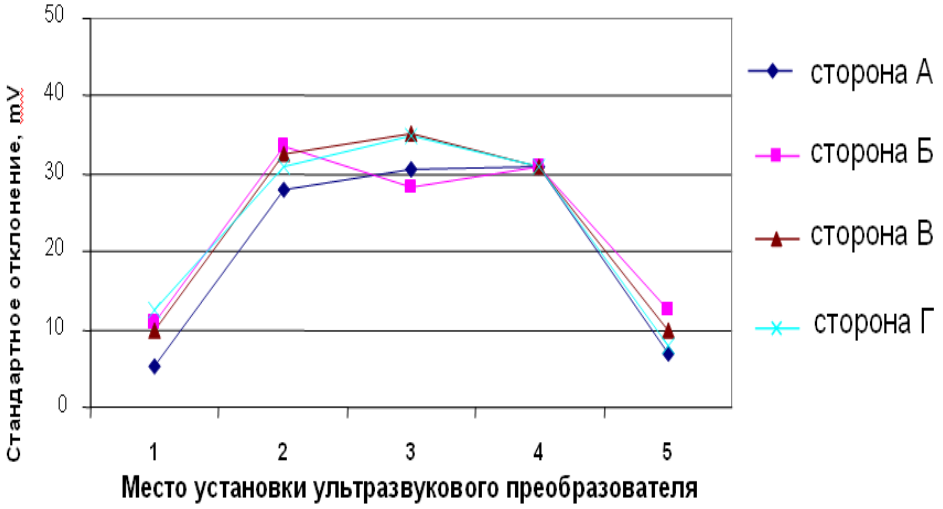


Рис. 3. Стандартные отклонения для выдержки 200 часов

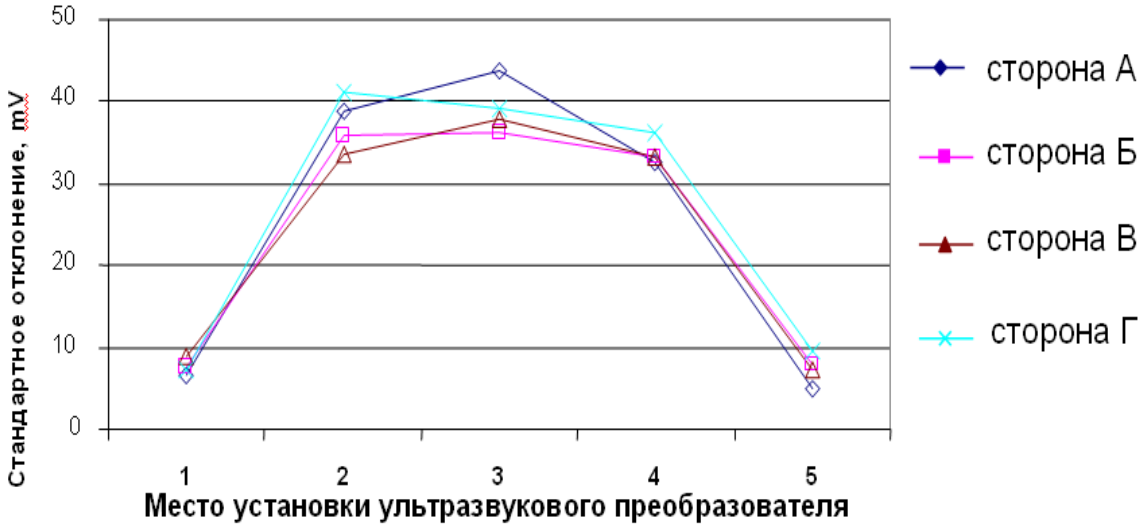


Рис. 4. Стандартные отклонения для выдержки 854 часа

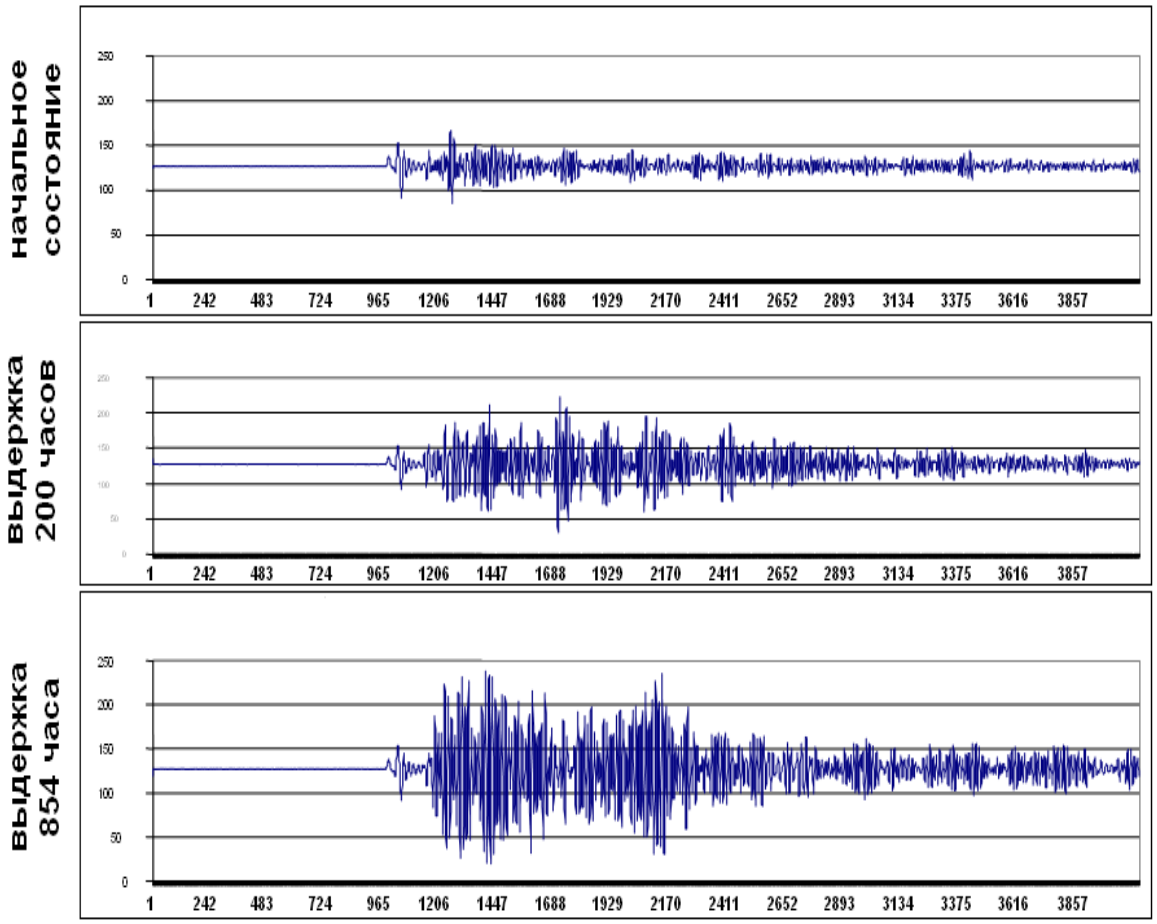


Рис. 5. Осциллограмма отраженных ультразвуковых сигналов от неоднородностей материала лопаток, соответствующие начальному состоянию материала, состоянии материала после 200 и 854 часов выдержки.

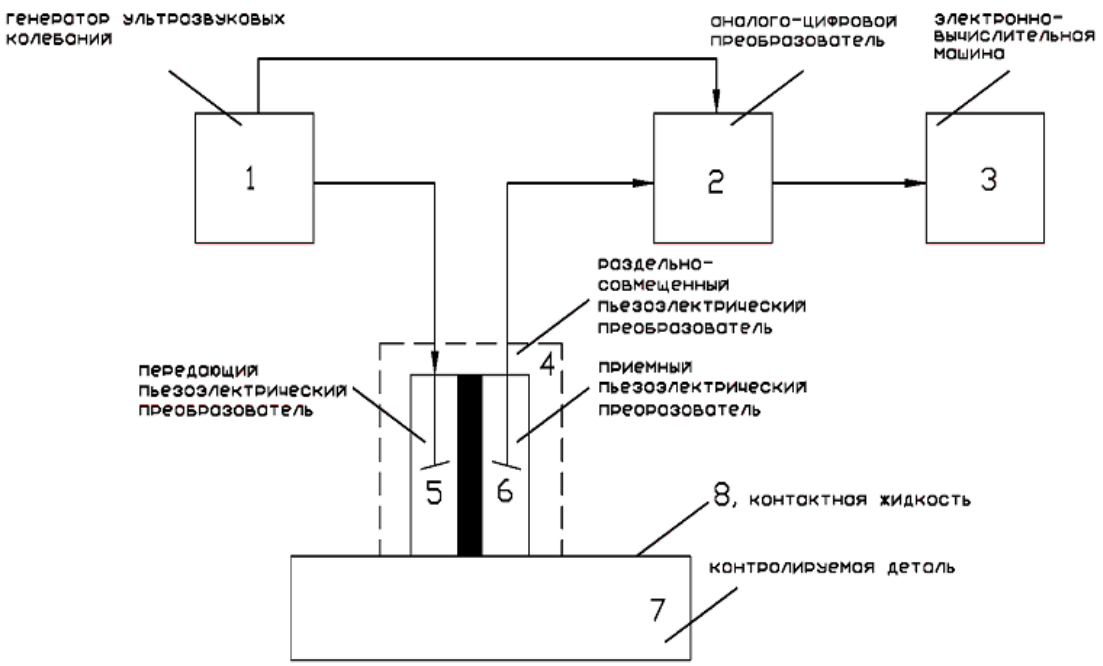


Рис. 6. Функциональная схема комплекса ультразвукового контроля детали из сплавов

Величина исчерпания ресурса лопатки вычисляется по формуле:

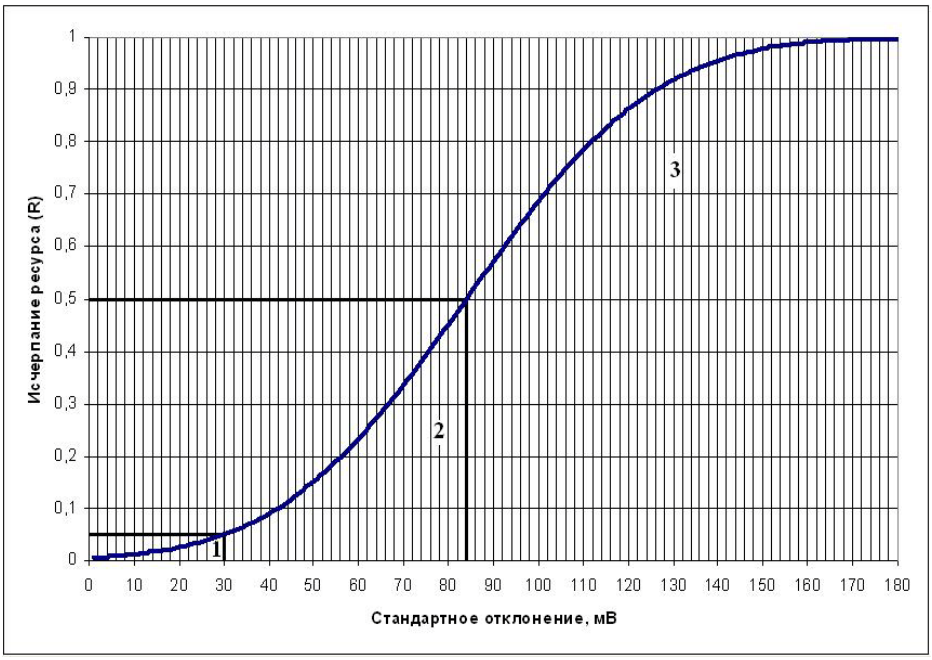
$$R = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{U} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{U-U_K}{\sigma}\right)^2} dU, \qquad (1)$$

где U_K - стандартное отклонение отраженных ультразвуковых колебаний, соответствующее предельно допустимому состоянию материала лопатки;

σ - const, которая находится в результате решения уравнения (1) при $U=U_{нач.}$ и R=0,05;

$U_{нач}$ – стандартное отклонение отраженных ультразвуковых колебаний, соответствующее отраженному сигналу лопаток до начала их эксплуатации при выпуске из производства. $U_{нач}$ = 30 мВ.

Зависимость исчерпания ресурса от величины стандартного отклонения сигнала отраженного от структуры материала лопатки представлена на рис.7.



1 – зона исходного состояния; 2 – зона уверенной эксплуатации;
3 – зона рискованной эксплуатации.

Рис. 7. Зависимость исчерпания ресурса от величины стандартного отклонения сигнала отраженного от структуры материала лопатки.

Проведенные эксперименты показывают возможность определения исчерпания ресурса материала лопаток как в процессе их изготовления, так и в процессе их эксплуатации.

Литература

1. Ермолов И. Н. Теория и практика ультразвукового контроля. – М.: Машиностроение, 1981. – 240с., ил.

2. Неразрушающий контроль: Справочник: В 7 т. Под общ. ред. В.В.Клюева. Т.3: Ультразвуковой контроль / И.Н.Ермолов, Ю.В.Ланге. – М.: Машиностроение, 2004. – 864 с.: ил.

3. Неразрушающий контроль. В 5 кн. Кн.2. Акустические методы контроля: Практ. пособие/И.Н.Ермолов, Н.П.Алешин, А.И.Потапов; Под ред. В.В.Сухорукова. – М.: Высш.шк., 1991. – 283 с.: ил.

4. Ультразвуковой контроль материалов: Справ. изд. Й.Крауткремер, Г.Крауткремер; Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1991. 752 с.

МЕТОДИКА ПРОЕКТИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ЭКРАНОВ НА ОСНОВЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АВИАКОСМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И МАШИНОСТРОЕНИЯ

К.В. Маторин, С.Ф. Чермошенцев,
ГОУ ВПО «Казанский государственный технический университет им. А.Н.Туполева»

Аннотация. В данной работе предложена методика проектирования электромагнитных экранов на основе наноматериалов для авиакосмической промышленности и машиностроения. Рассмотрен пример применения методики.

Abstract. The electromagnetic shields on basis of nanomaterials design technique are proposed in this paper.

Ключевые слова: методика проектирования, электромагнитные экраны, наноматериалы, средства вычислительной техники

В настоящее время существует проблема вывода из строя средств вычислительной техники (СВТ) различного назначения: бортового оборудования летательных аппаратов, в частности беспилотных летательных аппаратов; бортового оборудования наземной техники; автоматизированных средств управления на основе СВТ на предприятиях машиностроения; СВТ, включенных в электронные системы интеллектуальных зданий. Данная проблема определяется чувствительностью компонент СВТ к внешним электромагнитным воздействиям: сверхширокополосным электромагнитным воздействиям, гармоническим электромагнитным воздействиям, электростатическому разряду. Основной способ защиты СВТ от внешних электромагнитных воздействий – экранирование; существенно повышает массу, себестоимость и технологическую сложность изготовления конструкции СВТ.

Можно выделить ряд факторов, определяющих актуальность данной работы:

1. Повышение степени интеграции и рост быстродействия элементной базы современных СВТ.
2. Наличие в составе СВТ одновременно аналоговых, цифровых, сверхвысокочастотных устройств, работающих в широком диапазоне частот, напряжений и токов.
3. Рост числа источников преднамеренных и непреднамеренных электромагнитных воздействий, способных нарушать нормальное функционирование СВТ.
4. Создание мощных генераторов преднамеренных сверхширокополосных электромагнитных импульсов, как средств поражения СВТ.
5. Тенденция перехода к пластмассовым и композитным корпусам СВТ ввиду требований по снижению массогабаритных характеристик СВТ, а так же стоимостных и технологических требований.
6. Повышенная электропроводность наноматериалов в сравнении с аналогичными традиционными материалами, используемыми при решении задач экранирования СВТ.

Целью работы является разработка методики проектирования электромагнитных экранов на основе наноматериалов, направленной на повышение эффективности (в частности, стойкости к внешним электромагнитным воздействиям) СВТ авиакосмической промышленности и машиностроения.

Задачи:

1. Создание библиотеки наноматериалов, обладающих лучшим соотношением параметров электропроводности (определяющих эффективность экранирования материала) и массы в сравнении с традиционными экранирующими материалами.

2. Проведение имитационного моделирования для анализа эффективности экранирования при внешних электромагнитных воздействиях корпусов СВТ, изготовленных на основе наноматериалов. А так же сравнение полученных результатов имитационного моделирования с результатами имитационного моделирования эффективности экранирования СВТ аналогичной конструкции, изготовленных на основе традиционных экранирующих материалов.

3. Разработка методики проектирования электромагнитных экранов на основе наноматериалов с учетом уже существующих методов проектирования электромагнитных экранов на основе традиционных материалов и полученных результатов имитационного моделирования для наноматериалов.

4. Проведение экспериментальных исследований эффективности экранирования корпусов СВТ при внешних электромагнитных воздействиях.

Создание библиотеки наноматериалов.

В ходе анализа научной литературы отечественных и зарубежных авторов были выявлены следующие виды наноматериалов, обладающих преимуществом в сравнении с традиционными экранирующими материалами по соотношению параметров электропроводности и массы:

1. Композит на основе полипропилена с наполнителем из углеродных нанотрубок (УНТ) и полианилина, проводимость которого составляет 14290 См/м [1]. Далее будем называть подобные материалы нанокомпозитами. Подобные материалы могут использоваться в качестве основного конструкционного материала корпуса СВТ.

2. Композит на основе поликарбоната с наполнителем из углеродных нанотрубок (УНТ) и полианилина, проводимость которого составляет 125 См/м [1].

3. Композит на основе эпоксидной резины с включенными углеродными нанотрубками концентрацией от 3-15 %, проводимость которых составляет 5-20 См/м [2].

4. Композит на основе полиметилметакрилата с включенными однослойными углеродными нанотрубками концентрацией 0,1-1 %. Проводимость составляет 1,7-13 См/м [3].

5. Композит на основе полистирола с включенными однослойными углеродными нанотрубками концентрацией 0,1-1 %. Проводимость составляет 5-10 См/м [3].

6. Гибкие электромагнитные экраны на основе углеродных нанотрубок нанесенных на подложку из полиэтилентерефталата (далее - нанопленки), значение проводимости, которых составляет σ = 225000 См/м [4]. Толщина слоя углеродных нанотрубок лежала в диапазоне от 10 нм до 100 мкм. При толщинах 10-100 нм была достигнута прозрачность экрана в оптическом диапазоне света, что обеспечивает возможность использования нанопленок при экранировании индикационных отверстий в корпусах СВТ.

Методика проектирования электромагнитных экранов на основе наноматериалов включает в себя следующие этапы:

1. Задание параметров корпуса СВТ: параметров основного конструкционного материала; параметров дополнительных экранирующих слоев; толщины стенок; геометрических параметры корпуса СВТ; заполнения корпуса узлами и блоками СВТ.

2. Задание ограничений на изменение параметров корпуса СВТ (с конструкторской и технологической точек зрения): проводимости и прочностных параметров основного конструкционного материала; массы корпуса; возможности применения дополнительных экранирующих слоев; геометрических параметров корпуса СВТ; заполнения корпуса узлами и блоками ЭС.

3. Задание параметров электромагнитных воздействий в соответствии с требованиями по устойчивости, определенных требованиями по эксплуатации данного СВТ.

4. Определение стороны, с которой будет падать электромагнитное воздействие на корпус СВТ.

5. Анализ электромагнитных эффектов в корпусе СВТ и его эффективности экранирования.

6. Определение необходимости повышать эффективность экранирования данного корпуса СВТ и/или снижать его массу. Завершение работы методики, в случае удовлетворения корпуса СВТ заданным требованиям.

7. Выбор экранирующего наноматерила из библиотеки, который позволит обеспечить лучшее отношение параметров эффективности экранирования к массе корпуса СВТ при заданной конфигурации отверстий.

8. Оптимизация компоновки отверстий на стенках корпуса СВТ по критерию повышения его эффективности экранирования.

9. Регулирование толщины и электропроводности внутреннего экранирующего слоя (при его наличии) с целью снижения резонансных эффектов внутри корпуса.

10. Размещение узлов и блоков СВТ в корпусе с целью повышения его эффективности экранирования и снижения резонансных эффектов.

11. Повторный анализ электромагнитных эффектов в измененном корпусе СВТ и его эффективности экранирования. Возврат к пункту 6 методики.

Применение методики.

Задаются исходные данные. Для проведения анализа был выбран типовой корпус СВТ (рис.). Размеры корпуса - 420x420x180 мм, толщина стенки – 2 мм, размеры индикационного отверстия – 200x40 мм. Материал корпуса СВТ – сталь ($\sigma = 2 \cdot 10^6$ См/м, $\mu = 180$). Материал экрана индикационного отверстия – пленка на основе оксида индия-титана (ITO). На корпус со стороны индикационного отверстия подается внешнее электромагнитное воздействие (плоская электромагнитная волна) в форме импульса Гаусса в частотном диапазоне 0-3 ГГц.

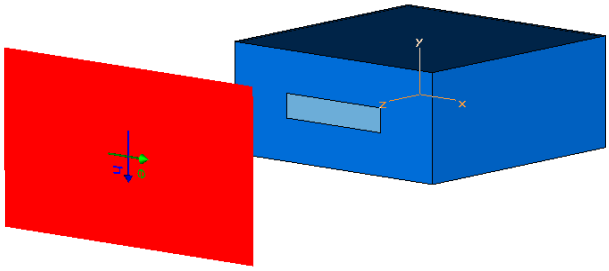


Рис. Имитационная модель корпуса СВТ и падающая на нее плоская электромагнитная волна

Далее, в соответствие с предложенной методикой необходимо решить следующие задачи:

- провести анализ эффективности экранирования данного корпуса СВТ;
- предложить рекомендации по повышению его эффективности экранирования;
- предложить рекомендации по снижению его массы с сохранением высоких значений эффективности экранирования.

В качестве инструмента анализа используется система имитационного моделирования электромагнитных полей Microwave Studio на основе метода конечных интегралов, которая доказала свою эффективность при решении задач анали-

за электромагнитной совместимости СВТ [5, 6]. Точка наблюдений расположена в центре корпуса СВТ.

По результатам анализа минимальное значение эффективности экранирования исходного корпуса СВТ было отмечено на частоте 1,9 ГГц и составило 62 дБ. Максимальное значение составило 123 дБ, и было отмечено на частоте 1 ГГц.

Для повышения эффективности экранирования данного корпуса предложено использовать нанопленку с проводимостью σ = 225000 См/м [4] и толщиной 10 нм вместо пленки на основе ITO в качестве экрана индикационного отверстия. При ее использовании эффективность экранирования корпуса СВТ составила 81-144 дБ. Минимальные и максимальные значения эффективности экранирования отмечены на тех же частотах, что и в предыдущем случае.

Для снижения массы предложено выбрать нанокомпозит на основе эпоксидной резины с включенными углеродными нанотрубками концентрацией 15 % [2]. Минимальное значение эффективности экранирования корпуса СВТ на основе данного нанокомпозита было отмечено на частоте 0,2 ГГц и составило 22 дБ. Максимальное значение составило 63 дБ, и было отмечено на частоте 0,01 ГГц. Так как в данном случае эффективность экранирования существенно снизилась, предложено использовать дополнительный экранированный слой на основе нанопленки на внутренней стенке корпуса СВТ. В этом случае эффективность экранирования корпуса СВТ составила 76-137 дБ. Минимальные и максимальные значения эффективности экранирования отмечены на частотах 0,2 ГГц и 1,3 ГГц, соответственно.

Для наглядности результаты имитационного моделирования внешнего электромагнитного воздействия в форме импульса Гаусса на корпус СВТ, оборудованный экранами на основе наноматериалов, сведены в табл.

Таблица

Результаты имитационного моделирования внешнего электромагнитного воздействия в форме импульса Гаусса на корпус СВТ

Вариант корпуса	Минимальное значение		Максимальное значение	
	дБ	Частота, ГГц	дБ	Частота, ГГц
1	62	1,9	123	0,01 и 1
2	81	1,9	144	0,015 и 1
3	22	0,2	63	0,01
4	76	0,2	137	1,3

В работе рассматривается ряд практических примеров по применению корпусов СВТ в различных предметных областях.

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. Предложен ряд наноматериалов для создания библиотеки наноматериалов, пригодных в решении задач экранирования СВТ при внешних электромагнитных воздействиях.

2. Предложена методика проектирования электромагнитных экранов на основе наноматериалов для авиакосмической промышленности и машиностроения.

3. В соответствие с предложенной методикой проведено имитационное моделирование для анализа эффективности экранирования корпусов СВТ, изготовленных на основе наноматериалов, которое показало, что в конкретных примерах применение наноматериалов позволяет решать задачи электромагнитного экранирования корпусов СВТ с преимуществом перед традиционными экранирующими материалами.

Литература

1. Интернет ресурс www.polycond.eu.

2. Electromagnetic Interference (EMI) Shielding of Single-Walled Carbon Nanotube Epoxy Composites / Ning Li, Yi Huang, Feng Du, et al. // Nano Letters. – 2006. – Vol. 6, – P. 1141-1145.

3. Electromagnetic shielding with polypyrole-coated fabrics / J. Avloni, L. Florio, A.R. Henn et al. // Applied physics letters. – 2006. – Vol. 4, – P. 1-6.

4. Microwave shielding of transparent and conducting single-walled carbon nanotube films / Hua Xu, Steven M. Anlage, Liangbing Hu et al. // Applied physics letters. – 2007. – Vol. 4, – P. 1-3.

5. Гизатуллин З.М., Чермошенцев С.Ф. Моделирование электромагнитных помех в межсоединениях печатных плат электронных средств при внешних импульсных электромагнитных воздействиях. – Технологии электромагнитной совместимости. – 2009. - № 4. – С. 3-12.

6. Гизатуллин З.М., Чермошенцев С.Ф., Гайнутдинов Р.Р. Моделирование электромагнитной совместимости электронных средств интеллектуальных зданий при внешних импульсных электромагнитных воздействиях. – Технологии электромагнитной совместимости. – 2009. - № 1. – С. 70-76.

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКА ИЗ ИЗНОШЕННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН

А.И. Галимова, Г.И. Павлов,
ГОУ ВПО «Казанский государственный технический университет им. А.Н.Туполева»

Аннотация. В данной работе предлагается экологически безопасная технология переработки изношенных автомобильных шин с применением вибрационного горения. Прилагается описание установки, технологические этапы переработки РТИ.

Abstract. Refinery run technology of worn-out tires using pulsating combustion technology. This article focuses on of the biggest ecological problem of 21-st century, worn-out tires and other unusable rubber products. Authors offers previously unknown refinery run technology of worn-out tires using pulsating combustion technology. Products of such processing are heat, metal wire and inert crumb.

Ключевые слова: изношенные шины, резонатор Гельмгольца, газообразные продукты разложения, экологичность технологии.

Автомобильный транспорт – один из самых востребованных видов транспорта, количество которого ежегодно растет в десятки раз. Его эксплуатация вызывает ряд экологических проблем, одной из которых является утилизация изношенных шин. К настоящему времени мировые запасы непригодных для дальнейшего использования шин составляют около 40 млн. тонн. При этом ежегодный прирост не менее 7 млн. тонн. Из этого количества шин только 23 % находят применение (экспорт в другие страны, сжигание с целью получения энергии, механическое размельчение для покрытия дорог и т. д.), остальные 77 % шин ввиду отсутствия рентабельного способа утилизации практически остаются нетронутыми.

Вышедшие из эксплуатации изношенные шины являются источником длительного загрязнения окружающей среды: шины не подвергаются биологическому разложению; они огнеопасны, и при горении в воздух выбрасываются вредные продукты сгорания, в том числе канцерогены; при складировании они служат идеальным местом для размножения грызунов и кровососущих насекомых, переносчиков инфекционных заболеваний. Между тем использованные покрышки являются ценным ресурсом на 100% пригодным для дальнейшего применения. Согласно документам ООН и Европейскому стандарту CWA 14243 (2002), материалы переработанных покрышек являются полностью пригодными для применения, и при правильном с ними обращении, транспортировке и хранении, не являются создающими какой-либо угрозы.

Эти материалы (каучук, металлическая проволока) в процессе эксплуатации в основном не меняют первоначальных свойств. Следовательно, перед нами остро встает вопрос о нахождении эффективного, экономически и экологически выгодного способа утилизации, а еще лучше – переработки гор шин во вторичное сырье.

На сегодняшний день существует несколько направлений по переработке шин:

– сжигание с целью получения энергии;

– изготовление труб и звукоизолирующих покрытий вдоль автострад, защита склонов от эрозии с использование целых шин;

– способ материального рециклинга или пиролиз шин для получения технического углерода, жидких продуктов (топливо) и кокса (адсорбент);

– получение регенерата для производства резиновых смесей и резинобитумных композиций для изоляционных и кровельных материалов (мягкой и жесткой кровли, мастик).

Использование изношенных шин для получения энергии с точки зрения экологии неоднозначно, так как при сжигании в существующих топках образуются такие химические соединения, которые попадая в атмосферный воздух, становятся источником повышенной опасности для живых организмов: дифенил, бенз(а)пирен (сильнейшие канцерогены), антрацен, флуорентан, пирен и.д.

Альтернативой сжиганию является пиролиз, протекающий с образованием газообразного и жидкого компонента и твердого углеродного остатка. Преимуществом пиролиза является его экологическая безопасность вследствие протекания процесса в отсутствии атмосферного воздуха. В результате этого в состав пиролизных газов не входят такие токсичные соединения как диоксид серы, оксиды азота, оксид углерода. Важнейшим преимуществом технологии пиролиза является образование твердого углеродного остатка в виде кусков и частиц широкого фракционного состава, представляющего интерес в качестве вторичного сырья (45 – 55% резины (каучук), 25 – 35% технического углерода, 10 – 15% высококачественного металла). Кроме твердого остатка, при пиролизе образуется жидкая или пастообразная масса. Но полученный при этом каучуковый компонент резины, как таковой, не сохраняется. Производимые продукты разложения каучука имеют меньшую ценность, чем продукты переработки покрышек с сохранением каучука и возвращением его в сферу производства.

Получение регенерата основано на электромеханическом измельчение и с использованием режущего инструмента (с охлаждением или в эластичном состоянии) с последующей переработкой резиновой крошки в резинотехнические изделия (до 0.6 мм – используются в качестве добавки при изготовлении резиновой обуви; до 1 мм – используются для изготовления композиционных кровельных материалов, подкладок под рельсы, резинобитумных мастик; до 2 мм – изготавливают сорбенты для сбора нефти и нефтесодержащих продуктов с поверхности воды и почвы; 2…10 мм – используют при изготовлении резиновых плит для комплектования железнодорожных переездов, 20…50 мм – используется как добавка к коксу при плавке металла в домне) и регенерат. Но тут довольно велики энергозатраты – от 500 до 900 кВтч на 1 тонну покрышек. При снижении энергозатрат существенной экономии достигнуть все равно не получается из-за простоев и больших затрат на обслуживание технологического оборудования и восстановление режущего инструмента.

Как видно, несмотря на существующие способы и технологии, проблема утилизации изношенных шин до сих пор не решена и является актуальной задачей.

Мы предлагаем ранее неизвестный способ переработки изношенных автомобильных покрышек, который отличается от своих аналогов рядом преимуществ:

– не требуется предварительного измельчения шин;

– имеется возможность использования тепла, выделившегося в процессе горения легких фракций;

– металлический корд остается невредимым, что позволяет получить проволоку высокого качества;

– модульная конструкция установки способствует быстрому монтажу, демонтажу, что позволяет эксплуатировать ее в местах накопления шин;

– обеспечивается высокая полнота сгорания летучих компонентов, в том числе канцерогенных органических веществ, как бенз(а)пирен, дифенил и т.д. за счет использования метода вибрационного (пульсационного) горения.

Это установка для огневой переработки изношенных шин. Установка работает по принципу пульсирующего горения. Сжигается та часть отходов, которая газифици-

руется. Оставшаяся часть отходов, в том числе горючая (твердая), не сжигается, а используется как продукт переработки шин. Процесс переработки резиновых отходов, согласно предлагаемой технологии, осуществляется в две ступени:

1.Газификация резинотехнических отходов в восстановительной среде и дробление твердого остатка. После поджига (для этого используется газовая горелка) шины начинают выделять летучие горючие компоненты. В первой ступени необходимый температурный режим не выше 500 ^{o}C (обусловлен температурой испарения серы) поддерживается за счет сгорания части летучих компонентов в среде, бедном кислородом воздуха. Большая часть горючих газов, выделяющихся при термическом разложении резины, сгорает во второй ступени. Отходы резины, утратив летучие компоненты, становятся хрупкими. Под воздействием механических нагрузок, например, вибрационных, перерабатываемые отходы начинают разрушаться на мелкие фрагменты, которые собираются в зольнике. Металлический корд остается на сетке.

2.Дожигание газообразных продуктов разложения в режиме пульсаций в резонаторной (дымовой) трубе. Богатые горючими элементами газы, а также газообразные продукты сгорания с механическими включениями активно сгорают во второй ступени. Этому способствуют подвод дополнительного воздуха и турбулизация газового потока, служащая фактором перемешивания.

Общий вид установки и технологические этапы переработки резинотехнических отходов представлены на рисунке 1.

Конструкция установки схематично показана на рисунке 2. Установка состоит:

1- камера предварительной тепловой подготовки - бункер;

2- крышка;

3- камера воспламенения;

4- плита, которая служит для уменьшения объема бункера по мере выгорания изношенных шин;

5- к основанию камеры воспламенения присоединен зольник;

6- к нему присоединены воздуховоды;

7- кольцевая газовая горелка;

8, 9- к камере воспламенения соосно со смещением примыкает резонаторная труба, состоящая из верхней и нижней частей;

10- на верхней части трубы смонтирован цилиндрический теплообменник;

11- к основанию верхней части резонатора прикреплена многосопловая диффузионная горелка;

12- к выходному срезу верхней части резонатора прикреплен золоуловитель 14 со сборником.

Шины в бункер загружаются в контейнере. Загрузка бункера циклическая. Каждый цикл составляет 4 часа. Емкость контейнера позволяет загрузить четыре шины от автомобиля КАМАЗ. Крышка реактора герметично закрывается при помощи специального замкового устройства. При этом плита плотно прилегает к верхней шине. Резиновые отходы поджигаются бытовыми газовыми горелками «Пламя- 1», продукты сгорания которого воспламеняют резину. Высоконагретые газы, содержащие недогоревшие горючие элементы, через зазор между верхней и нижней частями резонаторной трубы двигаются в сторону золоуловителя. Включается диффузионная горелка. Температура в реакторе поддерживается на уровне 420- 480° С, тем самым обеспечивается интенсивная газификация резины и сохранение серы в зольном остатке. Истекающие из него горючие вещества образуют диффузионные струйки, которые создают плоскую зону горения на высоте ¼ общей длины резонаторной трубы. В ней возникают продольные акустические колебания (пульсации). Недогоревшие элементы, содержащиеся в продуктах сгорания резины, проходя через высокотемпературную зону,

полностью догорают. Акустические возмущения через кольцевой зазор резонаторной трубы проникают в бункер. Туда же через воздуховоды подсасывается определенное количество воздуха, необходимого для сгорания части летучих горючих газов. Выделяющееся при этом тепло достаточно для поддержания в реакторе необходимого температурного уровня. Газовая горелка выключатся. Продукты сгорания, богатые горючими компонентами поступают в резонаторную трубу.

В трубе поддерживается высокая теплонапряженность и скорость горения. На эти процессы положительно влияют пульсации газового потока и подвод дополнительного воздуха: При прохождении продуктов сгорания через турбулизатор, расположенный в резонаторной трубе, происходит их смешивание с вторичным воздухом и активное догорание остаточных горючих элементов. В резонаторной трубе высоко - нагретые газы совершают колебательное движение, которое увеличивает теплоотдачу от газа к стенке и препятствует шлаковому отложению на стенках трубы. По мере движения незначительного количества оставшихся механических частиц вдоль трубы под акустическим воздействием происходит их агломерация. В золоуловителе скорость движения твердых взвесей резко падает, что приводит к осаждению частиц, которые накапливаются в сборнике. Золоуловитель также способствует устойчивости вибрационного горения, благодаря своим ветрозащитным свойствам. По мере выгорания последней резиновой шины на диффузионную горелку вновь подается топливо, обеспечивающее необходимую тепловую мощность турбулизатора для поддержания автоколебательного процесса.

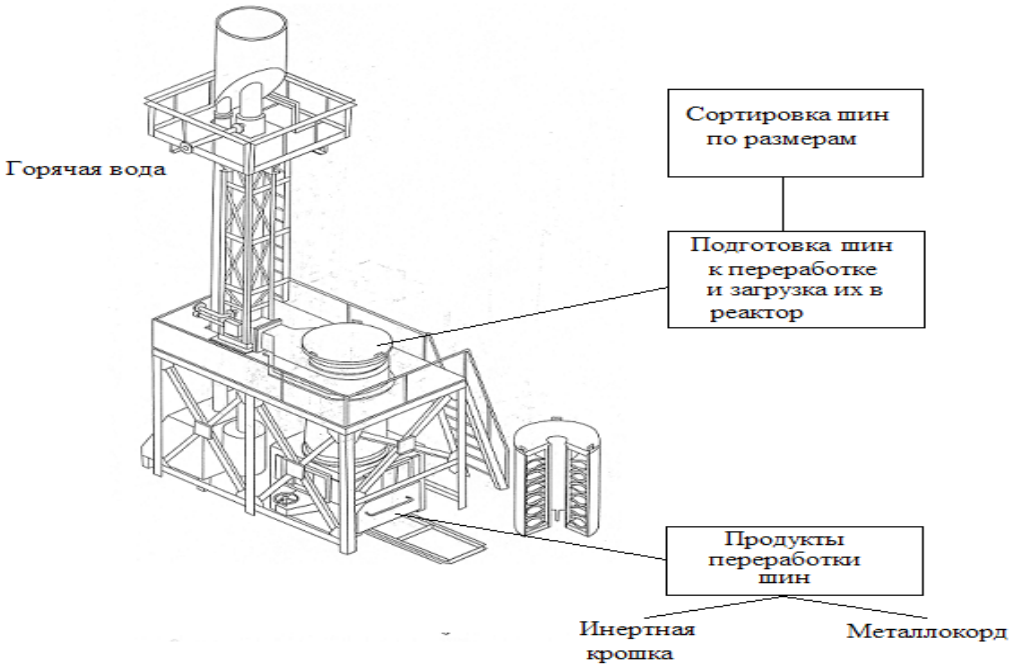


Рисунок 1. Устройство для сжигания топлив в пульсирующем потоке.

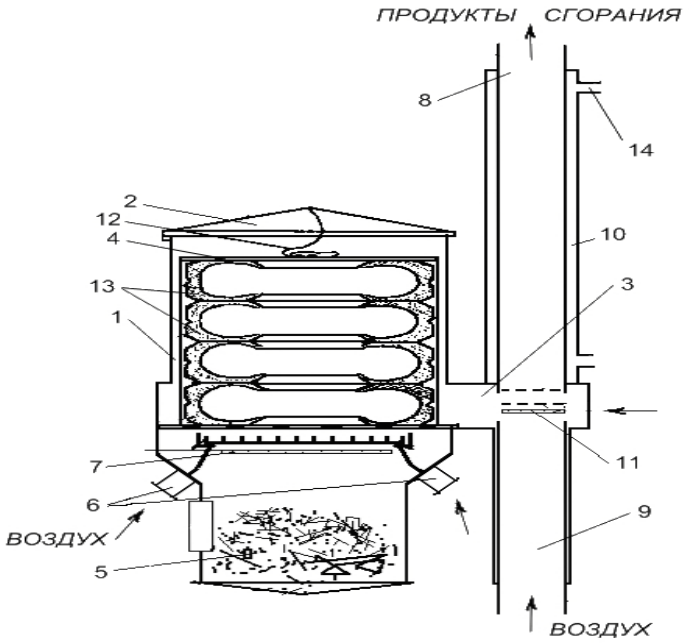


Рисунок 2. Схема установки для переработки РТИ в пульсирующем потоке.

Продуктом переработки шин с использованием представленной технологии являются: тепловая энергия, металл, инертная крошка.

Тепловую энергию целесообразно использовать для собственных нужд, в местах эксплуатации установки. Металлокорд может широко использоваться как армирующий материал при строительстве зданий, производстве конструкций литого типа, заливке фундаментов, производстве бетонных дорог, для внешней штукатурки объектов. Такие материалы обладают высокими прочностными характеристиками, сейсмоустойчивостью, низкой усадкой. После покрытия проволоки в гальванической ванне цинком, хромом или никелем проволока приобретает особую ценность, и область ее применения существенно расширяется. Инертная крошка, полученная путем термообработки в пульсирующем режиме, является высококачественным материалом. В зависимости от степени измельчения её применяют как:

– порошкообразную резиновую крошку с размерами частиц. Измельчив инертный материал до размеров 0,2 … 0,45 мм продукт переработки можно использовать в качестве добавки (от 5 до 25 % по массе) в резиновые смеси для изготовления новых автомобильных покрышек, массивных шин и других резинотехнических изделий;

– добавку для модификации битума. Частицы менее 0,63 мм добавляют в битум (от 7 % до 12 % по массе), используют в качестве добавок (до 40 % по массе) для получения гидроизоляционных мастик различного назначения, производства тормозных колодок, резинополимерных композиций;

– компонент для получения резинобитумных композиционных вяжущих материалов. С помощью резиновой крошки повышают качество дорожного битума за счёт введения в битум добавок резиновой крошки размером от 0,63 мм до 1 мм. Такая крошка также используется в качестве сорбента, для тампонирования нефтяных скважин;

– добавка для формовых двухслойных элементов покрытий спортивных площадок, беговых дорожек, стадионов и т. д.

– материал для засыпки оснований футбольных, теннисных и других спортивных полей с искусственной травой.

Область применения крошки не ограничивается только промышленным гражданским строительством. Ее можно использовать и в военном деле для создания маскирующих завес над огневыми позициями или важными объектами с целью защиты от высокоточных боеприпасов. Современные боеприпасы управляются лазером, и, как показывают исследования, эффективным средством защиты от лазерных лучей является дымовая завеса из мелких твердых частиц. В настоящее время развернуто обширное исследование в этом направлении - проводится поиск дешевого и эффективного сырья для получения черного маскирующего дыма, чем и могла бы послужить инертная крошка, полученная по данной технологии.

Литература

1. А.Н. Голицын «Промышленная экология и мониторинг окружающей среды».- М., «ОНИКС», 2006.
2. Аверченков А.А., Горкина И.Д., Коныгин Е.А., Максименко Ю.Л. Опыт РПОИ в использовании оценки воздействия на окружающую среду при подготовке инвестиционных проектов // Управление окружающей средой: Информ. бюлл.- 1998- №6. Изд. 2-е дополн.
3. Аганбегян В.А., Аникеев А.Ф., Клышнев Е.В. и др. Проблемы окружающей среды и природных ресурсов / В кн. Материалы Межведомственного научно- технического совета по комплексным проблемам охраны окружающей природной среды и рационального использования природных ресурсов.- М., 1987.
4. Акимова Т.А., Хаскин В.В. Экология ЮНИТИ - ДАНА, 2000.
5. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв- М., 1970.
6. Артамонов К.И. Термогидроакустическая устойчивость.- М.: Машиностроение, 1982.
7. Артур Д, Литтл Интернешнл. Рабочее руководство для аудитора по вопросам окружающей среды, здоровья и безопасности: основные методы проведения аудита. Нью-Йорк: Артур Д, Литтл Интернешнл, 1995.
8. Ашихмин А.А. Разработка и принятие управленческих решений: формальные модели и методы выбора: Учеб. Пособие.- М.: издательство Моск. гос. горн.ун-та, 1995.
9. Аэрозоли, пыли, дымы и туманы / под редакцией Н.А. Фукса. Перевод с английского.- Л.: Химия,1969.
10. Багрянцев Г.И., Леонтьевский В.Г., Черников В.Е. // Энергосбережение в химических производствах. Новосибирск, 1986.
11. Байдаков С.Л., Серов Г.П. Правовое обеспечение охраны окружающей среды и экологической безопасности.- М. «Анкил», 2003.
12. Беликов В.В., Бермичев В.Н., Гужва Д.Ю. и др. Обеспечение безопасности военнослужащих в повседневной деятельности в войсках связи Вооруженных сил. Учебник.- Рязань, 2002.

ОРГАНИЗАЦИОННАЯ СЕТЬ КАК ОСНОВА ИННОВАЦИОННОГО РАЗВИТИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Р.Р. Халилов, Ч.Н. Зайдуллина,
Фонд прямых инвестиций, г. Казань

Аннотация. Развитие экономики сегодня требует совершенствования подхода к инновационной деятельности компаний. Целесообразно выделять инновационные и самообучающиеся компании (промышленные предприятия). Для обеспечения их взаимодействия формируется организационная сеть, деятельность которой построена на принципах открытости инноваций и на достижении синергетического эффекта.

Summary. Companies' innovation activities are in constant need of perfection due to the fact that economics is constantly developing. It is expedient to single out the innovative and self-learning (plant facilities). In order to maintain their co-ordination, an organizational net is formed. The performance of which is based on the innovation transparency and the synergy effect achievement.

Ключевые слова: нанотехнологии**,** инновация, организационная сеть.

Нанотехнологии считаются одним из самых перспективных направлений исследований, которые активно поддерживаются на государственном уровне. Сегодня в Республике Татарстан реализуются отраслевые программы инновационного развития и специализированная программа развития нанотехнологий, между Татарстаном и госкорпорацией «Роснано» подписан пакет документов по созданию в Казани центра наноразмерных технологий, в республике уже работают предприятия, выпускающие продукцию на основе нанокомпонентов. Нанотехнологии выступают замыкающим контуром, который приводит в движение все компании, нацеленные на инновационное развитие, и позволяет, в конечном счете, достичь экономического роста и повышения качества жизни.

Сегодня, очевидно, что предприятия для выживания на рынке и сохранения конкурентоспособности должны время от времени вносить изменения в свою хозяйственную деятельность. Однако, учитывая наукоемкость и довольно высокую стоимость, внедрение нанотехнологий в производственный процесс остается доступным далеко не всем предприятиям.

Современная организация обязана стремиться к совершенству во всех аспектах своего бизнеса. Компании нужно не просто осуществлять научно-техническую деятельность, но ее организационное совершенство должно признаваться заинтересованными сторонами. Только при выполнении всех этих условий она может привлечь внимание современного требовательного потребителя.

Главным отличием российской экономики от инновационно - ориентированных является то, что бизнес-сектор характеризуется низкой степенью его участия в научных исследованиях и разработках. Пока в последовательности «образование – фундаментальные исследования – опытно-конструкторские разработки – внедрение и эксплуатация» частный сектор на деле заинтересован лишь в последнем этапе этой цепи.

Одним из наиболее критических мест российской инновационной системы является связь между исследованиями, проводимыми государственными институтами и частными компаниями.

За последние несколько лет ряд стран инициировал новые программы, которые нацелены на построение инновационных сетей.

Анализируя опыт развития сетевой организации инновационной деятельности в различных странах, можно выделить сети кооперации в научно-исследовательской сфере (горизонтальная интеграция), сети трансфера технологий (вертикальная интеграция) и сети передачи компетенций (смешанная интеграция)[1].

Канадские «Сети центров совершенства (NCE)» являются виртуальными исследовательскими институтами, объединяющими канадские научные силы. В 1999–2000 финансовом году всего 563 компании, 46 больниц, 98 университетов и более 266 других организаций из Канады и из-за рубежа принимали участие в программе NCE. В настоящее время 22 сети распределяются по пяти направлениям: здравоохранение и биотехнология, информационная технология, природные ресурсы, инфраструктура и образование. Можно определить данный вид сетей как сеть кооперации в научно-исследовательской сфере.

Сеть кооперации в сфере НИОКР характеризуется совокупностью научных коллективов, кооперирующихся для выполнения сложных исследовательских проектов, акцент при этом делается на генерации новых знаний. Примером может служить Национальный центр научных исследований Франции, который имеет в своем составе шесть научных отделений (физико-математическое, химическое и т.д.) и 18 региональных.

Сеть трансфера технологий включает в себя сильные партнерские связи между научными и производственными коллективами. Национальная геномная исследовательская сеть Германии, нацеленная на решение актуальных проблем в области медицины, запущенная в 2002 г. программа «Сетевой менеджмент Востока (NEMO)» (сети малых, средних предприятий и start-up), способствующая организации региональных сетей малых и средних предприятий и исследовательских институтов путем компетентной технологической поддержки и менеджмента экономики, и Швейцарская сеть инноваций, поддерживающая образовательные учреждения в передаче технологии, обеспечивают коммерциализацию результатов исследований.

Созданный в Великобритании Центр превосходства по сканированию будущего (Centre of Excellence in Horizon Scanning) позволяет активно взаимодействовать экспертному сообществу, целью которого является наращивание общей компетенции по ключевым вопросам науки за счет эффекта синергии, и служит сетью передачи компетенций. На наш взгляд, акцент сделан на генерации идей с помощью создания критической массы знаний.

Рассматривая примеры формирования и функционирования различных форм взаимодействия, которые применяются в ЕС, Д. Галкин[2] считает, что они могут быть адаптированы для России и представлены инновационными сетями и коммерческими бизнес-сетями. Инновационные сети объединяют исследовательские структуры, большие промышленные группы, малые и средние предприятия, университеты и инженерные учреждения высшей школы, ассоциации и профессиональные союзы, технические центры, экономические объединения.

Коммерческие бизнес-сети объединяют консультантов в области инноваций, технологических брокеров, специалистов по интеллектуальной собственности,

---

[1] Воронина, Л.А Научно-инновационные сети в России: опыт, проблемы, перспективы / Л.А. Воронина, С.В. Ратнер. – М.: ИНФРА-М, 2010. – С. 63–72.

[2] Галкин, Д. Опыт формирования инновационных систем в странах ЕС / Д. Галкин // Человек и труд. – 2008. – №12. – С. 54.

руководителей научных парков, исследовательских организаций в целях содействия развитию инновационного потенциала организаций-членов. Данные сети представляют интересы множества малых инновационных фирм и институтов – как пользователей новых технологий, так и их поставщиков. Наиболее широко представлены в Европе две бизнес-сети. Первая – «Европейская бизнес-сеть»[3] – объединяет более 160 бизнес-центров и аналогичных организаций (инкубаторов, предпринимательских центров и т.п.). Вторая – «Независимая ассоциация профессионалов в области трансфера технологий и инноваций»[4] – объединяет более 220 членов из 30 стран ЕС.

Представленные сети действительно могут содействовать инновационному развитию, так как одна сеть ориентирована на осуществление прорыва, а другая содействует его продвижению. Однако, во-первых, подход ориентирован на специализацию инновационной деятельности: инновационная сеть занимается созданием инноваций, а коммерческая бизнес-сеть – их трансфером (передачей технологии); во-вторых, масштабность и большое количество участников могут снизить эффективность инновационной деятельности сети в целом.

Примечательно, что в Германии действует программа InnoRegio, которая объединила научные, образовательные и промышленные организации, связанные сильными партнерскими отношениями и единой конкретной целью. Здесь акцент делается на сопровождении предконкурентных этапов полного инновационного цикла, и реализуется концепция научно-инновационной сети, объединяющей в себе и генерирование, и коммерциализацию знаний.

Считаем целесообразным на основе программы InnoRegio объединить усилия инновационных и самообучающихся компаний (промышленных приедприятий) в рамках организационной сети, обеспечив тем самым разработку, внедрение нанотехнологий и конкурентоспособность представленных компаний и всей сети. Целью функционирования сети должно быть создание синергетического эффекта совместных действий компаний, тем самым ускорение инновационных процессов и обеспечение инновационного развития.

Россия может избрать один из двух путей инновационного развития: 1) создать свою собственную оригинальную организационную модель инновационной системы, добившись интеллектуализации общественного производства и предприняв для этого неимоверные в нынешней обстановке усилия; 2) органично интегрировать свою инновационную систему (инфраструктуру, управление) в общероссийскую, мировую, сохранив за собой определенные приоритетные направления инновационной деятельности.

На наш взгляд, средством обеспечения инновационного развития компаний и способом создания организационно-производственной модели является инновационно-ориентированная сеть (рис.1).

---

[3] European Business Network. – Режим доступа: www.ebn.be. (Сеть предоставляет услуги по лоббированию интересов бизнес-центров, координации и управлению тематическими сетями и проектами, поддержке участия членов бизнес-центров в программах и проектах, развитию сетевого взаимодействия.)

[4] The European Association for the Transfer of Technologies, Innovation and Industrial Information. – Режим доступа: www.tii.org. (Финансируется за счет членских взносов, а также участия в европейских программах и проектах. Перечень услуг сети включает нахождение европейских партнеров для технологической кооперации, поддержку и содействие в реализации проектов, оказание помощи при проведении переговоров и заключении контрактов и т.д.)

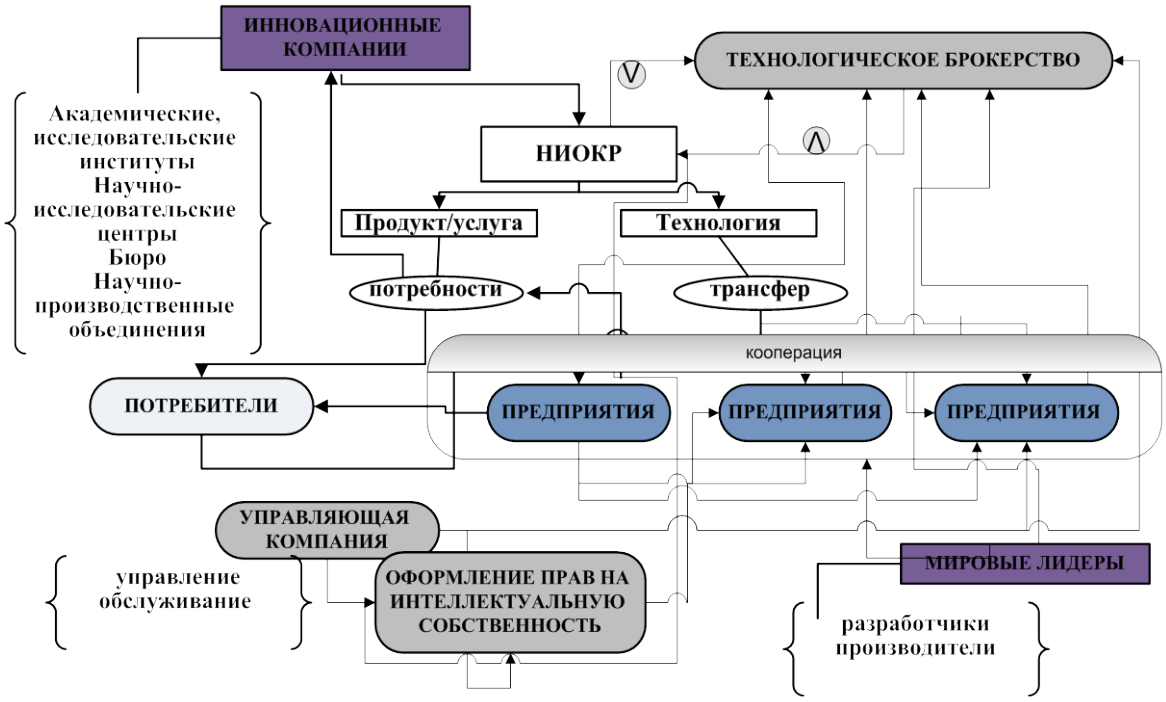


Рис.1. Инновационно-ориентированная сеть

Сеть представлена инновационными компаниями, промышленными предприятиями, управляющей компанией и/или агентством по оформлению и защите прав на интеллектуальную собственность, технологическим брокерством, мировыми лидерами, и связями между ними.

На наш взгляд, сеть обеспечивает концентрацию компаний таким образом, что инновационные компании занимаются разработками «прорывных» технологий, а самообучающиеся промышленные предприятия содействуют получению обществом результатов их деятельности как непосредственно, так и опосредованно, путем осуществления аналитической и маркетинговой деятельности, однако не исключено и то, что взаимодействие предприятий может привести к созданию абсолютно нового товара (услуги).

Таким образом, в данной сети инновационные компании нацелены на совершение открытия, технологического толчка, прорыва, создание нанотехнологических разработок, а самообучающиеся (промышленные предприятия) – на то, чтобы предложить самым требовательным потребителям продукты, услуги, которые любыми своими свойствами предвосхищают все, что уже есть на рынке. Взаимосвязь данных компаний осуществляется в двух направлениях: 1) инновационная компания создает абсолютно новое нанотехническое решение и для дальнейшей его реализации передает самообучающейся компании; 2) предприятия, изучая нужды и потребности общества в инновационных товарах, могут провоцировать создание нанотехнологий, способствуя осуществлению технологического толчка, и/или создавать инновации благодаря анализу спроса потенциальных потребителей, рынка передовых технологий, потребностей производства и т.д.

Рисунок демонстрирует сетизацию компаний таким образом, что инновационные компании, являясь двигателями научно-технического прогресса, находятся вверху сети, тем самым задавая курс инновационного развития, взаимодействуя с предприятиями сети через технологических брокеров. Технологические брокеры -

это люди, группы и организации, которые имеют возможность перемещаться между предприятиями и находить новые технологии, решая проблемы одного предприятия на основе ресурсов инновационных компаний, мировых лидеров и предприятий сети и др. Наличие брокерства позволит сократить издержки на НИОКР, снизить технологический риск, рыночную неопределенность, получить доступ к новейшим технологиям партнеров.

Инновационно-ориентированная сеть позволит, использовав преимущества специализации компаний и рыночного механизма, конкурируя и кооперируясь более быстро и эффективно, распределять нанотехнологические разработки.

Литература

1. Воронина, Л.А. Научно-инновационные сети в России: опыт, проблемы, перспективы / Л.А. Воронина, С.В. Ратнер. – М.: ИНФРА-М, 2010. – 254 с. – ISBN 978-5-16-004176-6.

2. Галкин, Д. Опыт формирования инновационных систем в странах ЕС / Д. Галкин // Человек и труд. – 2008. – №12. – С. 53–56.

РАЗРАБОТКА ГОТОВОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА ВОДНОЙ ОСНОВЕ МАРОК АРМОСИЛ ДЛЯ ТОЧНОГО ЛИТЬЯ

Н.С. Каюмова [1], А.С. Максютин [2], Э.Р. Галимов[1],
[1]ГОУ ВПО «Казанский государственный технический университет им. А.Н.Туполева»,
[2] ООО «НТЦ «Компас», г. Казань

Аннотация. Готовые термостойкие связующие на водной основе получают все большее распространение в технологии точного литья. Актуальной задачей на сегодняшний день является совершенствование рецептуры связующих и повышение эксплуатационных характеристик керамических форм на их основе.

Abstract. Water based binders resistant to high temperature are becoming more popular in the precision casting technology. The most important thing nowadays is the development of binders composition and improvement of performance parameters of ceramic forms based on them.

Ключевые слова: связующее, точное литье, мицелла, вязкость

Целью данной работы является подбор рецептуры и совершенствование свойств готовых водно-дисперсионных связующих, применяемых при изготовлении керамических форм в точном литье.

Разработка новых материалов с параметрами наноструктур относится к ключевым направлениям современной науки и техники. Готовые связующие марок Армосил получают на основе кремнезолей, представляющих собой коллоидную систему с размерами мицелл от 7 до 16 нм.

Готовые связующие на водной основе получают все большее распространение в технологии точного литья. Они приходят на смену этилсиликатным связующим, что позволяет решить многие проблемы. Связующие на водной основе не требуют дополнительных операций по приготовлению и имеют больший срок годности по сравнению с этилсиликатными, это в свою очередь снижает трудоемкость и затраты на сырье. Применение водного связующего улучшает качество поверхности, исключает образование пригара, что является частым дефектом при получении отливок в этилсиликатных формах. Также немаловажным аспектом выступает то, что при переходе на водное связующее практически не требуется вносить изменения в технологию, при этом производство становится пожаро-, взрывобезопасным и экологичным.

Специалистами ООО «НТЦ «Компас» накоплен немалый опыт в разработке рецептур термостойких воднодисперсионных связующих на основе кремнезоля. Связующие выпускаются мод маркой Армосил.

Необходимо отметить, что западными производителями на сегодняшний день представлен широкий ассортимент различных видов водных связующих, в то время как на отечественном рынке в течение вот уже второго десятка лет реализуются две марки – Армосил А (ООО «НТЦ «Компас», г. Казань) и Сиалит-20 (ЗАО «Силикат», г. Елабуга), причем оба связующих имеют схожие свойства.

В то же время технология изготовления керамических форм на каждом предприятии имеет свои особенности, которые складываются из многих факторов, таких как объемы производства, сложность литья, тип оборудования, виды огнеупорных материалов и пр. В современных условиях развития промышленности одной марки водного связующего недостаточно, чтобы удовлетворить по-

требности любого отдельно взятого предприятия. Поэтому разработка новых видов связующих является актуальной задачей.

ООО «НТЦ «Компас» в конце 2010 года получено водное связующее марки Армосил К (таблица 1). Это полностью готовый продукт, отличающийся от марки Армосил А особой технологичностью. Суспензии на основе Армосил К имеют повышенную седиментационную устойчивость и живучесть. Армосил К не взаимодействует с углекислым газом, содержащимся в атмосфере, не требует поддержания определенного уровня pH. При работе с Армосил К быстрее высыхают первые слои формы, отсутствует риск пересушивания, вследствие чего исключено перенапряжение и растрескивание оболочки.

Таблица №1

Физико-химические показатели Армосил К (ТУ 2145-008-61801487-2010)

N	Показатель	Значение
1.	Внешний вид	Жидкость слабо-желтого или серого цвета без видимых механических примесей и включений
2.	Массовая доля диоксида кремния, %	24 - 27
3.	Плотность, г/см^3	1,168 - 1,182
4.	pH, ед. pH	3,5 - 4,5
5.	Кинематическая вязкость, не более, сст	10
6.	Краевой угол смачивания, не более, град.	70

Связующее готовится на основе кислого золя. Пониженное содержание натрия улучшает высокотемпературные характеристики - уменьшается деформация (оползание) формы, улучшается габаритная стабильность. В качестве пленкообразующего материала выступает добавка водорастворимого полимера. В зависимости от количества, введенного в кремнезоль полимера можно регулировать вязкость связующего.

Пониженная вязкость связующего приводит к слабой адгезии между частицами наполнителя в суспензии и между слоями оболочки, и, как следствие, происходит разупрочнение керамической формы.

Связующее с повышенной вязкостью содержит избыток полимера, который набухает при вытопке модельного состава в горячей воде. В процессе прокалки полимер, как органическая добавка, выгорает, тем самым образуя пустоты в структуре керамической оболочки. Это, с одной стороны, увеличивает газопроницаемость, с другой негативно сказывается на прочности формы в момент заливки металла.

Для изучения влияния количества водорастворимого полимера в связующем Армосил К на прочность керамической формы использовались опытные образцы связующего с разной вязкостью (см. таблицу 2).

Таблица №2

Связующее	Вязкость, сст	Плотность, г/см^2	Концентрация SiO_2, %
Связующее 1	5,72	1,170	25
Связующее 2	6,63		
Связующее 3	8,06		
Связующее 4	9,51		
Связующее 5	11,81		

На основе связующего каждого вида были изготовлены образцы для определения прочности – керамические пластинки размерами 40х20х4…5 мм. В качестве огнеупорного материала использовался маршалит и кварцевый песок. Удаление модельного состава осуществлялось в термошкафу, в воде с разными параметрами температуры и pH. Прокалка образцов проводилась в муфельной печи при температуре 950 °С в течение 1 часа.

Определяли прочность образцов на изгиб по трехточечной схеме. Полученные данные по прочности в зависимости от вязкости связующего и условий вытопки модельного состава приведены на графиках (см. рис. 1).

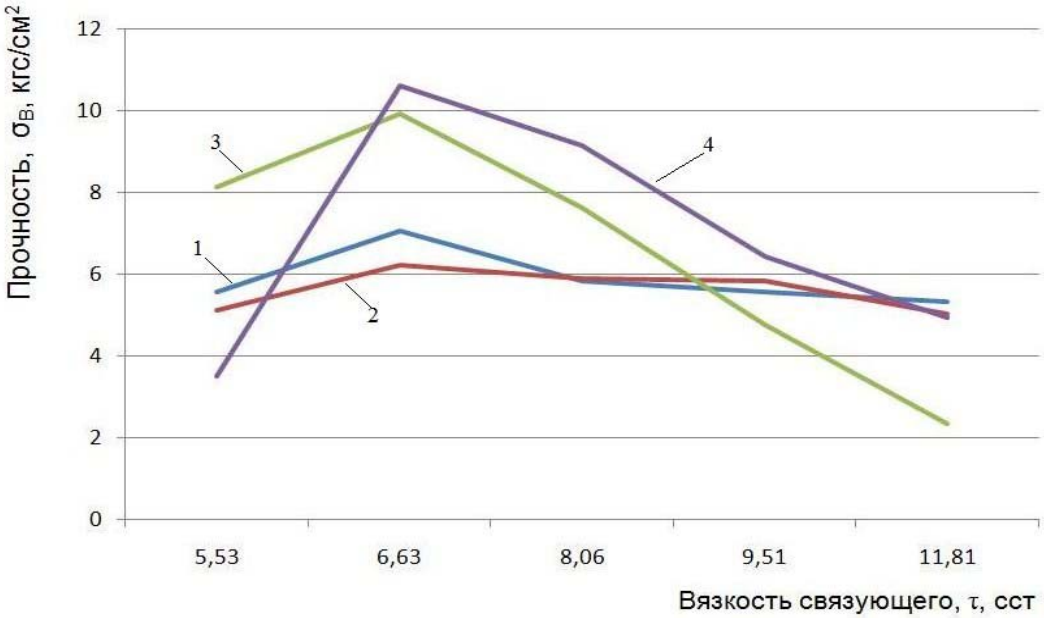


Рис.1 Прочность образцов на изгиб, кгс/см^2.

Виды образцов в зависимости от способа удаления модельного состава:
Ряд 1 - в термошкафу при температуре 130 °С,
Ряд 2- в воде при температуре 95°С, pH 6,5,
Ряд 3 - в кипящей воде при температуре 100°С, pH 6,5,
Ряд 4 - в воде при температуре 95 °С, pH 2.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что вне зависимости от метода удаления модельного состава из керамической формы, максимальная прочность оболочки достигается при использовании связующего Армосил К с вязкостью 6,63 сст. Водная вытопка менее предпочтительна при работе со связующим на водной основе по сравнению с термошкафом (в промышленных условиях рекомендуется бойлерклав), однако при значении вязкости 6,63 сст прочность керамики в случае водной вытопки также находится на высоком уровне. Кроме того, выявлено, что в кислой среде растворимость поливинилового спирта понижается. Из этого следует, что для сохранения прочности формы необходимо поддерживать значение pH в ваннах вытопки в пределах значений от 2 до 4.

Многослойные оболочковые формы могут быть изготовлены как полностью на основе водного связующего Армосил К, также его можно применять на первые слои в сочетании с этилсиликатными и жидкостекольными связующими – на последующие слои. Подобная технология внедрена в промышленных масштабах на ОАО «КАМАЗ-Металлургия», г. Набережные Челны, получены положительные результаты испытания на ОАО «КМПО», г. Казань.

Как было сказано выше, удаление модельного состава в горячей воде негативно сказывается на прочности формы, на основе Армосил К. Однако на многих предприятиях в техпроцесс заложен именно такой метод выплавления модельного состава из форм. С этой целью была разработана марка готового связующего Армосил АМ (таблица 3). Керамические оболочки на его основе характеризуются повышенной прочностью. В лабораторных условиях были получены керамические образцы с использованием различных огнеупорных материалов. Поверхность образцов гладкая. Значения прочности образцов на основе Армосил АМ в сочетании с плавленым кварцем марки Экосил-Мелур после прокалки составляет 100 – 130 кгс/см^2.

Таблица №3

Физико-химические показатели Армосил АМ (ТУ 2145-005-95412478-2006)

N	Показатель	Значение
1.	Внешний вид	Жидкость слабо-желтого или серого цвета без видимых механических примесей и включений
2.	Массовая доля диоксида кремния, %	24 - 26
3.	Плотность, г/см^3	1,168 – 1,175
4.	pH, ед. pH	9,0 - 10,5
5.	Кинематическая вязкость, не более, сст	10
6.	Краевой угол смачивания, не более, град.	70

Для повышения термостойкости форм при литье лопаток турбины методом высокоскоростной направленной кристаллизации в вакууме часто используется алюминиевый порошок АСД. При добавлении его в суспензию на основе Армосил К при длительном хранении происходит химическое взаимодействие, что приводит к повышению вязкости и гелеобразованию. Армосил АМ не взаимодействует с порошком АСД и образует стабильную, устойчивую суспензию. Керамическая форма в результате обладает повышенной прочностью при длительной выдержке в условиях высоких температур.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что разработка готовых связующих на водной основе является перспективным научным направлением и получает широкое промышленное внедрение.

Использование связующего Армосил К на первый слой вместо этилсиликата позволяет получать отливки с меньшей шероховатостью. Разбраковки контрольных партий отливок (ОАО «КАМАЗ-Металлургия) показали снижение внутреннего брака по поверхностным дефектам (газовые раковины, недолив, спай) на 10%, а также уменьшение доработок по приливам на 20% в сравнении со связующим прошлого поколения Сиалит-20. Армосил АМ – усиленный вариант связующего, который также может применяться для нанесения всех слоев формы – как первых, так и последующих.

Литература

1. Галимов Э.Р., Маминов А.С., Аблясова А.Г., Низамов Р.К., Галимова Н.Я., Солдаткин В.М. Материалы приборостроения: Учебное пособие / Под общей редакцией Э.Р. Галимова, А.С. Маминова. Казань: Изд-во Казан.гос.техн.ун-та, 2008. 672 с.

2. Голотенков О.Н. Г61 Формовочные материалы: Учебное пособие. – Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2004.

3. Кирюхина Т.Н., Кузьмин Н.Н., Нанотехнология формовочных красок. – М.: «Металлургиздат», 2010.
4. Репях С.И., Технологические основы литья по выплавляемым моделям. – Днепропетровск: «Лира», 2006
5. Фостер Л. Нанотехнологии. Наука, инновации и возможности. Москва: Техносфера, 2008. – 352 с.
6. Horacio E. Bergna, William O. Roberts, Colloidal silica: fundamentals and applications. – CRC Taylor & Francis, 2006

ДИАГНОСТИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ СМАЗКИ КАМАЗ 740

Ю.А. Ярославцев, А.С. Володкевич,
ГОУ ВПО «Казанский государственный технический университет им. А.Н.Туполева»

Целью работы является повышение информативности контроля функционального состояния двигателя КАМАЗ 740.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Структурный анализ ДВС КАМАЗ 740.
2. Анализ надежности компонентов структурной схемы.
3. Разработка комбинаторной диагностической модели двигателя КАМАЗ 740.63-400.
4. Оценка эффективности разработанной диагностической модели.

разработка комбинаторной диагностической модели двигателя и оценка

Диагностика технического состояния двигателя является актуальной и сложной проблемой, успешное решение которой увеличивает их надежность и жизненный цикл. Диагностические процедуры, опирающиеся на методы контроля, предусматривающие демонтаж и разборку объекта контроля (ОК) являются, как правило, довольно длительными, требовательными к громоздкой оснастке и технологическим площадям, предусматривают значительные трудозатраты как низко, так и высококвалифицированных, опытных специалистов. Альтернативой изложенного вида диагностирования является диагностирование ТС без их демонтажа и разборки, т.е. бездемонтажная диагностика.

Диагностика техносистем включает в себя формирование трех видов информации: синтаксической, семантической и прагматической.

Методику формирования диагностической модели (ДМ) удобнее показать на отдельном объекте контроля (ОК), которым и является система смазки. На её основе разрабатывается структурная схема системы смазки. На ней выделяют все элементы системы и их взаимодействие друг с другом. Опираясь на структурную схему, разрабатывается функционально-логическая графическая модель (ФЛГМ). Данный метод позволяет определить область моноотказа ОК по информации, зависящей от состояния информационных элементов, в данном случае это следующие информационные элементы:

1) щуп;
2) манометр;
3) сигнализатор аварийного падения давления масла;
4) сигнализатор перегрева масла.

Для более удобного и быстрого диагностирования на основе ФЛГМ была разработана комбинаторная диагностическая модель (КДМ).

Основными процедурами алгоритма формирования КДМ являются:

1. Структуризация системы.
2. Выделение информационных элементов.
3. Кодирование информационных элементов.
4. Формирование матрицы состояний ОК.
5. Кодирование состояний ОК.
6. Формирование таблицы информационных элементов.

Итак, из структурной схемы выписываются все элементы ОК, среди них выделяются информационные элементы с их последующим кодированием. На основе полученных данных формируется матрица состояний ОК. Вычисляется инфор-

мационный суммарный вес каждого элемента ОК. Суммарные веса информационных элементов выписаны в отдельную таблицу. В завершении формируется комбинаторная диагностическая модель, которая и позволяет определить область моноотказа.

Главным показателем, характеризующим качество диагностических моделей, следует признать уровень их информативности. Значение этого показателя зависит от многих факторов, но наиболее существенным из них является степень адекватности ДМ ТС.

Нам известно много методов диагностирования техносистем, и для оценки эффективности каждого из них существует их сравнительная характеристика по пяти показателям. Это громоздкость, длительность диагностирования, квалификация специалиста, информативность и возможность компьютеризации. КДМ является наиболее эффективной по всем показателям, и несомненным ее достоинством является то, что разработав модель один раз, ею можно пользоваться в дальнейшем, не затрачивая дополнительных средств на диагностику.

Таким образом, разработав КДМ для системы смазки КАМАЗ, мы способствуем повышению надежности и существенному снижению числа отказов системы.

Секция 3

ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ СПЕЦИАЛИСТОВ ДЛЯ НАНОИНДУСТРИИ. МОЛОДЕЖЬ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

МЕЖУНИВЕРСИТЕТСКАЯ СЕТЕВАЯ СИСТЕМА МЕЖДИСЦИПЛИНАРНОЙ ПОДГОТОВКИ И ПРОФЕССИОНАЛЬНОЙ ПЕРЕПОДГОТОВКИ КАДРОВ ДЛЯ НАНОИНДУСТРИИ

К.П. Алексеев[1], В.Д. Борман [2], А.А. Малахов [3], В.Н. Тронин[2], А.Д. Шляпин [1], Ю.А. Шиков [1], А.Б. Юрасов[1], Е.Е. Янкович [1],
[1]ГОУ ДПО «Государственный институт новых форм обучения», г. Москва
[2]НИЯУ МИФИ, г. Москва,
[3]ОАО «ВИКор», г. Юбилейный, Московская область

Аннотация. Рассмотрены вопросы междисциплинарной подготовки на основе создаваемых в ведущих университетах образовательных ресурсов путем объединения и дополнения недостающих разделов знаний и компетенций в области нанотехнологий как в лекционной теоретической, так и в инструментально-лабораторной подготовке по тематическим направлениям деятельности национальной нанотехнологической сети (ННС). Развитие межуниверситетской кооперации позволяет готовить специалистов на стыке тематических направлений деятельности ННС, удовлетворяя появление потребностей в подготовке по новым возможным направлениям в будущем. Межуниверситетская кооперация ведущих университетов позволяет создавать межуниверситетское образовательное пространство для реализации в нем как традиционных способов обучения, так и нетрадиционных с использованием новейших образовательных технологий. Основу межуниверситетской кооперации при подготовке специалистов составляет межуниверситетская сетевая система подготовки и профессиональной переподготовки кадров для наноиндустрии. Развитие межкафедрального сотрудничества на базе межуниверситетской кооперации направлено на подготовку исследовательских кадров в области наноиндустрии.

Annotation. The inter-university network cooperation system of interdisciplinary training and retraining personnel for nanotechnology (www.nano-obr.ru) The problems of interdisciplinary training have been concerned on the basis of educational resources of leading universities. The combination of these resources makes it possible to eliminate the lack of required items of knowledge and competence in the field of nanotechnology in both theoretical and instrumental training in thematic areas of the national nanotechnology network (NNN). The inter-university cooperation allows to train specialists in the interdisciplinary thematic activities of NNN, meeting the training needs of new possible arising directions in future. The inter-university cooperation between of leading universities allows to create the inter-university educational space for realization in both conventional training and non- conventional training with new IT-education technology. The inter-university network cooperation system of training and retraining personnel serves the basis of the inter-university cooperation in the training specialists for the nanotechnology industry. The development of inter-department relations within the inter-university cooperation is aimed at training research personnel in the field of nanotechnology.

Ключевые слова: междисциплинарное, обучение, межуниверситетская, сетевая система.

Целью создания межуниверситетской сетевой системы междисциплинарной подготовки и профессиональной переподготовки кадров для наноиндустрии является повышение эффективности междисциплинарной подготовки и профессио-

нальной переподготовки кадров для наноиндустрии путём объединения и учебно-методического сопровождения образовательных ресурсов, созданных в рамках выполнения мероприятий федеральной целевой программы «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008-2011 годы» (далее – Программа). Высокие требования к инженерной подготовке и профессиональной переподготовке кадров для наноиндустрии, заложенные Программе на 2008-2011 годы могут быть реализованы только на основе развития межуниверситетской кооперации и реализации на её базе междисциплинарного обучения. В свою очередь межуниверситетская кооперация должна развиваться по пути построения межуниверситетского образовательного пространства и реализации в нем как традиционных способов обучения, так и нетрадиционных с использованием новейших образовательных технологий.

Названная цель была достигнута при выполнении государственного контракта с Министерством образования и науки Российской Федерации от 05 июля 2011 г. №16.647.11.2019 на тему «Формирование информационно-аналитической составляющей системы подготовки и профессиональной переподготовки кадров для наноиндустрии» и создании межуниверситетской сетевой системы междисциплинарной подготовки и профессиональной переподготовки кадров для наноиндустрии.

Межуниверситетская сетевая система междисциплинарной подготовки и профессиональной переподготовки кадров для наноиндустрии создана на базе методического объединения образовательных ресурсов 22 ведущих государственных учебных и научных учреждений, участников выполнения Программы 2008-2011 года и объединяет материалы более 40 государственных контрактов по исполнению разделов Программы. А также учебные материалы обучения работе на оборудовании, производимом компанией НТ-МДТ и учебных фильмов ООО «Кинокомпания уральский центр научно-популярных и учебных фильмов «Гиперборель».

В сетевой системе представлены:

– 225 учебных дисциплин из 11 университетов на базе учебно-методического обеспечения подготовки студентов по программам ВПО по 10-ти направлениям деятельности национальной нанотехнологической сети (ННС), размещённых на сайте www.nano-obr.ru;

– 102 учебных курса из 15 университетов по тематическому повышению квалификации, размещённых на сайте www.nanoobr.ru [1];

– более 15 симуляторов или прямых ссылок на симуляторы, представляющих около 60 виртуальных лабораторий для факультативного или дополнительного дистанционного обучения работе на специальном (уникальном) оборудовании, а также обучении проведения дистанционного моделирования на специальных (уникальных) учебно-научных вычислительных комплексах;

– учебно-методические материалы и учебно-научные фильмы по обучению работе на оборудовании компании НТ-МДТ, включая более 20 методик обучения по основным видам оборудования компании НТ-МДТ, а также по подготовке и проведению аттестации;

– научно-популярный образовательный фильм «НАНО», производства ООО «Кинокомпания уральский центр научно-популярных и учебных фильмов «Гиперборель», прокатное удостоверение № 213014510 от 30.07.2010, хронометраж 27 (двадцать семь минут) для пропаганды нового технологического уровня мышления, профессиональной деятельности и культуры, необходимых для подготовки высококлассных специалистов в области нанотехнологий.

Впервые ведущие университеты создали совместный образовательный ресурс для междисциплинарной сетевой подготовки студентов. Очевидно, что созданный образовательный межуниверситетский ресурс должен быть доступен всем университетам, определяющим образовательный сегмент ННС и участвующим в подготовке и переподготовке кадров для наноиндустрии. Также очевидно, что необходимо построить работу по широкому внедрению межуниверситетской сетевой системы в повседневную практику профессиональной переподготовки специалистов предприятий наноиндустрии. Возможности межуниверситетской сетевой системы позволяют предоставлять образовательные услуги в дистанционной форме в любое время суток в независимости от местонахождения обучаемого пользователя. Проведение очной образовательной составляющей возможно в любом из 20 университетов- участников системы, на базе новейшего оборудования наноцентров.

Межуниверситетская сетевая система рассчитана на обучение студентов, аспирантов, повышение квалификации преподавателей и учёных вузов, а также повышение квалификации специалистов предприятий наноиндустрии.

Рассмотрим возможности использования межуниверситетской сетевой системы междисциплинарной подготовки и профессиональной переподготовки кадров для поэтапного внедрения и распространения в университетской среде учебно-методических комплексов дисциплин подготовки по 10 тематическим направлением деятельности ННС.

Для реализации доступности и обеспечения междисциплинарности при внедрении и распространении УМО в университетской среде было предложено создать на сайте www.nano-obr.ru образовательный комплекс. По мере создания такого образовательного ресурса, решалась задача организации повышения квалификации преподавателей других университетов, для освоения и внедрения в своих вузах УМО. При этом практическое внедрение УМО для подготовки кадров по программам ВПО по 10 тематическим направлениям подготовки должно быть обеспечено на уровне требований университетов-разработчиков, заложенных в адаптированных материалах сетевой системы маршрутного обучения студентов старших курсов.

Сетевая система на сайте www.nano-obr.ru была объединена с сетевой системой на сайте www.nanoobr.ru для выполнения следующих комплексных задач повышения квалификации преподавателей при внедрении УМО:

- изучение УМО подготовки по программам ВПО по 10 тематическим направлениям деятельности ННС, что связано с внедрением в своем образовательном процессе материалов созданного и адаптированного УМО;
- предметно тематическое изучение курсов и дисциплин, позволяющих лучше усвоить, а в дальнейшем поставить в своем ВУЗе лекционный курс и лабораторный практикум.

С целью выполнения указанных задач повышения квалификации преподавателей, и сохранения уровня подготовки студентов не ниже требований, заложенных в сетевой системе, было предложено следующее.

Объединенная сетевая система на сайте www.nano-obr.ru используется как обучающий центр для повышения квалификации преподавателей, а отдельные учебные дисциплины на сайте могут использоваться вузами, внедряющими у себя УМО при определенном обучении преподавателей этих вузов. Одновременно на одной дисциплине могут обучаться десятки учебных групп студентов из разных вузов. У них будут разные (свои) преподаватели для проверки ответов на контрольные вопросы. Консультационный форум может быть использован как внут-

ри одной группы, так и в межгрупповом консультационном обмене. Самое главное, что этот процесс может идти под полным учебно-методическим контролем разработчиков УМО, как за деятельностью преподавателей, так и за деятельностью отдельных или всех студентов.

Основная задача повышения квалификации – формирование у преподавателя специальных компетенций, как в области изучаемого предмета, так и в области методики обучения студентов с использованием УМО на уровне требований университетов-разработчиков, предъявляемых к уровню усвоения учебного материала в сетевой системе маршрутного обучения студентов старших курсов.

К этим компетенциям относятся: использование современного УМО, организация учебного процесса с применением современных информационных технологий, ориентация на мобильность, применение инструментов управления учебным процессом: проверка работ студентов и выставление оценок, разработка комментариев и консультирование в асинхронном режиме, планирование занятий и настройка соответствующих элементов курса и др.

Методика подготовки преподавателя состоит из трех крупных этапов:

Первый – в разделе основного меню «Методические материалы по УМО» можно ознакомиться со всеми методическими материалами организации очного обучения выбранной дисциплины [рис1], а также пройти предметный курс этой дисциплины, адаптированной для сетевой системы. В вузе, в котором внедряется УМО, при преподавании этой дисциплины в очном режиме могут быть использованы как элементы адаптированной дисциплины, так и весь курс этой дисциплины, электронная версия которой находится на сайте.

Поэтому преподавателю надо пройти второй этап, заключающийся в освоение методики и технологии сопровождения учебного процесса студента в сетевой системе обучения.

Третий – практический тренинг сопровождения учебного курса.

Допустим, что какой-то вуз обращается к сетевому координатору (ГОУ ДПО ГИНФО), или в один из десяти университетов-разработчиков УМО, что планирует направить студенческую группу из 10 человек на обучение по какой-то дисциплине. В своем обращении вуз просит разрешить своим преподавателям быть в роли «преподаватель сопровождения обучения», а также просит провести повышение квалификации этих преподавателей с целью правильного использования сетевой системы. Повышение квалификации для этих преподавателей начинается с регистрации на сайте www.nano-obr.ru и заполнении анкеты, предложенной при регистрации. Необходимо ознакомиться с ролями в сетевой системе «куратора», «студента», «преподавателя сопровождения обучения» и изучить соответствующие рекомендации. Это позволит понять, как можно использовать сетевую систему для дополнительного обучения на ней студентов своего вуза и следовать разработанным методическим указаниям по использованию УМО в собственном образовательном процессе [рис1].

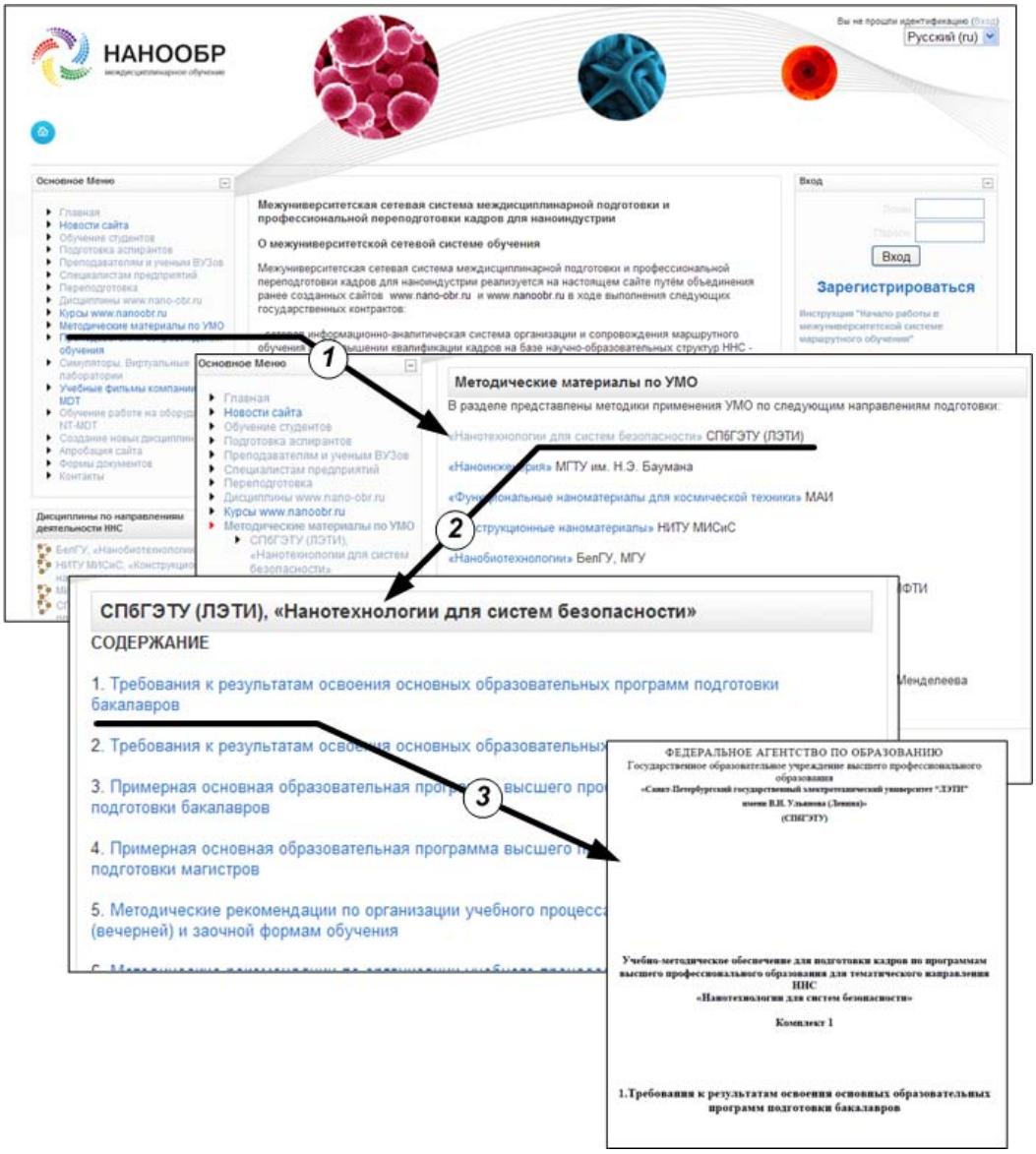


Рис. 1 Изучение методических материалов по УМО

С целью практического усвоения материала дисциплины из состава УМО, по которой преподаватели из направляющего вуза планируют обучение своих студентов, следует пройти по этой дисциплине дистанционное обучение. Для этого необходимо зайти на сайт www.nano-obr.ru и использовать при авторизации пароль и логин. Зайти и пройти обучение в дистанционной форме по выбранной дисциплине. Практические лабораторные работы по этой дисциплине будут выполнены в ходе повышения квалификации преподавателей в университете-разработчике УМО с выдачей соответствующего документа.

Литература

1. Алексеев К.П., Борман В.Д., Нижник В.А., Тронин В.Н., Шляпин А.Д.// Сетевая информационно–аналитическая система организации и сопровождения маршрутного обучения при повышении квалификации кадров на базе научно–образовательных структур ННС. Сборник тезисов первой международной конференции «Образование для сферы нанотехнологий: современные подходы и пер-

спективы», 18–20 мая 2010 года, г.Москва, площадь ак. Курчатова, д.1, РНЦ «Курчатовский институт».

2. Алексеев К.П., Анашина О.Д., Малахов А.А., Савченко А.Г., Шляпин А.Д., Шиков Ю.А., Юрасов А.Б. // Развитие межуниверситетской кооперации при реализации междисциплинарной подготовки и профессиональной переподготовки кадров для наноиндустрии. Вторая международная конференция «Образование для сферы нанотехнологий: современные подходы и перспективы», 25–27 мая 2011 года, Московская область, г. Долгопрудный, Московский Физико-Технический Институт (МФТИ).

3. Алексеев К.П., Малахов А.А., Борман В.Д., Тронин В.Н., Шляпин А.Д., Шиков Ю.А., Юрасов А.Б. // Развитие межуниверситетской кооперации при реализации междисциплинарной подготовки и профессиональной переподготовки кадров для наноиндустрии. Журнал «Российские нанотехнологии», июль-август 2011, том 6, № 7–8, стр.6.

4. Алексеев К.П., Борман В.Д., Лучинин В.В., Малахов А.А., Тронин В.Н., Шляпин А.Д., Шиков Ю.А., Юрасов А.Б. // Современное учебно-методическое обеспечение – основа подготовки кадров отечественной наноиндустрии. Журнал «Российские нанотехнологии», ноябрь-декабрь 2011, том 6, № 11–12, стр.12

Секция 4

НАНОНАУКА И НАНОТЕХНОЛОГИЯ: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ

МАГНИТНЫЙ ЭФФЕКТ БЛИЗОСТИ В НАНОСТРУКТУРАХ ФЕРРОМАГНИТНЫЙ ДИЭЛЕКТРИК-СВЕРХПРОВОДНИК

Е.Л. Парфёнова [1], М.Г. Хусаинов [2], Л.А. Терентьева[1],
[1]ГОУ ВПО «Казанский государственный технический университет им. А.Н.Туполева» - филиал «Восток», г. Чистополь,
[2]ГОУ ВПО «Казанский государственный технический университет им. А.Н.Туполева», г. Казань

Аннотация. Кристаллические структуры FI/S, полученные чередованием слоёв ферромагнитного изолятора (FI) и сверхпроводника (S), представляют собой класс слоистых материалов с уникальными сверхпроводящими и магнитными свойствами, которые зависят как от свойств материалов, составляющих наноструктуры, так и от толщин слоёв [1]. В рамках обменной модели эффекта близости для контактов FI/S показано, что конкуренция между прямым ферромагнитным обменом и косвенным антиферромагнитным обменом через электроны проводимости приводит к поверхностной модуляции спинового упорядочения на FI/S-границе. Глубина δ проникновения поверхностных искажений магнитного порядка в толщу ферромагнитного изолятора, граничащего со сверхпроводником, обратно пропорциональна волновому вектору $q_\perp$ модуляции спинового упорядочения: $\delta = \frac{1}{\sqrt{6}\, q_\perp}$. Возмущение магнитного порядка, возникающее на FI/S-границе, экспоненциально спадает в глубь ферромагнетика. Чем более длинноволновой является модуляция спинового упорядочения, задаваемая волновым вектором $q_\perp$ на поверхности слоя FI, граничащей со сверхпроводником, тем глубже проникает это поверхностное искажение. Наоборот, чем мелкомасштабнее наведенная сверхпроводящим слоем модуляция спинового порядка на поверхности полупространства FI, тем меньше глубина проникновения поверхностного криптоферромагнетизма в толщу ферромагнитного изолятора.

Annotation. The competition between direct ferromagnetic exchange and anti ferromagnetic indirect exchange results in the surface modulation of spin ordering at the FI/S boundary. The magnitude δ penetration of surface distortion of magnetic order into the depth of ferromagnetic insulator neighbouring with superconductor is inversely prorortional to wave vector $q_\perp$ modulation of spin ordering. Indignation of magnetic order induced at the FI/S boundary exponentially falls into the depth of ferromagnet.

Ключевые слова: ферромагнетизм, сверхпроводимость, магнитный эффект близости.

Современные технологии изготовления слоистых структур FI/S, такие как молекулярно-лучевая эпитаксия, позволяют наносить слои атомной толщины и тем самым управлять их свойствами. Экспериментальные исследования таких наноструктур обнаруживают ряд интересных и необычных свойств. Интересная возможность сосуществования ферромагнетизма и необычной сверхпроводимости обнаружена в двуслойных контактах и сверхрешётках LaCaMnO/YBaCuO[2]. В этом эксперименте наблюдалось дальнодействующее влияние ферромагнитного манганита LaCaMnO на критическую температуру высокотемпературного сверхпроводника YBaCuO с короткой длиной когерентности. [1]. Происхождение несоразмерной фазы в FI/S системах, вероятно, лежит в конкуренции между коротко-

действующим прямым ферромагнитным обменом локализованных спинов на FI/S границах и дальнодействующим антиферромагнитным РККИ обменом между этими спинами через куперовские пары. В этой статье на основе обменной модели эффекта близости для двухслойных структур FI/S рассчитана глубина проникновения поверхностных искажений магнитного порядка в толщу ферромагнетика, а также проанализировано ее поведение при T=0 К.

Распространим модель обменных взаимодействий, предложенную в работах [1,3,4,5], на случай плоского контакта, образованного массивной пластиной ферромагнитного диэлектрика (FI), занимающей область $d_z \le z \le 0$, со сверхпроводящей тонкой пленкой (S), занимающей область $0 \le z \le d_S$.

Средняя энергия прямого обмена локализованных спинов упорядоченных в простую кубическую решетку в FI-области, может быть представлена в виде:

$$\langle H_{FI} \rangle = -J \sum_{\mathbf{r},\mathbf{a}} \langle \mathbf{S}_r \rangle \langle \mathbf{S}_{r+a} \rangle = -\frac{J}{2} \sum_{\mathbf{r},\mathbf{a}} (\langle S_r^+ \rangle \langle S_{r+a}^- \rangle + \langle S_r^- \rangle \langle S_{r+a}^+ \rangle) =$$

$$= -\frac{J}{2} \langle S \rangle^2 \exp(-q_z a) \sum_n \exp(-2aq_z n) \sum_{\boldsymbol{\rho},\mathbf{a}} \left(\exp(-i\mathbf{q}_\perp \mathbf{a}) + \exp(i\mathbf{q}_\perp \mathbf{a}) \right),$$

где $n = 1,2,3\ldots d_f / a$ пробегает по магнитным слоям вдоль оси z и a – двумерный период квадратной решетки в плоскости FI/S-границы, $\langle S \rangle$ – термодинамическое среднее спина, $\mathbf{q}_\perp, q_z$ – компоненты волнового вектора. После суммирования по квадратной решетке с периодом **a** в плоскости FI/S-границы, а также по атомным слоям вдоль оси z получим:

$$\langle H_{FI} \rangle = -4J \langle S \rangle^2 \frac{1}{a^2} \frac{\sinh q_z d_f}{\sinh q_z a} \cos \frac{q_\perp a}{\sqrt{2}} \exp(-q_z d_f). \qquad (1)$$

Для определенности, мы здесь считали, что $q_x = q_y = q_\perp / \sqrt{2}$. Компоненты волнового вектора $\mathbf{q} = (\mathbf{q}_\perp, q_z)$ взаимозависимые величины, т.е. случай $q_\perp = q_z = 0$ соответствует чисто ферромагнитному порядку без искажений, который проникает на всю толщу FI-слоя. Если $q_\perp \neq 0$, то имеется поверхностная модуляция спинового порядка, которая проникает вглубь, на расстояние порядка $1/q_z \square 1/q_\perp$. При условии равенства $q_\perp = q_z = 0$ средняя энергии прямого обмена принимает вид:

$$\langle H_{FI}^0 \rangle = -4J \langle S \rangle^2 \frac{d_f}{a^3} \qquad (2)$$

Таким образом, функционал поверхностной плотности свободной энергии принимает вид:

$$f = f_{FI}^0 + f_N^0 + 4J \langle S \rangle^2 \frac{1}{a^2} \left\{ 1 - \frac{a}{d_f} \frac{\sinh q_z d_f}{\sinh q_z a} \cos \frac{q_\perp a}{\sqrt{2}} \exp(-q_z d_f) \right\} -$$

(3)

$$-\frac{J_{sd}^2 S^2}{8a} d\chi_s\left(q_\perp,0,0\right)-\frac{d_s N(0)}{2\Delta^3}\Delta^2\left(z\right)\ln\frac{e\ \ {}^2_0}{{}^2\left(z\right)}.$$

Здесь f_{FI}^0 и f_N^0 – плотности свободной энергии FI-слоя и S-пленки в нормальной фазе. Третье слагаемое будет описывать проигрыш в энергии прямого обмена за счет длинноволновой модуляции ферромагнитного упорядочения локализованных спинов. Следующее слагаемое будет играть двоякую роль. С одной стороны оно будет описывать дальнодействующие антиферромагнитные корреляции приграничных (z=z'=0) локализованных спинов (ЛС) через куперовские пары сверхпроводника, а с другой – учитывать подавление параметра порядка Δ за счет парамагнитного эффекта этих спинов. И последнее слагаемое в (3) будет ответственно за выигрыш в энергии конденсации, связанный с переходом S-пленки в сверхпроводящее состояние.

Ограничимся вначале областью низких температур T~0 К. В этом случае термодинамическое среднее спина совпадает с его максимальным значением, т.е. ⟨S⟩=S. Далее, считая, что $q_\perp a, q_z a << 1$, а $q_z d_f >> 1$ воспользуемся разложением соответствующих трансцендентных функций в третьем слагаемом (3). Для простоты будем считать, что толщина S-пленки мала по сравнению с длиной когерентности, т.е. $d_s << \xi$. В этом случае подавление параметра порядкаΔ обменным полем ЛС, граничащих со сверхпроводником, будет происходить однородно по всей толщине S-слоя и Δ от z в (3) зависеть не будет. Выражение для плотности свободной энергии примет вид:

$$f = f_{FI}^0 + f_N^0 + \left\{4\frac{JS^2}{a^2}\left[1-\frac{1}{d_f\, 2q_z}\left(1-\frac{2\left(q_z a\right)^2+3\left(q_\perp a\right)^2}{12}\right)\right]\right\}-$$

(4)

$$-\frac{J_{sd}^2 S^2}{8a}\delta\chi_s\left(q_\perp,0,0\right)-\frac{d_s N(0)}{2\Delta^3}\Delta^2\ln\frac{e\ \ {}^2_0}{{}^2}.$$

Минимизируя (4) можно легко убедиться, что q_z и $q_\perp$ пропорциональны друг другу, т.е.

$$q_z = \sqrt{\frac{3}{2}}q_\perp. \qquad (5)$$

Теперь мы можем определить глубину поверхностных искажений магнитного порядка в толщу ферромагнитного изолятора. Вспоминая определение пространственного поведения магнитного параметра порядка для упорядочения типа «легкая плоскость» получим при T=0 К $\left\langle S_{\mathbf{r}}^{\pm}\right\rangle = S\exp\left(\pm i\mathbf{q}\boldsymbol{\rho}_\perp\right)\exp\left(-q_z z\right);\qquad \left\langle S_r^z\right\rangle = 0$. Тогда глубина проникновения дается следующим простым уравнением:

$$\delta = \frac{1}{2q_z} = \frac{1}{\sqrt{6}\, q_\perp}. \qquad (6)$$

Полученный результат является физически прозрачным. Возмущение магнитного порядка, возникающее на FI/S-границе, экспоненциально спадает вглубь ферромагнетика. Чем более длинноволновой является модуляция спинового упо-

рядочения, задаваемая волновым вектором $q_\perp$ на поверхности слоя FI, граничащей со сверхпроводником, тем глубже проникает это поверхностное искажение.

Исследуем поведение глубины поверхностных искажений в FI/S-контактах при T=0 K в рамках модели обменных взаимодействий [6,7].

Учитывая связь q_z с $q_\perp$ (5) и с δ (6) выпишем соответствующее приращение к свободной энергии в виде:

$$\delta f = 2JS^2\frac{\delta}{a}q_\perp^2 + \frac{J_{sd}^2 S^2}{4ad_s}N(0)\left(1+\frac{\pi d_s^2}{6\xi^2}-\frac{\pi}{4}q_\perp^2\xi^2+\frac{2}{3}q_\perp^4\xi^4\right)-\frac{d_s N(0)}{2a^3}\Delta^2\ln\frac{e\Delta_0^2}{\Delta^2} \quad (7)$$

Минимизируя функционал (7) по параметру $q_\perp$ и Δ с учетом с оотношения $\xi^2=\frac{D}{2\Delta}$, получаем связанную систему уравнений для нахождения равновесных значений $q_\perp$ и Δ:

$$q_\perp\left[q_\perp^2\xi^2-\frac{3\pi}{16}\left(1-\frac{1}{B}\right)\right]=0,\ \Delta^2\ln\frac{\Delta_0}{\Delta}=\frac{h^2}{2}\left(\frac{\pi d_s^2}{6\xi^2}+\frac{\pi}{4}q_\perp^2\xi^2-\frac{4}{3}q_\perp^4\xi^4\right), \quad (8)$$

где мы ввели следующие обозначения

$$B=\frac{h^2N(0)\pi\xi^2 d_s}{8\delta S^2 a^2},\quad h=\frac{J_{sd}S\,a}{2d_s}.$$

Параметр B имеет смысл отношения абсолютных величин антиферромагнитного и ферромагнитного молекулярных полей, величина h есть среднее обменное поле, действующее на электроны проводимости со стороны локализованных спинов FI/S-границы.

Таким образом, мы получили систему связанных между собой уравнений (8) на оптимальные значения параметра порядка Δ и во лнового вектора модуляции магнитного порядка $q_\perp$. Первое из уравнений (8) имеет по два решения $q_\perp$=0 и $q_\perp\neq0$, а также Δ=0 и Δ≠0. Выражение (6) для δ может быть преобразовано с учетом оптимизированных значений $q_\perp$.

Минимизация функционала (7) по параметрам $q_\perp$ и Δ приводит к наличию трех фаз:

1) ферромагнитной нормальной фазы FN с $B = q_\perp = \Delta = 0$;

2) ферромагнитной сверхпроводящей фазы FS с $\Delta = \Delta_{FS}$, $q_\perp = 0$, $B < 1$;

3) криптоферромагнитной сверхпроводящей фазы CFS с $\Delta = \Delta_{CFS}$, $q_\perp \neq 0$ и $B > 1$.

В случае, когда $B < 1$, ферромагнитное упорядочение устойчиво по отношению к длинноволновой модуляции, тенденция к которой возникает благодаря РККИ-обмену, поэтому δ стремится к нулю.

При $B > 1$ ферромагнитное упорядочение неустойчиво по отношению к длинноволновой модуляции, и минимуму свободной энергии (7) отвечает уже криптоферромагнитная сверхпроводящая фаза CFS, параметры которой:

$$q_\perp=\frac{1}{\xi}\sqrt{\frac{3\pi}{16}\left(1-\frac{1}{B}\right)},\quad \delta=\frac{\xi}{\sqrt{6}}\sqrt{\frac{16B}{3\pi(B-1)}}, \quad (9)$$

$$\Delta^2\ln\frac{\Delta_0}{\Delta}=\frac{h^2}{2}\left(\frac{\pi d_s^2}{6\xi^2}+\frac{\pi}{4}q_\perp^2\xi^2-\frac{4}{3}q_\perp^4\xi^4\right).$$

Откуда видно, что поверхностные искажения магнитного порядка носят длинноволновый характер, так как $q_\perp\xi << 1$, и распространяются вплоть до глубин $\delta >> \xi$. Эта ситуация реализуется, когда проигрыш в энергии прямого обмена оказывается меньше, чем выигрыш в энергии, связанный с переходом S-слоя в сверхпроводящее состояние и уменьшением парамагнитного эффекта обменного поля.

При переходе FI/S-контакта в ферромагнитное нормальное состояние FN с $B = q_\perp = \Delta = 0$ и свободной энергией $f_{FN} = f_{FI}^0 + f_N^0$ глубина поверхностных искажений δ будет стремиться к бесконечности.

Физически интересным является также случай тонких FI/S-контактов, где $d_f << \delta$ и $d_s << \xi_0$. В этом случае поверхностные искажения магнитного упорядочения будут однородно передаваться на всю толщу FI-пленки. Подавление сверхпроводящего параметра порядка Δ также будет однородно по толщине S-слоя.

При наложении и увеличении магнитного поля H (орбитальный эффект) разрушение куперовских пар будет постепенно уменьшать баланс молекулярных полей B и волновой вектор $q_\perp$, сглаживая осцилляции спиновой структуры в ферромагнетике. Кроме того, действие магнитного поля на подсистему локализованных спинов FI–пленки приведет к появлению направления преимущественной ориентации и трансформирует CFS–фазу в полосовую доменную, аналогичную той, что предлагалась в [8].

Литература

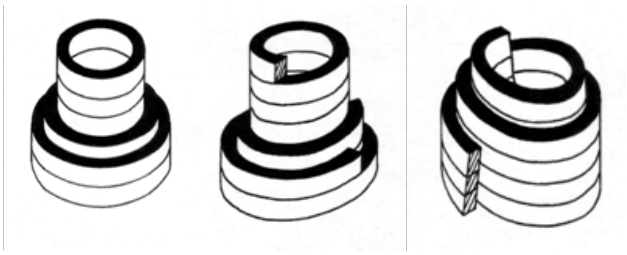
1. Изюмов, Ю.А. Конкуренция сверхпроводимости и магнетизма в гетероструктурах ферромагнетик/сверхпроводник / Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Прошин, М.Г. Хусаинов // УФН. – 2002. – Т. 172, №.2. – С. 113 – 154.
2. Sefrioui, Z. Ferromagnetic-superconducting proximity effect in $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3/YBa_2Cu_3O_7$ - superlattices / Z. Sefrioui, D. Arias, V. Pena, J.E. Villegas, M. Varela, P. Prieto, C. Leon, J.L. Martinez, J. Santamaria // Phys. Rev. B. – 2003. – Vol. 67. – 214511.
3. Хусаинов, М.Г. Косвенный обмен РККИ и магнитные состояния сверхрешеток ферромагнетик – сверхпроводник / М.Г.Хусаинов // ЖЭТФ. – 1996. – Т.109, Вып.2. – С.524 – 545.
4. Хусаинов, М.Г. Мультикритические точки на фазовых диаграммах слоистых структур ферромагнетик-сверхпроводник / М.Г.Хусаинов // ЖЭТФ. – 1979. – Т.76, Вып.2. – С.578 – 587.
5. Хусаинов, М.Г. Косвенный обмен РККИ и магнитные состояния слоистых структур ферромагнетик – сверхпроводник / М.Г.Хусаинов // Письма в ЖЭТФ. – 1995. – Т.61 – С.947 – 951.
6. Parfenova, E.L. Exchange model of proximity effect for the F/S nanostructires / E.L. Parfenova, D.S. Sattarov, Y.N. Proshin, M.G. Khusainov // Low Temperature Physics:Official Conference Book 24th International Conference on Low Temperature Physics. – Orlando, Florida, USA, 2005. – P. 17.
7. Парфенова, Е.Л. Обменная модель эффекта близости в F/S/F-структурах / Е.Л. Парфенова, Д.С. Саттаров, Ю.Н. Прошин, М.Г. Хусаинов // Туполевские чтения: Программа и тезисы докладов международной молодежной научной конференции, посвященной 1000-летию Казани. – Казань, 2005. – Т4. – С. 139 – 140.
8. Jagannathan, A. Magnetic exchange in disordered metals / A. Jagannathan, E. Abrahams, M.J. Sterhen // Phys. Lett. B – 1988. – V.37, №1. – P.436–441.

СТРУКТУРА НАНОТРУБОК ПРОИЗВОЛЬНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

И.К. Насыров, Д.М. Пашин, З.Я. Халитов, Д.Н. Валеева,
ГОУ ВПО «Казанский государственный технический университет им. А.Н.Туполева»

Описание структуры хиральных углеродных нанотрубок, используемое в научных публикациях, сформулировано в терминах винтовых атомных цепей [1, 2]. Однако очевидно, что такой подход применим не ко всем разновидностям нанотрубок. Более того, отсутствуют универсальное описание спиральных структур произвольного химического состава. Настоящее сообщение имеет своей целью описание структур трех геометрических типов слоистых нанотрубок: круговой, хиральной и рулонной (рис. 1) на основе ячейки Бравэ произвольного химического состава.

Введем в плоском кристаллическом слое толщиной в одну элементарную ячейку (d) прямоугольную решетку Бравэ. Выберем, как это принято в слоистых кристаллах, базисные векторы $\vec{a}$ и $\vec{b}$ в плоскости слоя и обозначим ε_c угол между вектором $\vec{a}$ и осью нанотрубки O (хиральный угол). Положение атома слоя охарактеризуем вектором $\vec{r}_{n\nu j} = \vec{r}_{n\nu} + \vec{r}_j$, где $\vec{r}_{n\nu} = n\vec{a} + \nu\vec{b}$ - вектор плоской решетки, n и ν – целые числа. Вектор $\vec{r}_j$, определяющий положение атома в элементарной ячейке, имеет компоненты x_j, y_j и z_j вдоль направлений нормали к слою и вдоль векторов $\vec{b}$ и $\vec{a}$, соответственно.



а *б* *в*

Рис. 1. Геометрические типы нанотрубок: *а* - круговая, *б* - хиральная, *в* – спиральная.

Введем в плоскости слоя две двумерные прямоугольные системы координат $\{y', z'\}$ и $\{y, z\}$, имеющие общее начало и повернутые относительно друг друга на угол ε_c, при этом ось z параллельна оси нанотрубки O, а ось y' - вектору $\vec{b}$. Тогда, в системе $\{y', z'\}$ атомы будут иметь координаты: $y'_{\nu j} = b\nu + y_j$, $z'_{nj} = an + z_j$. Преобразование координат от системы $\{y', z'\}$ к системе $\{y, z\}$ дает:

$$\begin{cases} y_{n\nu j} = (b\nu + y_j)\cos\varepsilon_c - (an + z_j)\sin\varepsilon_c \\ z_{n\nu j} = (b\nu + y_j)\sin\varepsilon_c + (an + z_j)\cos\varepsilon_c \end{cases}. \qquad (1)$$

Искомые цилиндрические координаты атома в системе $\{\rho, \varphi, z\}$ для структур, показанных на рис. 1, получаются приравниванием величины $y_{n\nu j}$ длине дуги соответствующей кривой в поперечном сечении нанотрубки.

Хиральная и круговая нанотрубки.

В случае однослойной хиральной нанотрубки приравнивание координаты $y_{n\nu j}$ длине дуги окружности в поперечном сечении дает:

$$y_{n\nu j} = \rho\varphi \quad \Rightarrow \quad \varphi_{n\nu j} = \frac{1}{\rho}\left[(b\nu + y_j)\cos\varepsilon_c - (an + z_j)\sin\varepsilon_c\right]. \qquad (2)$$

Соотношения (1) и (2) определяют z- и φ-координаты атомов, соответственно, на цилиндрической поверхности радиусом ρ. При этом ρ-координата атома определяется условием $\rho_j = \rho + x_j$.

Для образования правильной хиральной однослойной решетки необходимо, чтобы «конец» слоя правильно совмещался со своим «началом», то есть на витке узловой линии (вдоль вектора $\vec{b}$ плоского слоя) должно быть целое число p параметров b, а шаг этой линии (вдоль вектора $\vec{a}$ плоского слоя) должен быть равен целому числу s параметров a. Это означает, что (номера элементарных ячеек начинаются с нуля):

$$\begin{cases} \varphi_{n,p,j} - 2\pi = \varphi_{n+s,0,j} \\ z_{n,p,j} = z_{n+s,0,j} \end{cases}. \qquad (3)$$

Подстановка (1) и (2) в (3) дает:

$$\mathrm{tg}\varepsilon_c = \frac{as}{bp}, \qquad \rho = \frac{1}{2\pi}\sqrt{(as)^2 + (bp)^2}. \qquad (4)$$

Таким образом, добавление к параметрам плоского слоя двух целых чисел p и s полностью определяет структуру однослойной хиральной нанотрубки. По аналогии с углеродными нанотрубками назовем эти числа индексами хиральности однослойной нанотрубки (p, s).

Учитывая, что

$$\sin\varepsilon_c = \frac{as}{\sqrt{(as)^2 + (bp)^2}}, \qquad \cos\varepsilon_c = \frac{bp}{\sqrt{(as)^2 + (bp)^2}},$$

координаты атомов однослойной хиральной нанотрубки можно записать в виде

$$\begin{cases} \rho_j = \dfrac{1}{2\pi}\sqrt{(as)^2 + (bp)^2} + x_j \\ \varphi_{n\nu j} = 2\pi\dfrac{bp(b\nu + y_j) - as(an + z_j)}{(as)^2 + (bp)^2} \\ z_{n\nu j} = \dfrac{as(b\nu + y_j) + bp(an + z_j)}{\sqrt{(as)^2 + (bp)^2}} \end{cases}. \qquad (5)$$

Известно [3], что многослойная плотноупакованная хиральная нанотрубка (рис. 2), радиусы слоев которой образуют арифметическую прогрессию:

$$\rho_m = \rho_0 + md, \qquad m = 0;1;2;\ldots, \qquad (6)$$

невозможна, так как уравнение

$$\frac{1}{2\pi}\sqrt{(as_m)^2 + (bp_m)^2} = \rho_0 + md$$

не может иметь целочисленные решения относительно всех переменных p_m и s_m – индексов хиральности m-го слоя. Пусть условие (6) при целых p_m и s_m будет выполняться не совсем точно. Допустим, что слои наследуют ориентацию друг за другом, то есть имеют одинаковые либо весьма близкие углы хиральности. В этом случае индексы хиральности внутреннего слоя (p_0, s_0) можно рассматривать как индексы хиральности всей многослойной нанотрубки, определяющие ее начальный радиус ρ_0 и хиральный угол ε_{c0}. Тогда индексы хиральности m-го слоя можно определить из ε_{c0} и радиуса предыдущего слоя ρ_{m-1} как ближайшие целые значения величин

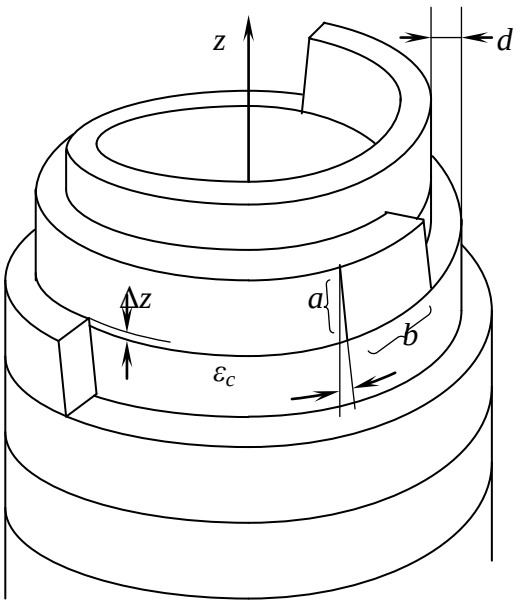


Рис. 2. Параметры хиральной нанотрубки.

$$p_m = \frac{2\pi(\rho_{m-1}+d)}{b}\cos\varepsilon_{c0} \quad \text{и} \quad s_m = \frac{2\pi(\rho_{m-1}+d)}{a}\sin\varepsilon_{c0}, \qquad (7)$$

а также вычислить угол хиральности слоя и его радиус - из соотношения (4):

$$\mathrm{tg}\varepsilon_{cm} = \frac{as_m}{bp_m}, \qquad \rho_m = \frac{1}{2\pi}\sqrt{(as_m)^2+(bp_m)^2}\,. \qquad (8)$$

Тогда из (5) можно записать координаты атомов многослойной хиральной нанотрубки:

$$\begin{cases} \rho_{mj} = \dfrac{1}{2\pi}\sqrt{(as_m)^2+(bp_m)^2} + x_j \\ \varphi_{mn\nu j} = 2\pi\dfrac{bp_m(b\nu+y_j)-as_m(an+z_j)}{(as_m)^2+(bp_m)^2} + \varepsilon_m, \\ z_{mn\nu j} = \dfrac{as_m(b\nu+y_j)+bp_m(an+z_j)}{\sqrt{(as_m)^2+(bp_m)^2}} + \Delta z_m \end{cases} \qquad (9)$$

где ε_m и Δz_m – угловая и продольная начальные координаты m-го слоя, соответственно.

Круговые нанотрубки определяются на основе хиральных при $\varepsilon_{c0} = 0$. Тогда из (7) следует: $s_m = 0$, а из (8): $p_m = 2\pi\rho_m/b$. Подстановка в (9) дает:

$$\begin{cases} \rho_{mj} = \rho_0 + md + x_j \\ \varphi_{m\nu j} = \dfrac{b}{\rho_m}\nu + \dfrac{y_j}{\rho_m} + \varepsilon_m \\ z_{mn\nu j} = an + z_j + \Delta z_m \end{cases}$$

- координаты атомов многослойной круговой нанотрубки, отличающиеся от полученных Уиттакером [4] лишь выбором системы координат.

Спиральная нанотрубка в модели жесткого слоя.

Плоская архимедова спираль с шагом d имеет вид $\rho = \tau\Phi$, где $\tau = \dfrac{d}{2\pi}$, а ρ и Φ - полярные координаты. Из этого следует, что спиральные структуры являются плотноупакованными по определению. Длина спирали как функция полярного угла:

$$\xi = \tau\int_0^{\Phi}\sqrt{1+\Phi^2}\,d\Phi = \frac{\tau}{2}\left[\Phi\sqrt{1+\Phi^2} + \ln\left(\Phi + \sqrt{1+\Phi^2}\right)\right].$$

В случае реальных нанотрубок (рис. 3) Φ - достаточно большая величина, поэтому можно пренебречь единицей под радикалом и логарифмическим слагаемым, которое составляет доли процента от первого. Тогда:

$$\xi \approx \frac{\tau\Phi^2}{2}. \qquad (10)$$

В системе $\{y', z'\}$ координаты атомов: $y'_{\nu j} = (\nu_0 + \nu)b + \Delta b + y_j$, $z'_{nj} = an + z_j$ - в плоскости слоя и x_j – вдоль нормали к нему, где целое число ν_0 вместе с параметром $0 \le \Delta b < b$ определяет начальный радиус нанотрубки (Δb - сдвиг, определяющий азимутальную политипную модификацию рулонной нанотрубки).

Преобразуя координаты от системы $\{y', z'\}$ к системе $\{y, z\}$ и приравнивая $y_{n\nu j}$ величине ξ из (10), получаем:

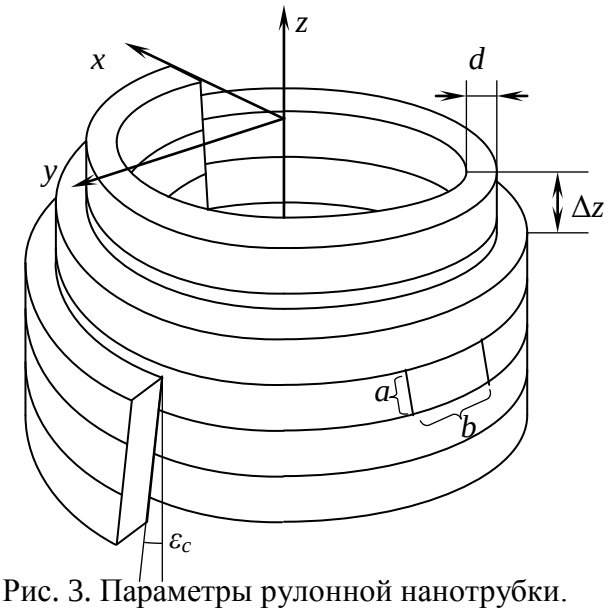


Рис. 3. Параметры рулонной нанотрубки.

$$\begin{cases} \rho_{n\nu j} = \sqrt{2\tau\left\{\left[(\nu_0 + \nu)b + \Delta b + y_j\right]\cos\varepsilon_c - (an + z_j)\sin\varepsilon_c\right\}} + x_j \\ \Phi_{n\nu j} = \sqrt{\dfrac{2}{\tau}\left\{\left[(\nu_0 + \nu)b + \Delta b + y_j\right]\cos\varepsilon_c - (an + z_j)\sin\varepsilon_c\right\}} \\ z_{n\nu j} = \left[(\nu_0 + \nu)b + \Delta b + y_j\right]\sin\varepsilon_c + (an + z_j)\cos\varepsilon_c \end{cases}$$

- цилиндрические координаты атомов рулонной нанотрубки или, перемещая начало отсчета угла в начальную точку нанотрубки,

$$\begin{cases} \rho_{n\nu j} = \sqrt{\rho_0^2 + 2\tau\left[\left(\nu b + y_j\right)\cos\varepsilon_c - \left(an + z_j\right)\sin\varepsilon_c\right]} + x_j \\ \varphi_{n\nu j} = \dfrac{1}{\tau}\left\{\sqrt{\rho_0^2 + 2\tau\left[\left(\nu b + y_j\right)\cos\varepsilon_c - \left(an + z_j\right)\sin\varepsilon_c\right]} - \rho_0\right\} \\ z_{n\nu j} = \left(\nu b + y_j\right)\sin\varepsilon_c + \left(an + z_j\right)\cos\varepsilon_c \end{cases}$$

где $\varphi_{n\nu j} = \Phi_{n\nu j} - \Phi_0$. В случае малого хирального угла можно [5, 6] разделить рулонную нанотрубку на спиральные витки (слои).

Литература

1. Lambin Ph., Lucas A.A. Quantitative theory of diffraction by carbon nanotubes. Phys. Rev. B, 1997, v. 56, №7, p. 3571-3574.
2. Qin L.C. Determination of the chiral indices (*n*,*m*) of carbon nanotubes by electron diffraction. Phys. Chem. Chem. Phys., 2007, 9, p. 31-48.
3. Whittaker E. J. W. Classification of cylindrical lattices. Acta Cryst. 1955, № 8, p. 571-574.
4. Whittaker E. J. W. The diffraction of X-rays by a cylindrical lattice. I. Acta Cryst. 1954, №7, p. 827-832.
5. Галимов Э.Р., Халитов З.Я. Моделирование дифракции на нанотрубках. Казань, изд-во КГТУ им. А.Н. Туполева, 2007, 145 с.
6. I.K. Nasyrov, D.M. Pashin, Z.Ya. Khalitov, D.N. Valeeva. Structure of chiral and spiral nanotubes of arbitrary composition. Scientific Israel - Technological Advantages, vol. 12, 3, 2010, p. 63-73.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НА НАНО - УРОВНЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ДЛЯ РЕШЕНИЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОБЛЕМ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

А.Н. Глебов, Э.В. Гоголь, З.А. Валеева, Е.П. Сидорова,
ГОУ ВПО «Казанский государственный технический университет им. А.Н.Туполева»

Аннотация. Целью данного сообщения является комплексное исследование формирования и свойств высокотоксичных и радиоактивных частиц нанометрового размера, обеспечивающие предотвращение/минимизацию пагубных последствий ядерных и химических катастроф, эпидемий, других загрязнений, влияющих на здоровье населения Российской Федерации, а также разработка и применение магнитных наножидкостей в энергосберегающих технологиях.

Ключевые слова: наночастицы, магнитные наножидкости, экологическая безопасность.

Комплексные фундаментальные и прикладные физико-химические исследования ультрадисперсных частиц и сорбированных на них радионуклидов, включающее теорию, эксперимент и математическое моделирование с привлечением инструментов аэрозольной спектрометрии, спектроскопии, радиохимических методов, аналитической химии, электронной микроскопии, аппарата квантовой и физической химии, математического моделирования физико-химической миграции образующихся при сгорании ультрадисперсных частиц и сорбированных на них радионуклидов, распределенные вычисления параметров исследуемых процессов. Особенностью данного исследования является то, что на всех этапах, от теории и моделирования до экспериментов и тестов прототипов, будет применен новый микрофизический подход к изучению формирования наночастиц в газовой фазе, основанный на учете влияния квантовой природы межмолекулярных взаимодействий на начальных стадиях формирования новых частиц и их вклада в термодимамику и кинетику их образования, уже позволил решить целый ряд фундаментальных проблем, связанных с их формированием и свойствами. Впервые было показано, что именно квантовые свойства нуклеирующих систем являются своего рода мостом между химическим составом атмосферных систем и их свойствами на макро - и планетарном уровне. Границей между квантовыми и макрофизическими свойствами являются размеры частиц 10-20 нм.

Помимо новой фундаментальной физической химии переходов типа газ-молекулярный кластер – наночастица и газ-молекулярный кластер – наночастица – жидкость, данный подход позволяет получать надежную информацию, касающуюся управления поведением многокомпонентных дисперсных систем и контроля их свойств в экспериментах и технологических процессах, а также осуществлять выбор оптимальных параметров данных процессов. Это в полной мере относится к не только химически активным и токсичным смесям, но и к смеси химических загрязнителей и радиоактивных элементов.

Экспериментально исследованы научные основы переноса (миграции) химических полютантов и наиболее опасных радиоактивных нуклидов на аэрозольных частицах, образующихся в процессе пожаров леса и других объектов, загрязненных радиоактивными отходами, а также проведен анализ и определение новых физико-химических параметров определяющих опасность данных частиц и дисперсных систем для здоровья населения и окружающей среды [1,2].

Существенное усовершенствование механизмов уменьшения последствий ядерных и химических аварий, радиоактивных и химических заражений позволит создать новые методы локализации радионуклидов, химически токсичных веществ, вирусов (20-300 нм) и бактерий (500-1500 нм) в атмосферном воздухе. На базе имеющихся, апробированных и активно используемых программных комплексов, будут созданы и имплементированы новые математические модели формирования и переноса нано- и ультрадисперных частиц и их влияния на здоровье населения.

Магнитные жидкости (МЖ) уникальны тем, что высокая текучесть сочетается в них с высокой намагниченностью – в тысячи раз большей, чем у обычных жидкостей, но меньше, чем у классических твердых магнитов. Секрет такой высокой намагниченности заключается в том, что в обычную жидкость, например в жидкий углеводород, внедряется большое количество наночастиц (размер их около 10 нм), которые представляют собой миниатюрные постоянные магниты. Каждая такая частица покрыта тонким слоем защитной оболочки, что предотвращает слипание частиц, а тепловое движение распределяет их по всему объему жидкости. Поэтому в отличие от обычных суспензий частицы в магнитных жидкостях не оседают на дно, и последние могут сохранять свои рабочие характеристики в течение длительного времени [3].

Магнитные жидкости не относятся к материалам массового спроса. Как правило, их производят небольшими партиями и используют в высокотехнологичных устройствах и приборах: система герметизации ввода вращающихся валов, антифрикционных узлах и демпферах, в ультразвуковой дефектоскопии и высококачественных громкоговорителях, магнитных сепараторах редких элементов, датчиках наклона и высокочувствительных измерителях ускорений, микроманометрах и исполнительных механизмах роботов. Кроме того, МЖ могут найти применение в медицине.

Уникальность свойств МЖ и возможность практического использования их в различных отраслях народного хозяйства способствуют развитию фундаментальных исследований по изучению свойств и способов их получения. При этом вопросам технологии синтеза МЖ не уделено достаточного внимания, хотя известно, что свойства МЖ во многом зависят не только от количественного и качественного состава входящих в них компонентов, но и от условий получения.

Поскольку материалы, сочетающие магнитные и жидкостные свойства, имеют широкий спектр применения, то остаются актуальными технологические разработки синтеза новых по составу и свойствам МЖ в энергосберегающих технологиях. Наряду с этим актуальными являются работы по модификации классических методов синтеза этих материалов, целью которых является удешевление получаемой МЖ.

Известные на сегодняшний день МЖ представляют собой весьма однородные коллоидные дисперсии магнитных материалов (ферромагнетиков: магнетита, ферритов) с частицами размером от 5 нм до 100 нм, стабилизированные в полярной (водной или спиртовой) и неполярной (углеводороды и силиконы) средах с помощью поверхностно-активных веществ. Они сохраняют устойчивость в течение 2-5 лет. Перспективным направлением в разработке новых технологий получения МЖ являются технологии получения МЖ на водной основе без добавления дорогостоящих магнитных материалов и стабилизаторов.

Известно, что в водных растворах, содержащих ионы металлов в разных концентрационных условиях с различными лигандами возможно образование двух типов полиядерных комплексных наночастиц: гетероядерных комплексов (ГЯК) – комплексов, содержащих в составе молекул разные ионы металлов, и гетеровалентных комплексов (ГВК) – комплексов, содержащих в составе молекул ионы одного и того же металла в разных степенях окисления. С точки зрения создания МЖ интересны исследования в области ГВК [3-5].

Объяснением явления изменения магнитных свойств растворов может служить теория и практика образования гетеровалентных комплексных наночастиц (ГВК). На сегодняшний день установлено, что устойчивость гетеровалентных комплексов выше, чем соответствующих гомовалентных: эффект стабилизации неустойчивых степеней окисления иона металла в ГВК достигает 50-70 кДж/моль. Существенное влияние на свойства и строение ГВК оказывает взаимодействие металлоцентров, природа мостиковых лигандов, а также степень протонирования (депротонирования) полиядерных комплексов.

Так как специфичность свойств ГВК обусловлено делокализацией и перескоком неспаренного электрона между энергетическим термами электронных конфигураций металлоцентров – переносом электрона между ионами металлов, то взаимодействия металлоцентров по связи металл-металл или через мостиковый лиганд носят магнитный характер, а внутримолекулярные водородные связи являются дополнительными каналами магнитно-обменного, диполь-дипольного взаимодействия.

Актуальность, новизна и значимость поставленной задачи и предлагаемых подходов к ее решению с точки зрения преодоления ресурсных, спросовых, экологических и др. ограничений на рынках соответствующих товаров и услуг, и усиления конкурентных позиций отечественных производителей заключается в перспективе использования гелей, реализующихся в результате образования гетеровалентных комплексов в растворах солей металлов в разных степенях окисления в присутствии низкомолекулярных лигандов для создания магнитных жидкостей.

Литература

1. Щукин Е.Р., Надыкто А.Б. Кинетика свободного диффузионного исарения и роста крупных аэрозольных частиц. Вопр. атом. науки и техн. Сер. Ядер. константы., 1998. Vol:, No: 1.

2. Надыкто А.Б. Полуэмпирическая модель расчета энергий состояний многоэлектронных атомов и ионов. Успехи физических наук, 1993. Том. 163, № 9, с. 37-74.

3. Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятов Ф.В. Магнетохимия и радиоспектроскопия координационных соединений. – Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 1989. – 128с.

4. Глебов А.Н., Дьячкова Т.А., Тарасов О.Ю. Химия гетеровалентных комплексов. – Казань: Изд-во КГУ, 1989. – 109 с.

5. Глебов А.Н., Чеклаукова Е.П., Шавалеева С.М., Алеев И.Н. Магнитные наножидкости в энергосберегающих технологиях. // Журн.: Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева. № 3, 2008 г. С. 62-65.

СВЕРХПРОВОДЯЩАЯ СПИНТРОНИКА НА ОСНОВЕ ЭФФЕКТА БЛИЗОСТИ В НАНОСТРУКТУРАХ ФЕРРОМАГНЕТИК/СВЕРХПРОВОДНИК

М.Г. Хусаинов [1], И.К. Насыров[1],
Д.М. Пашин[1], О.Л. Фиговский [2], Ю.Н. Прошин[3],
[1]ГОУ ВПО «Казанский государственный технический университет им. А.Н.Туполева»,
[2]Международный исследовательский центр нанотехнологий «Polymate» (Израиль),
[3]ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) Федеральный университет»

Благодаря сочетанию несовместимых в однородных материалах свойств, слоистые наноструктуры ферромагнетик/сверхпроводник (F/S) являются наиболее перспективными материалами для применения в новой области электроники – сверхпроводящей спинтронике. Так на базе одной наноячейки F/S/F/S можно реализовать двухканальный сверхпроводящий спиновый вентиль – быстродействующий переключатель (клапан), управляемый импульсом тока или внешним магнитным полем. Время срабатывания такого прибора порядка $10^{-10} – 10^{-11}$ с. Еще большие перспективы сулит использование наноячеек памяти F/S/F/S для двухканальной записи, хранения и считывания информации. Причем два канала – сверхпроводящий и магнитный допускают раздельное управление с помощью слабого внешнего магнитного поля или импульса тока. Преимущества записи информации отдельно на магнитных носителях и на сверхпроводящем токе хорошо известны. Совмещение обоих – и сверхпроводящего, и магнитного каналов записи в одной наноячейке F/S/F/S сулит неоспоримые преимущества и перспективы по сравнению со старой полупроводниковой элементной базой. Кроме того, несомненным бонусом является реализация таких наноприборов на базе высокотемпературных сверхпроводников (HTS), что позволяет использовать дешевый жидкий азот, а не дорогой гелий для охлаждения. На основе теории эффекта близости предложен новый фундаментальный метод зондирования энергетического спектра, обменного поля, межэлектронных взаимодействий и механизмов спаривания квазичастиц в ферромагнетиках и высокотемпературных сверхпроводниках. Суть метода в том, что хорошо изученный БКШ сверхпроводник S в силу эффекта близости может служить *зондом* для извлечения информации о микроскопической природе спектра и взаимодействий квазичастиц в любом новом материале X (X = F, HTS), находящемся в контакте с этим пробным сверхпроводником S. Интерпретация экспериментов по измерению критической температуры, джозефсоновского тока и плотности состояний в наноструктурах X/S (S/X/S, X/S/X) на основе новой теории эффекта близости позволит извлекать нетривиальные данные о тонких деталях электронного спектра, о межэлектронных взаимодействиях, о механизмах спаривания и симметрии параметра порядка в любом исследуемом материале X, находящемся на пике интереса ученых. Это позволит создавать уникальные сверхпроводящие магнитные наноматериалы и спинтронные приборы с заранее задаваемыми и прогнозируемыми свойствами.

Рассмотрим сверхпроводящий спиновый клапан (вентиль), образованный трехслойной системой F/S/F (рис. 1). Результирующая диаграмма состояний такой структуры получена нами и представлена на рис.2. Штриховые линии полностью

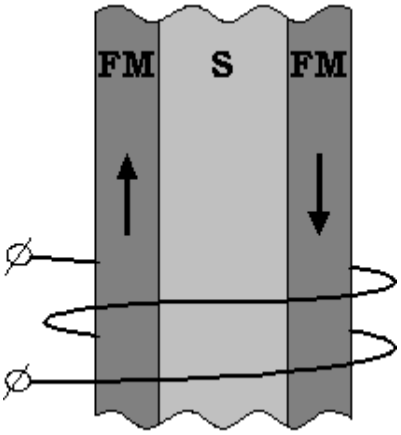


Рис. 1. Схематическое представление сверхпроводящего спинового клапана с двумя каналами, раздельно управляемыми внешним магнитным полем. Здесь через F обозначены слои ферромагнитного металла, а через S обозначена сверхпроводящая прослойка. Стрелки показывают направление магнитных моментов F слоев.

соответствуют кривым из [4], которые не реализуются. Поэтому мы будем работать с нашими 3D кривыми, изображенными сплошными линиями. Как видим, учет состояний 3D ЛОФФ существенно модернизирует эту фазовую диаграмму. Состояния F/S структуры могут управляться с помощью слабого внешнего магнитного поля H, которое незначительно влияет на фазовую диаграмму [1,4]. В этом случае имеются три характеристических значения магнитного поля [1]: коэрцитивное поле H_{coer}, критическое поле H_c и поле пиннинга H_p. Величина критического поля H_c определяется разницей между критической и рабочей температурами (T_c - T), которая может быть пренебрежимо мала.

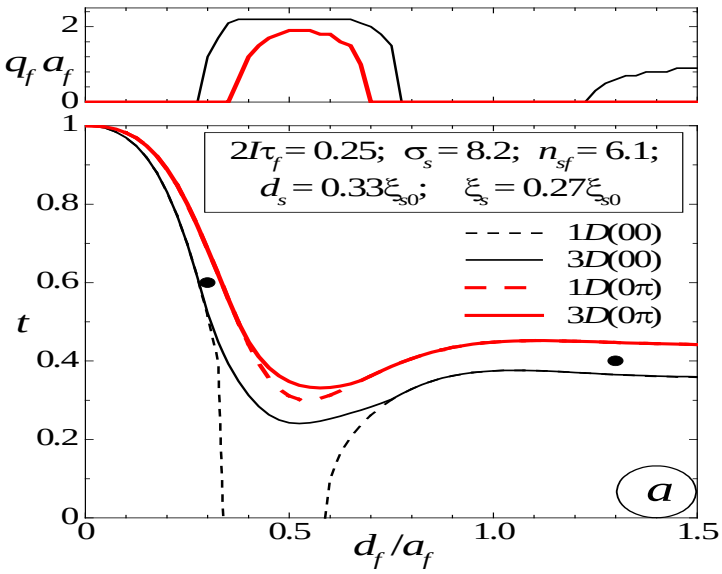


Рис. 2. Зависимости приведенной критической температуры t (нижние части) и значения q_f (верхние части) от приведенной толщины FM слоев. Тонкая линия соответствует AFS состоянию, жирная штриховая соответствует FS состоянию. Сплошные и штриховые линии отвечают 3D ($q_f \neq 0$) и 1D ($q_f = 0$) случаям, соответственно. Для простоты точки Лифшица переходов 1D ↔ 3D (квадраты) показаны только в части *b*.

Пусть система находится в одной из обозначенных рабочих точек на диаграмме (рис.2). В нулевом магнитном поле система находится в основном AFS состоянии. Предположим, что величины полей связаны следующим образом: $H_{coer} < H_c < H_p$. При изменении внешнего магнитного поля H, первоначально направленного по

полю пиннинга, переход из основного AFS состояния в ферромагнитное нормальное (FN) происходит при $H \approx H_{\text{coer}}$. Если ориентация намагниченности левого F–слоя, например, вверх (↑), то переход может быть представлен как ↑S↓ → ↑N↑. Отметим, что в работах [4] рассматривался только данный переход и только эти два состояния. При наложении внешнего магнитного поля противоположного направления оказываются возможными еще два других перехода: вначале из основного AFS состояния в AFN при $H \approx H_c$ (↑S↓ → ↑N↓, а затем – в FN при $H \approx H_p$ (↑N↓ → ↓N↓). Таким образом, для данного выбора рабочих точек мы имеем до 4 логических различных возможных состояний (одно сверхпроводящее ↑S↓ и три нормальных ↑N↑, ↑N↓, ↓N↓), и мы можем выбирать запись информации на сверхпроводящем токе (первый канал) и взаимной ориентации намагниченностей (второй канал). Отметим, что можно получить пять различных состояний (↑S↓, ↑S↑, ↑N↑, ↑N↓, ↓N↓), если слегка сместить рабочие точки ниже 3D(FS) кривой на рис.2.

Рассмотрим принципиальную схему *сверхпроводящего спинового вентиля*, основанного на четырехслойной системе F/S/F′/S′. Фазовые диаграммы такой системы были рассчитаны в [5]. Добавим к левому внешнему слою один дополнительный слой магнитного диэлектрика (MI), с целью – зафиксировать направление намагниченности M во внешнем F слое. Одним из возможных следствий этого является возврат нашей системы в начальное состояние после выключения магнитного поля. Таким образом, формально, наша система становится MI/F/S/F′/S′. Изменяя вначале внешнее магнитное поле H, направленное вдоль поля пиннинга, которое задает направление намагниченности во внешнем левом слое F (назовем это направление – направлением "вверх"), можно вызвать переходы системы между основным антиферромагнитным сверхпроводящим (AFMS) состоянием, смешанным FM состоянием с несвязанной сверхпроводимостью и ферромагнитным нормальным (FMN) состоянием. Наложением внешнего магнитного поля противоположной ориентации можно вызвать три других перехода между основным AFMS состоянием, смешанным AFM состоянием, AFMN состоянием, и, наконец, FMN состоянием. Зафиксируем ориентацию намагниченности внешнего слоя F, например, вверх (↑). При $H = 0$ система находится в AFMS состоянии. Если приложить слабое внешнее магнитное поле H, большее, чем коэрцитивное ($H_{\text{coer}} < H < H_c$) в направлении намагниченности M слоя F и поля пиннинга (H↑↑H_p), то направление намагниченности M′ в F′ слое изменится на противоположное. Система перейдет в состояние с ферромагнитной ориентацией намагниченностей. Так, можно сказать, что в результате перехода $\uparrow \mathrm{S} \downarrow \mathrm{S} \xrightarrow{H_{\text{coer}}} \uparrow \mathrm{N} \uparrow \mathrm{S}$, разобранного выше, информация, записанная на сверхпроводящих свойствах слоя S′, *сохранилась*. Информация, записанная на взаимной ориентации намагниченностей слоев F и F′ и сверхпроводящем токе внутреннего слоя S, *изменилась*. Если теперь подействовать на систему полем, большим критического поля для внешнего слоя S′ ($H > H_c'$), то сверхпроводимость в этом слое также исчезает и вся система переходит в FMN состояние. Другими словами, при этом переходе *изменяется* информация, записанная на *проводящих свойствах* слоя S′. Таким образом, мы имеем следующую цепочку переходов: $\uparrow \mathrm{S} \downarrow \mathrm{S} \xrightarrow{H_{\text{coer}}} \uparrow \mathrm{N} \uparrow \mathrm{S} \xrightarrow{H_c'} \uparrow \mathrm{N} \uparrow \mathrm{N}$. Наложением внешнего магнитного поля противоположной ориентации (H↓↑H_p) можно вызвать три других перехода в системе.

Если H чуть больше H_c, но меньше H_c', то система претерпевает переход из основного AFMS состояния в смешанное AFM состояние: $\uparrow S \downarrow S \xrightarrow{H_c} \uparrow N \downarrow S$. В этом случае меняется только информация, записанная с использованием проводящих свойств S-слоя, в то время как информация, записанная на взаимной ориентации намагниченностей слоев F и F′ и сверхпроводящем токе слоя S′, остается неизменной.

Следующие переходы в этой серии наблюдаются при дальнейшем увеличении магнитного поля (от $H_c' < H < H_p$ до $H > H_p$) в том же направлении "вниз": $\uparrow N \downarrow S \xrightarrow{H_c'} \uparrow N \downarrow N \xrightarrow{H_p} \downarrow N \downarrow N$. Таким образом, система F/S/F′/S′ имеет *шесть* логически различных состояний:↑S↓S, ↑N↑S, ↑N↑N, ↑N↓S, ↑N↓N, ↓N↓N.

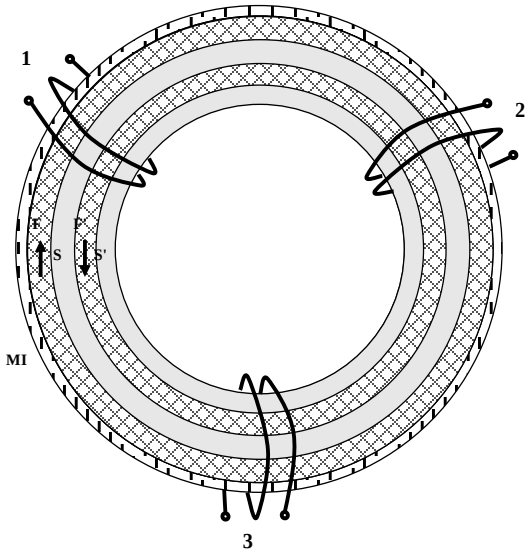


Рис. 3. Схематичное изображение ячейки памяти с двумя каналами записи информации, управляемыми раздельно. 1 – обмотка записи, 2 – обмотка опроса, 3 –обмотка считывания. MI – слой магнитного диэлектрика. Стрелками определено направление намагниченности F слоев.

Приведем вариант *физической реализации модели наноячейки памяти* на четырехслойной структуре F/S/F'/S' (рис. 3). В отсутствие магнитного поля (тока в обмотке 1) система находится в основном AFMS состоянии ↑S↓S'. Для переориентации намагниченностей в ферромагнитных слоях по обмотке 1 пропускается ток соответствующего направления и величины. Для считывания информации через обмотку 2 пропускают импульс тока, который создаёт магнитное поле в направлении, переводящим систему в исходное состояние. Если была записана информация, то опрашиваемый импульс, создаёт в ней переменный поток магнитной индукции, наводящей в обмотке считывания 3 импульс тока. В обратном случае, перемагничивания не происходит и в обмотке считывания сигнал не появляется. При выключении магнитного поля восстанавливаются AFM ориентация намагниченностей и сверхпроводящие свойства системы ↑S↓S'.

Трехслойные F/S/F и четырехслойные F/S/F/S системы являются наиболее перспективными кандидатами для использования в сверхпроводящей спиновой электронике (спинтронике) и могут служить элементной базой для создания наноэлектронной аппаратуры принципиально нового типа, совмещающей преимущества сверхпроводящего и магнитного каналов записи информации в одном образце. Эти каналы могут раздельно управляться слабым внешним магнитным полем или импульсом тока. Преимущества таких спиновых устройств связаны с малыми размерами (толщина $d_f \sim 0.5$–5 нм, толщина $d_s \sim 25$–80 нм), высокой скоростью переключения (10^{-10} – 10^{-11} с в зависимости от используемых материалов), достаточно высокими критическими токами. В настоящее время рассматривается реализация таких наноприборов на базе высокотемпературных сверхпроводников

(HTS), что позволило бы использовать дешевый жидкий азот, а не дорогой гелий для охлаждения и перехода в сверхпроводящее состояние.

Литература

1. Изюмов, Ю.А. Конкуренция сверхпроводимости и магнетизма в гетероструктурах ферромагнетик/сверхпроводник / Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Прошин, М.Г. Хусаинов //УФН. – 2002. – Т. 172. - № 2. – С. 113-154.
2. Buzdin, A.I. Spin-orientation-dependent superconductivity in F/S/F structures / A. I. Buzdin, A.V. Vedyayev, and N.V. Ryzhanova // Europhys. Lett. – 1999. – Vol. 48. – P. 686 – 691.
3. Gu, J.Y. Magnetization-orientation dependence of the superconduction transition temperature in the ferromagnet-superconductor-ferromagnet system: CuNi/Nb/CuNi / J.Y. Gu, C.Y. You, J.S. Jiang, J. Pearson, Y.B. Bazaliy, S.D. Bader // Phys. Rev. Lett. – 2002. – Vol. 89.– 267001.
4. Tagirov, L. R. Low-field superconducting spin-switch based on a superconductor/ferromagnet multilayer / L. R. Tagirov // Phys. Rev. Lett. – 1999. – Vol. 83. – № 3. – P. 2058 - 2061.
5. Yurii N. Proshin, Alexei Zimin, Nail G. Fazleev, and Mansur G. Khusainov
6. Hierarchy of critical temperatures in four-layered ferromagnet/superconductor nanostructures and control devices/ Yurii N. Proshin, Alexei Zimin, Nail G. Fazleev, and Mansur G. Khusainov // Phys. Rev. B 73, 184514 (2006)

ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ СО СЛОИСТЫМИ СИЛИКАТАМИ

Е.М. Готлиб, Е.С. Ильичева, С.И. Вольфсон,
ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет»

Аннотация. Показана роль органомодифицирования поверхности природных наноглин в обеспечении высокого комплекса физико-механических и адгезионных свойств нанокомпозитов

Annotation. The role of surface organomodifing of the natural nanoclays for providing of high complex of physico-mechanical and adhesive properties of nanocomposites is shown

Ключевые слова: нанокомпозиты, слоистые силикаты, изопреновый каучук

Первые нанокомпозиты (НК) были получены на основе слоистого силиката – монтмориллонита и нейлона-6 в начале 90-х годов исследователями из Японии [1]. Они обладали высоким комплексом деформационно-прочностных, термических и барьерных свойств при относительно низких порядка 4-5 %об. содержания наполнителя. Эти результаты послужили мощным стимулом к разработке аналогичных полимер-силикатных НК с другими полимерами.

Особенностью полимерных НК является «дальнедействие» межфазного (адсорбционного) взаимодействия, приводящего к образованию протяженных граничных слоев полимера с иной структурой и свойствами, чем у исходного полимера. Использование твердых наночастиц разной формы и химической природы в качестве наполнителей полимеров, открывает новые возможности модифицирования последних, поскольку поверхностные свойства наноразмерного вещества преобладает над объемными, отличаясь высокой поверхностной энергией и адсорбционной активностью. Вследствие этого образуется композиционный материал, обладающий высокой эффективностью взаимодействия полимерных матриц с наночастицами. Это обуславливает впечатляющее улучшение эксплуатационных свойств [2].

Ключевым вопросом технологии наномодифицирования является способ введения и равномерного распределения в полимерной матрице частиц нанонаполнителя. Особенно сложно это реализовать в высокомолекулярных соединениях, ввиду высокой вязкости их расплавов, а так же в неполярных эластомерных матрицах, поскольку большинство слоистых силикатов являются полярными. Таким образом, нельзя получить нанокомпозиционный полимерный материал по известным для традиционных композитов технологиям [3].

Несовместимость органических и неорганических компонентов – основная проблема, которую приходится преодолевать при создании полимерных наноматериалов.

Особенно большой интерес для исследователей представляют полимерные НК на основе модифицированных слоистых силикатов (СС), которые широко распространены и хорошо известны как различные породы глин [4]. Для создания полимерных нанокомпозитов на основе органоглин используют слоистые природные неорганические структуры, такие как монтмориллонит, гекторит, вермикулит, каолин, бентонит и др. Размеры неорганических слоев составляют порядка 220 нм в длину и 1 нм в толщину.

Важную роль играет «межпакетное пространство» глины, которое включает в себя межслойное пространство и толщину одного силикатного трехслойного пакета. В свободном пространстве между пакетами находятся обменные катионы и молекулы воды.

Одним из определяющих признаков глинистых минералов является соотношение SiO_2:R_2O_3 (где R – Al, Fe), которое служит показателем способности глинистых пород к набуханию и диспергированию при взаимодействии с водой. Чем больше это отношение, тем ярче проявляются гидрофильные свойства глинистых пород, тем сильнее набухают в воде глины.

Каждая глина обладает определенным количеством обменных ионов, т.е. вполне определенной обменной емкостью [5].

Обменной емкостью называется способность глины связывать определенное количество катионов, причем одни катионы могут быть частично или полностью заменены другими в эквивалентных количествах. Для наиболее распространенных глинистых минералов обменная емкость составляет: каолин 3-15, ММТ 80-150, вермикулит 100-150 [6].

Глины, у которых в обменном комплексе преобладает кальций и другие двух- и трехвалентные металлы, меньше набухают и медленнее диспергируются в воде, натриевые глины, наоборот, больше набухают, быстрее диспергируются, и конечный размер частичек натриевых глин значительно меньше, чем кальциевых [7].

Гидрофильность алюмосиликатов является причиной их несовместимости с органической полимерной матрицей - это основная проблема, которую приходится преодолевать при создании полимерных нанокомпозитов.

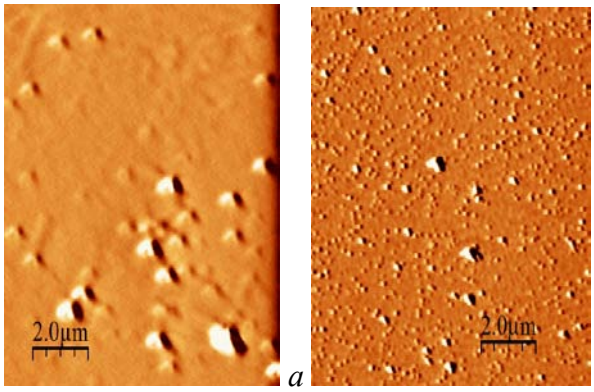
Поэтому важнейшей задачей при получении полимерных нанокомпозитов, формирующихся за счет раздвижения силикатных пластин в результате интеркаляции полимерных цепей в межслоевые пространства, является создание органофильных слоев на поверхности глины.

Модифицированные нанонаполнители полимеров, в отличие от макронаполнителей, являются эффективными даже при небольших степенях наполнения. При этом особое значение имеет форма наночастиц: например, размеры неорганических слоев природного силиката составляют порядка 200 нм в длину и 1 нм в толщину. Как показали исследования [8], наночастицы с большим различием в линейных размерах при формировании в пленку, ориентируются в массе полимера, выступая в роли армирующего наполнителя. В связи с этим, с целью максимального использования свойств нанонаполнителей, процессы их модификации должны осуществляться с минимальным разрушением наночастиц.

Модифицированная глина (органоглина) имеет следующие преимущества: хорошо диспергируется в полимерной матрице, взаимодействует с цепочкой полимера [9, 10].

Модификация алюмосиликатов может быть осуществлена путем замещения неорганических катионов внутри прослоек органическими катионами, такими, как объёмные аммоний - и фосфоний-ионы. Они увеличивают пространство между слоями, уменьшают поверхностную энергию глины и придают поверхности глины гидрофобный характер. Модифицированные вышеуказанным путем глины лучше совмещаются с полимерами.

Нами исследованы нанонаполнители, поверхность которых модифицирована четвертичными аммонийными солями. В качестве последних использованы додецилтриметиламмоний хлорид и алкилбензилдиметиламмоний хлорид (Катамин АБ). В результате модификации имеет место уменьшение размеров частиц наполнителей и аспектного отношения свободной длины к диаметру (рис.). Это приводит к улучшению комплекса основных эксплуатационных характеристик нанокомпозитов на основе неполярных каучуков. Это экспериментально показано на примере изопренового каучука с волластонитом [11].



а *б*

Рис - Электронно-микроскопический снимок поверхности волластонита: а – исходного, б - модифицированного Катамином АБ

Из таблицы следует, что прочностные показатели резин при введении модифицированного волластонита растут на 40%. по сравнению с применением немодифицированного нанонаполнителя. Адгезионная прочность контакта резина-металлокорд (9Л23) возрастает на 30%, при этом эластичность по отскоку и твердость по Шору остаются на уровне контрольной резиновой смеси.

Таблица - Физико-механические и адгезионные характеристики резин

Показатели	Составы	
	СКИ-3- (3 мас. ч.) волластонита	СКИ-3- (3 мас. ч.) волластонита, мод-го Катамином АБ
Прочность при разрыве, МПа	17	24
Сопротивление раздиру, кН/м	43	43
Адгезия к латунированному металлокорду, Н	10	13
Твердость по Шору А, усл. Ед.	59	61
Эластичность по отскоку, %	52	52

Литература

1. Уайтсайдс, Джордж. Нанотехнология в ближайшем десятилетии: Прогноз направления исследований / Джордж уайтсайдс; Под ред. М.К. Роко и др.; пер. с англ. А.В. Хачаяна под ред. Андриевского // - М: Мир. 2002 - 292 с.

2. Ляшенко В.И. Большая книга о малом наномире: Монография / В.И.Ляшенко, И.В. Жихарев, К.В. Павлов, Т.Ф.Бережная // Луганск: Альмаматер, 2008 – 531 с.

3. Gonsalves, K. E. Inorganic nanostructured materials / K. E. Gonsalves, X. Chen // Nanostructured materials, 1996. – V. 5. – P. 3256—3262.

4. Fukushima, Y. Swelling Behavior of Montmorillonite by Polyamide / Y. Fukushima, A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, O. Kamigaito // Clay Miner, 1988. – V. 23. – №1. – P. 27-34.

5. Мак-Юан, Д.М.К. Монтмориллонитовые минералы: Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов / Д.М.К. Мак-Юан, под. ред. Г. Браун // - М.: Мир, -1965 – 599 с.

6. Mikitaev, A.K. Polymer/silicate nanocomposites based on organomodified clays/ A.K.Mikitaev, A.Y.Bcdanokov, O.B.Lednev, M.A.Mikitaev // Polymers, Poly-

mer Blends, Polymer Composites and Filled Polymers. Synthesis, Properties, Application. Nova Science Publishers. New York 2006.

7. Occelli, M.L. Synthesis of porous material, zaolites, clays and nanostructures / Occelli M.L., Kessler H. // Marcel Dekker, New York, 1977 – p. 204.

8. Микитаев А.К. Нанокомпозитные полимерные материалы на основе органоглин / А.К. Микиатев, А.А. Каладжян, О.Б. Леднев, М.А. Микитаев // Пластические массы, 2004 г., №12, - С. 45-50.

9. Микитаев, А.К. Нанокомпозитные полимерные материалы на основе органоглин с повышенной огнестойкостью / А.К. Микитаев, А.А. Каладжян, О.Б. Леднев и др. // Пластические массы, 2005, №4, с. 36-43.

10. Utrachki, L.E. Clay-Containing Polymeric Nanocomposites, Monograph to be published be Rapra in 2004, 600 p.

11. Ильичева Е.С. Влияние способа введение модифицированного волластонита на структуру резин на основе СКИ-3 / Е.С. Ильичева, Е.М. Готлиб, О.Л. Фиговский, А.А. Мокеев, С.В. Наумов // Вестник Казанского государственного технологического университета, 2011, № 15, с. 141-146.

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ТРЁХСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУР ФЕРРОМАГНЕТИК-СВЕРХПРОВОДНИК

М.В. Авдеев [1], Ю.Н. Прошин[1], С.Л. Царевский [1], М.Г. Хусаинов[2],
[1]ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) Федеральный университет,
[2]ГОУ ВПО «Казанский государственный технический университет им. А.Н.Туполева»

Аннотация. В работе исследовано влияние внешнего магнитного поля на фазовые диаграммы трёхслойных наноструктур, состоящих из слоёв ферромагнитного (F) и сверхпроводящего (S) металлов. Рассмотрен случай достаточно сильного рассеяния электронов проводимости на немагнитных примесях, который соответствует условиям в реальных экспериментах. Приведён микроскопический вывод уравнений Узаделя на парную амплитуду с учётом генерации триплетной компоненты при произвольном относительном направлении векторов намагниченностей соседних F-металлов. Получены и проанализированы фазовые диаграммы трехслойной системы FFS.

Abstract. The effect of external magnetic field on the phase diagrams of three-layered nanostructure consisting of the ferromagnetic (F) and superconducting (S) layers. The case of sufficiently strong scattering of conduction electrons on nonmagnetic impurities is considered, it corresponds to the actual experiments. The Usadel equations for the pair amplitude taking into account the triplet components generation at arbitrary alignment of neighboring F-metals magnetizations are microscopically derived. The phase diagrams of three-layered system FFS are obtained and analyzed.

Ключевые слова: сверхпроводимость, эффект близости, магнетизм, магнитное поле, критическая температура.

Искусственно созданные наноструктуры, состоящие из чередующихся слоёв ферромагнитного (F) и сверхпроводящего (S) металлов, уникальны тем, что в таких системах сосуществуют два конкурирующих явления – сверхпроводимость и магнетизм. Благодаря эффекту близости, сверхпроводящие корреляции могут проникать через SF-границу из S металла в F металл. Таким образом, FS система в целом приобретает сверхпроводящие свойства. С другой стороны обменное поле ферромагнетика I, является мощным распаривающим фактором, поскольку оно стремиться выстроить спины электронов, составляющих пару, параллельно, что ведёт к подавлению сверхпроводимости.

Взаимодействие этих двух порядков, сверхпроводящего и магнитного, приводит к ряду интересных эффектов, в частности, к нетривиальной зависимости критической температуры T_c от толщин d_f F слоев [1-3], от монотонного спада до нуля до возвратной и периодически возвратной сверхпроводимости, предсказанной в работах [4, 5]. Прогресс в области изготовления высококачественных FS контактов, а также богатая физика эффекта близости делает эту область исследований весьма актуальной и перспективной для возможных технических приложений. Так в работах [6, 7] была предложена модель спинового переключателя на основе трехслойной FS системы, переключение которого осуществляется слабым внешним магнитным полем.

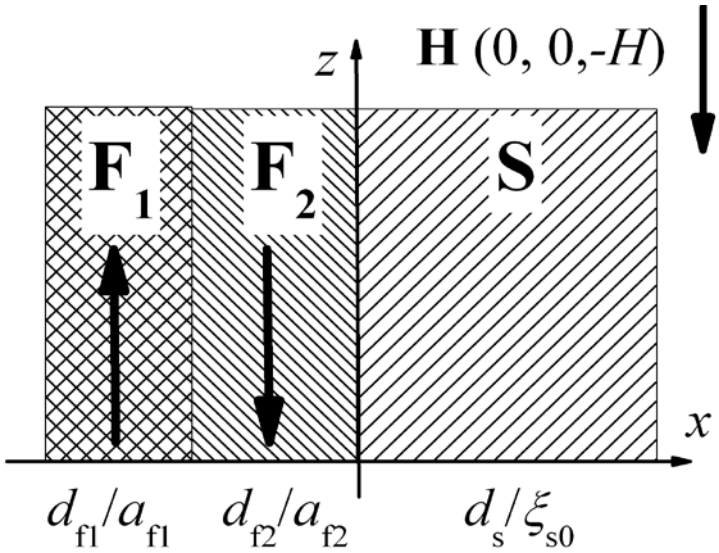


Рис. 1 Геометрия рассматриваемой задачи. Стрелки в слоях F_1 и F_2 обозначают вектора намагниченностей (показана антипараллельная (АР) ориентация).

В данной работе мы рассматриваем тонкопленочные трехслойные FFS наноструктуры в присутствии внешнего магнитного поля $\mathbf{H}$, направленного параллельно плоскости контакта. Рассмотрен случай, когда вектора намагниченностей соседних F металлов лежат в плоскости контакта при произвольном относительном угле ϕ между ними.

Геометрия задачи. Выберем систему координат так, что S слой занимает область $0 < x < d_s$, F_1 и F_2 слои занимают области $-d_{f1} - d_{f2} < x < -d_{f2}$ и $-d_{f2} < x < 0$ соответственно. Вектор намагниченности F_1 слоя лежит в плоскости *y*-*z* и составляет с осью *z* угол ϕ, а направление намагниченности второго слоя F_2 зафиксировано и параллельно оси *z*. Таким образом, при угле $\phi = 0$ мы имеем параллельную (Р), а при значении $\phi = 180$ – антипараллельную (АР) ориентацию векторов намагниченностей. Геометрия задачи для рассматриваемой системы приведена на рис. 1. Полагается, что глубина проникновения магнитного поля $\mathbf{H}(0,0,-H)$ много больше толщин S и F слоев ($\lambda_H \gg d_{s,f}$), что позволяет считать поле однородным.

Основные уравнения. Критическая температура перехода T_c определяется из самосогласованного уравнения на параметр порядка $\Delta(\mathrm{r})$, которое имеет следующий вид (см. например работы [7, 8])

$$\Delta(\mathbf{r}) \ln t = \pi T_c \sum_{\omega>0}^{\infty} \mathrm{Tr}\left(\hat{F}(\mathbf{r},\omega) - \frac{\Delta(\mathbf{r})}{\omega} \right). \qquad (1)$$

Здесь $t = T_c / T_{cs}$ – приведённая критическая температура (T_{cs} – температура перехода уединённого S металла), $\hat{F}(\mathrm{r},\omega)$ – парная амплитуда, записанная в виде двумерной матрицы:

$$\hat{F} = \hat{F}_s + \hat{F}_t = \begin{pmatrix} F_s & 0 \\ 0 & F_s^* \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & F_t \\ -F_t^* & 0 \end{pmatrix},$$

где функции F_s и F_t соответствуют синглетной и триплетной компонентам соответственно. Суммирование в (1) производится по мацубаровской частоте $\omega = \pi T_c(2n+1)$ (где $n = 0,1,2...$).

В случае достаточно сильного рассеяния электронов проводимости на немагнитных примесях, парная амплитуда удовлетворяет уравнению Узаделя, которое с учётом внешнего магнитного поля имеет вид

$$\left[|\omega| - iI\sigma_{\alpha\beta}^z - \frac{1}{2} D_{\alpha\beta} \left(\frac{d^2}{dx^2} - \left(\frac{2\pi H}{\Phi_0} \right)^2 (x - x_c)^2 \right) \right] F_{\alpha\beta}(x,\omega) = \delta_{\alpha\beta}\Delta(x), \tag{2}$$

где коэффициент диффузии $D_{\alpha\beta} = D \Big/ \left(1 - i2I\tau\sigma_{\alpha\beta}^z\right)$ в общем случае является комплексным и зависит от параметра $2I\tau$ (τ – время рассеяния на немагнитных примесях; Φ_0 квант магнитного потока.

Уравнение (2) необходимо дополнить граничными условиями. На FS границе [1]

$$\frac{4}{\sigma_f \upsilon_F^f} \hat{U}^\dagger \hat{D}_f(2I\tau) \frac{d}{dx} \hat{F}_s^f \hat{U} + \frac{4}{\sigma_f \upsilon_F^f} \hat{U}^\dagger D_f \frac{d}{dx} \hat{F}_t^f \hat{U} = \frac{4}{\sigma_s \upsilon_F^s} D_s \frac{d}{dx} \hat{F}^s, \tag{3}$$

$$\frac{4}{\sigma_s \upsilon_F^s} D_s \frac{d}{dx} \hat{F}^s = \hat{F}^s - \hat{U}^\dagger \hat{F}^f \hat{U} \tag{4}$$

и на свободных границах

$$\frac{d}{dx} \hat{F}^{s,f} = 0. \tag{5}$$

Здесь $\upsilon_F^{s,f}$ и $\sigma_{s,f}$ – скорость Ферми и параметр прозрачности границы со стороны S и F металлов соответственно (см. работу [1]). Верхний индекс у парной амплитуды указывает на принадлежность к соответствующей области (S или F). Матрицы $\hat{U}$ и $\hat{D}_f(2I\tau)$ имеют следующий вид:

$$\hat{U} = \begin{pmatrix} \cos\frac{\phi}{2} & i\sin\frac{\phi}{2} \\ i\sin\frac{\phi}{2} & \cos\frac{\phi}{2} \end{pmatrix}, \quad \hat{D}_f(2I\tau) = \begin{pmatrix} \dfrac{D_f}{1 - i2I\tau_f} & 0 \\ 0 & \dfrac{D_f}{1 + i2I\tau_f} \end{pmatrix}.$$

где ϕ – угол между направлением вектора намагниченности и осью z.

Поскольку толщины S и F слоев предполагаются тонкими, усредним в уравнении (2) квадратичный член $(x - x_c)^2$ по толщине S пленки, т.е.

$$(x-x_c)^2 \approx \langle (x-x_c)^2 \rangle = \frac{1}{d_s}\int_0^{d_s}(x-x_c)^2 dx \approx \frac{d_s^2}{12}.$$

В F слоях, в силу условия $d_s \ll d_{f1,2}$ можно вовсе пренебречь зависимостью от магнитного поля. После указанных приближений можно написать решения уравнения (2). Для S слоя

$$F_s^s(x,\omega) = \frac{\Delta_s}{\omega + \frac{1}{2}D_s Q_s^2 h^2} + \Delta_s C_s^s \cosh(k_s(x-d_s)),$$
$$F_t^s(x,\omega) = C_t^s \cosh(k_s(x-d_s)), \tag{6}$$

для F_2 слоя:

$$F_s^{f2}(x,\omega) = A_s^{f2}\cosh(k_{h2}x) + B_s^{f2}\sinh(k_{h2}x),$$
$$F_s^{f2}(x,\omega) = A_t^{f2}\cosh(k_{f2}x) + B_t^{f2}\sinh(k_{f2}x) \tag{7}$$

и для F_1 слоя ($\hat{F}' = \hat{U}^{\dagger}\hat{F}\hat{U}$)

$$F_s^{f1}(x,\omega) = C_s^{f1}\cosh(k_{h1}(x+d_{f1}+d_{f2})),$$
$$F_t^{f1}(x,\omega) = C_t^{f1}\cosh(k_{f1}(x+d_{f1}+d_{f2})). \tag{8}$$

Такой вид решений уже учитывает граничные условия на свободных границах (5). Здесь волновые вектора определяются следующим образом

$$k_s^2 = \frac{2\omega}{D_s} + Q_s^2 h^2,\ k_{f1,2}^2 = \frac{2\omega}{D_{f1,2}},\ k_{h1,2}^2 = \frac{2(\omega - iI_{1,2})(1-i2I\tau_{f1,2})}{D_{f1,2}},\ Q_s^2 = \left(\frac{2\pi H_c}{\Phi_0}\right)^2 \frac{d_s^2}{12},$$

где $h = H / H_c$ – приведённое магнитное поле (H_c – критическое поле уединенного S слоя). При получении решения (6) было сделано приближение $\Delta(x) \approx \langle \Delta(x) \rangle = \Delta_s$. Константы, входящие в уравнения (6)-(8), определяются из граничных условий (3), (4). Приведённая критическая температура $t = T_c / T_{cs}$ определяется из уравнения (1), которое сводится к виду:

$$\ln t = 2\pi T_c \sum_{\omega>0}^{\infty}\left(\frac{1}{\omega + \frac{1}{2}D_s Q_s^2 h^2} + \mathrm{Re}\, C_s^s(\omega)\frac{\sinh(k_s d_s)}{k_s d_s} - \frac{1}{\omega}\right). \tag{10}$$

Обсуждение результатов. На рис. 2 изображены фазовые диаграммы для разности (панель (a)) $\Delta t = t^{AP} - t^{P}$ между значением приведённой температуры перехода при антипараллельной (AP) и параллельной (P) ориентацией векторов намагниченностей в F слоях и $t(d_{f1})$ - панель (b) для FFS системы при фиксированном значении толщины $d_{f2} / a_{f2} = 0.2$ F_2 слоя.

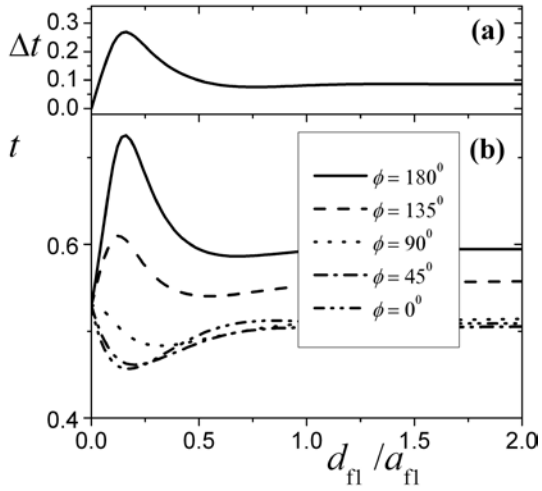


Рис. 2. Фазовые диаграммы для FFS системы: (a) зависимость разности $\Delta t(d_{d_{f1}})$, (b) зависимость приведённой температуры перехода $t(d_{f1} / a_{f1})$ при различных значениях угла ϕ. Значения параметров следующие: $d_{f2} / a_{f2} = 0.2$; $2I\tau_f = 0.3$; $d_s / \xi_{s0} = 0.6$; $\sigma_f = 10$; $n_{sf} = N_s \upsilon_F^s / N_f \upsilon_F^f = 1$; $l_s / \xi_{s0} = 0.2$; $I / \pi T_{cs} = 6.8$ при $h = 0$.

На рис. 3 приведены аналогичные зависимости от толщины d_{f2} при фиксированной толщине $d_{f1} / a_{f1} = 0.2$ F_1 слоя.

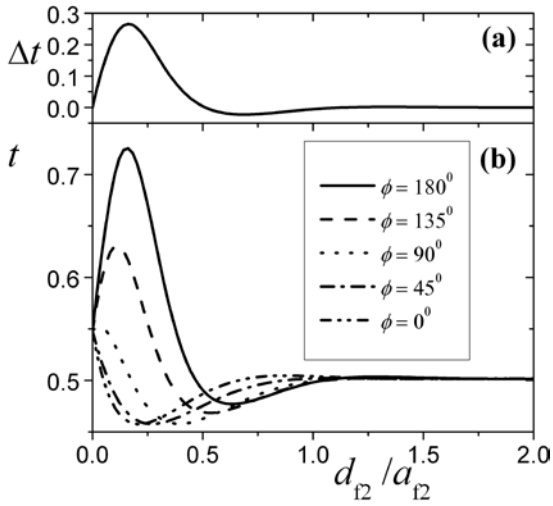


Рис. 3. То же, что и на рис.2, но при $d_{f1} / a_{f1} = 0.2$

Следуя работе [1], толщины F слоёв нормируются на длину спиновой жёсткости $a_f = \upsilon_F / 2I$. Во-первых, из рис. 2(a) видно, что зависимость $\Delta t(d_{d_{f1}})$ имеет максимум при толщине $d_{f1} \approx 0.2$ и далее быстро выходит на плато, причём величина $\Delta t \approx 0.1$. Другая особенность FFS систем по сравнению с FSF системами связана с поведением зависимости $t(d_{f1,2})$.

На рис. 2(b) видно, что при изменении угла ϕ в зависимости $t(d_{f1})$ максимум ($d_{f1} \approx 0.2$), присущий АР-состоянию, переходит в минимум при Р-состоянии. Аналогичная ситуация наблюдается в характере зависимости $t\left(d_{f2}\right)$ на рис. 3(b), однако, при увеличении величины d_{f2}, разность Δt стремиться к нулю. Это обусловлено потерей когерентной связи между границами F_1F_2 и F_2S в силу быстрого затухания парной амплитуды в F металле, что и приводит впоследствии к исчезновению Δt.

На рис. 4(b) изображена зависимость $t(d_{f2}, h)$ при АР-состоянии системы и фиксированном значении $d_{f1} / a_{f1} = 0.2$ слоя F_1.

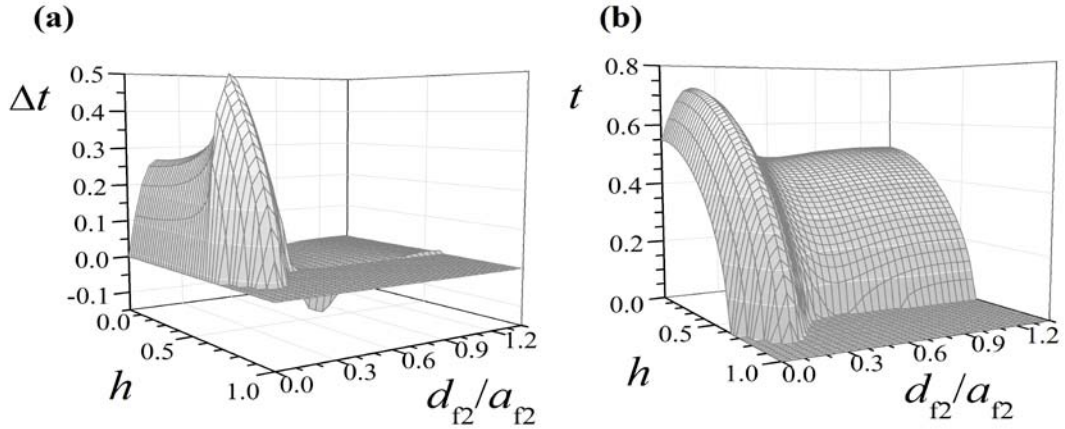


Рис. 4. Фазовые диаграммы для FFS системы во внешнем магнитном поле: (a) Зависимость разности $\Delta t(d_{d2}, h)$, (b) зависимость приведённой температуры перехода $t^{AP}\left(d_{f2}, h\right)$ при антипараллельной ориентации намагниченностей. Значения остальных параметров соответствуют значениям на рис. 2

Здесь наблюдается качественное изменение характера зависимости $t(d_f)$ при увеличении величины поля h. Так, если при малых полях t всюду отлична от нуля, то при значениях $h \approx 0.6$ появляется возвратная сверхпроводимость, а при $h > 0.7$ можно наблюдать даже уединенно-возвратную сверхпроводимость. На рис. 4(a) изображена зависимость $\Delta t(d_{f2}, h)$. Здесь при определённых значениях d_{f2} / a_{f2} появляются характерные пики, при отличном от нуля значении поля $h \approx 0.6$. Причина такого нетривиального рельефа заключается в том, что магнитное поле по-разному влияет на зависимости $\Delta t^{AP}\left(d_f\right)$ и $\Delta t^{P}\left(d_f\right)$. Отметим, однако, что в отличие от FSF системы, величина Δt может быть отрицательна, что хорошо видно на рис. 4(a).

Заключение. Влияние магнитного поля существенно сказывается на фазовых диаграммах FS наноструктур. При определённых условиях можно наблюдать качественное изменение зависимости $t\left(d_f\right)$ в присутствии внешнего магнитного поля, что важно учитывать при рассмотрении и описании спинового переключателя тока, управление которым происходит за счёт внешнего магнитного поля.

Работа частично поддержана грантами Минобрнауки РФ в рамках программы “РНП ВШ” и РФФИ (09-02-01521-а).

Литература

1. Изюмов Ю.А., Прошин Ю.Н., Хусаинов М.Г. *УФН*, 172, 113 (2002)
2. Buzdin A. *Rev. Mod. Phys*. 77, 935 (2005)
3. Bergeret F.S., Volkov A.F., Efetov, K.B. *Rev. Mod. Phys.*, 77, 1321 (2005)
4. Khusainov M.G., Proshin Yu.N., *Phys. Rev. B.*, 56, R14283-R14286, (1997)
5. Прошин Ю.Н., Хусаинов М.Г., *ЖЭТФ*, 113, 1708-1730, (1998)
6. Proshin Yu.N., Khusainov M.G., *Physica C: Superconductivity*, 470, 874-879, (2010)
7. Potenza A., Marrows C.H. *Phys. Rev. B*, 71, 180503 (2005)
8. Fominov Ya.V., Golubov A.A., Kupriyanov M.Yu. *Письма в ЖЭТФ*, 77, 609–614 (2003)
9. Fominov, Ya. V. *et al*. *Письма в ЖЭТФ*, 91, 329-333 (2010)

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ PRF_3

Е.М. Алакшин[1], Б.М. Габидуллин[2], Р.Р. Газизулин[1], А.Т. Губайдуллин[2], А.В. Клочков[1], С.Л. Кораблева[1], В.В. Кузьмин[1], М.А. Неклюдова[3], А.М. Сабитова[1], Р.Р. Сафин[1], М.С. Тагиров[1],
[1] ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) Федеральный университет»,
[2] Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова,
[3]Институт физики полупроводников СО РАН им. А.И. Ржанова, г. Казань

Аннотация. Было синтезировано 10 нанокристаллических образцов PrF_3 с использованием четырех различных химических реакций и разным временем гидротермальной обработки. Исследования при помощи XRD и HRTEM показали высокую кристалличность синтезированных образцов. Для всех образцов построены распределения частиц по размерам. Показано, что прекурсоры и время гидротермальной обработки влияют на форму и размер синтезированных наночастиц.

Abstract. The ten nanosized PrF_3 samples were synthesized using four different chemical reactions and different time of hydrothermal reaction. The X-ray and HRTEM experiments showed high crystallinity of synthesized samples. For all samples the particles size distribution was obtained. It was shown, that precursors of chemical reaction and time of hydrothermal reaction have influence on the shape and size of synthesized nanoparticles.

Ключевые слова: PrF_3, наночастицы, синтез, XRD, HRTEM

Ван-флековский диэлектрический парамагнетик PrF_3 вызывает большой интерес с прикладной точки зрения как материал для динамической поляризации ядерных спинов ^{3}He. Переход от микронных порошков PrF_3 к наноразмерным, возможно, позволит получить высокосвязанную спиновую систему “^{141}Pr – ^{3}He” и повысить эффективность кросс-релаксации.

Синтез нанокристаллических порошков PrF_3

Всего синтезировано 10 образцов, используя 4 схемы химической реакции, а также варьируя время гидротермальной обработки микроволновым излучением [1].

Этапы синтеза образцов 1-4, 7:

$Pr_2O_3 + HNO_3 \dashrightarrow Pr(NO_3)_3 + H_2O.$

$Pr(NO_3)_3 + NaF \dashrightarrow PrF_3 + NaNO_3$.

Регулировка аммиаком pH (4,0-5,0). Раствор ставился в микроволновую печь (650 Вт): *Образец №1 - 0 мин; Образец №2 - 20 мин; Образец №3 - 40 мин; Образец №4 - 60 мин; Образец №7 - 420 мин;* Далее производилось центрифугирование, промывка и сушка образца.

Этапы синтеза образцов 5-6:

$Pr(NO_3)_3 + 3NH_4F \dashrightarrow PrF_3 + 3NH_4NO_3$

Раствор ставился в микроволновую печь: *Образец №5 - 0 мин; Образец №6 - 20 мин;* Далее производилось центрифугирование, промывка и сушка образца.

Этапы синтеза образца 8, 9:

$Pr_2O_3 + HNO_3 \dashrightarrow Pr(NO_3)_3 + H_2O + Pr_2O_3 + HNO_3$

Полученный раствор фильтровался и охлаждался до 4° С.

$Pr(NO_3)_3 + NaF \dashrightarrow PrF_3 + NaNO_3 + NaF + HNO_3 + Pr(NO_3)_3$

Регулировка аммиаком PH (4,0-5,0). Раствор ставился в микроволновую печь: *Образец №8 - 0 мин; Образец №9 - 20 мин;* Далее производилось центрифугирование, промывка и сушка образца.

Этапы синтеза образцов 10:

$PrNO_3 + NaF \dashrightarrow PrF_3 + NaNO_3$

Далее производилось центрифугирование, промывка и сушка образца.

Рентгеноструктурный анализ наноразмерных порошков PrF_3

Порошковые дифрактограммы были получены на автоматическом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance, оборудованном приставкой Vario и линейным координатным детектором Vantec. Использовано Cu Kα излучение, м онохроматизированное монохроматором Йохансона (λ = 1.5406Å), режим работы рентгеновской трубки 40 kV, 40 mA.

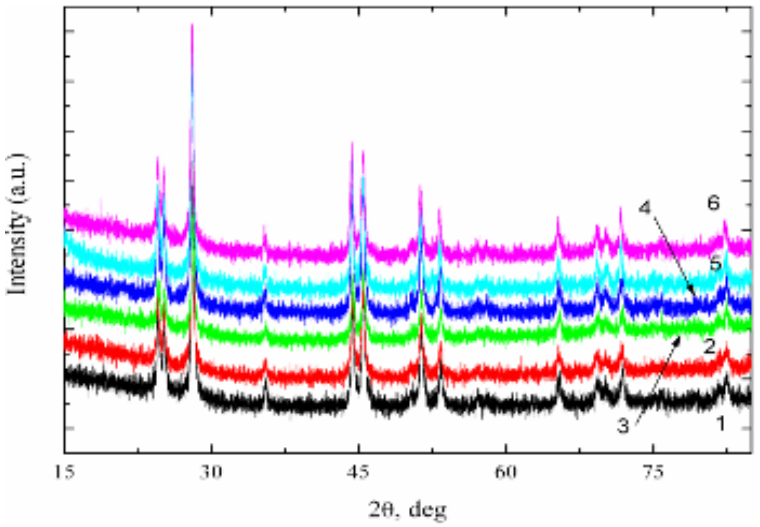


Рисунок 1 - Рентгеноструктурный анализ образцов PrF_3

Электронная микроскопия высокого разрешения

Исследования были выполнены на просвечивающем электронном микроскопе JEM-4000ex. Основные технические характеристики электронного микроскопа: разрешающая способность 0,16 нм, ускоряющее анодное напряжение V_a = 400 kV.

На рисунках 3 - 12 приведены фотографии, полученные на просвечивающем электронном микроскопе, используя которые можно построить распределение наночастиц PrF_3 по размерам.

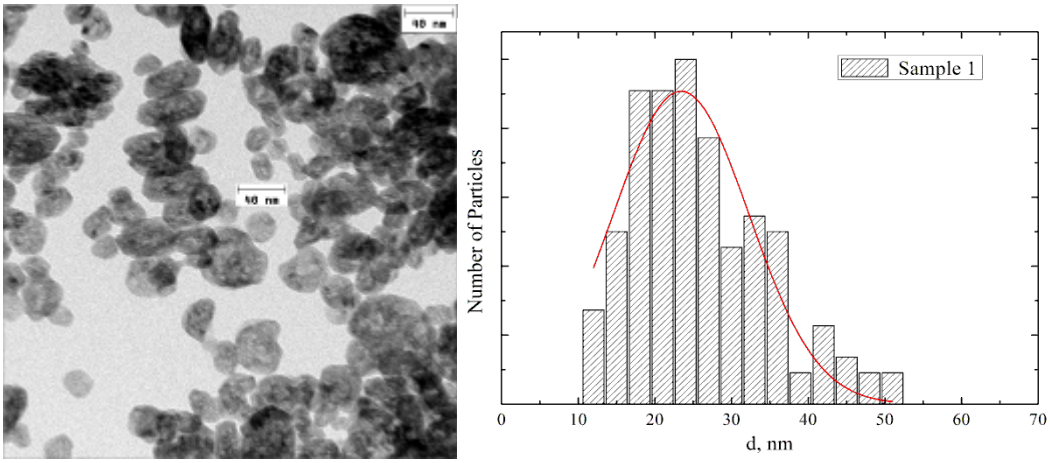


Рисунок 3 - Фотография образца 1 и распределение по размерам

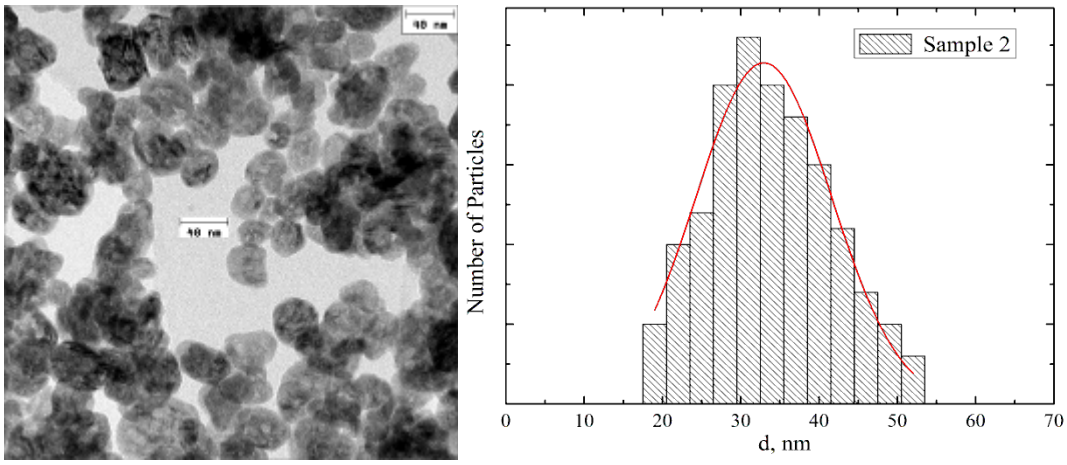


Рисунок 4 - Фотография образца 2 и распределение по размерам

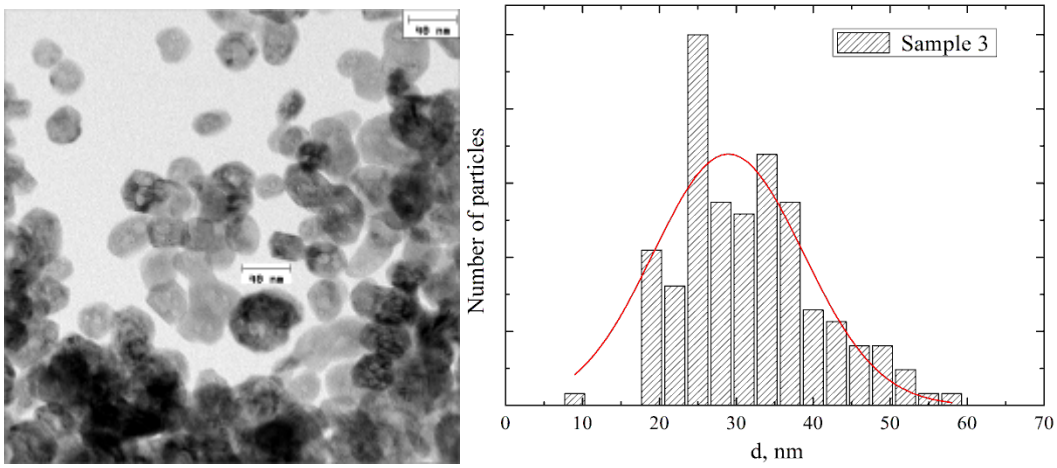


Рисунок 5 - Фотография образца 3 и распределение по размерам

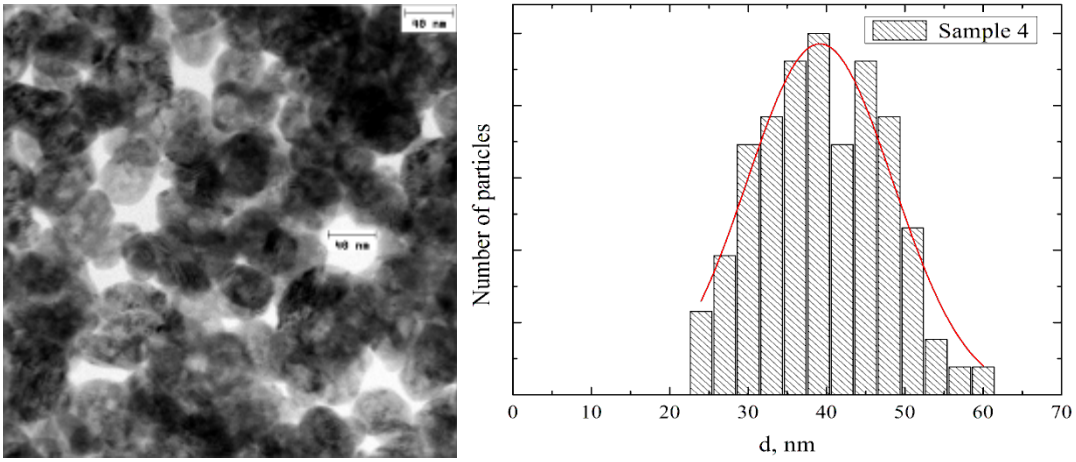


Рисунок 6 - Фотография образца 4 и распределение по размерам

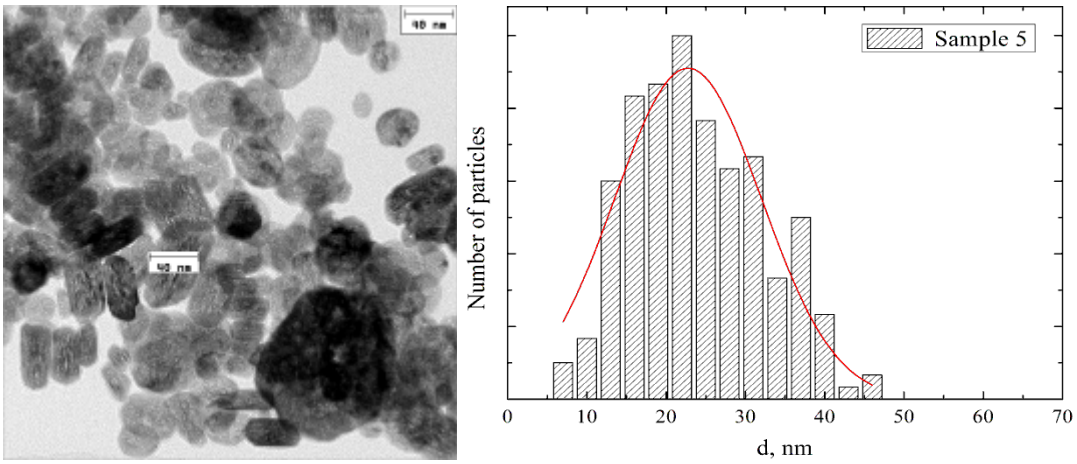


Рисунок 7 - Фотография образца 5 и распределение по размерам

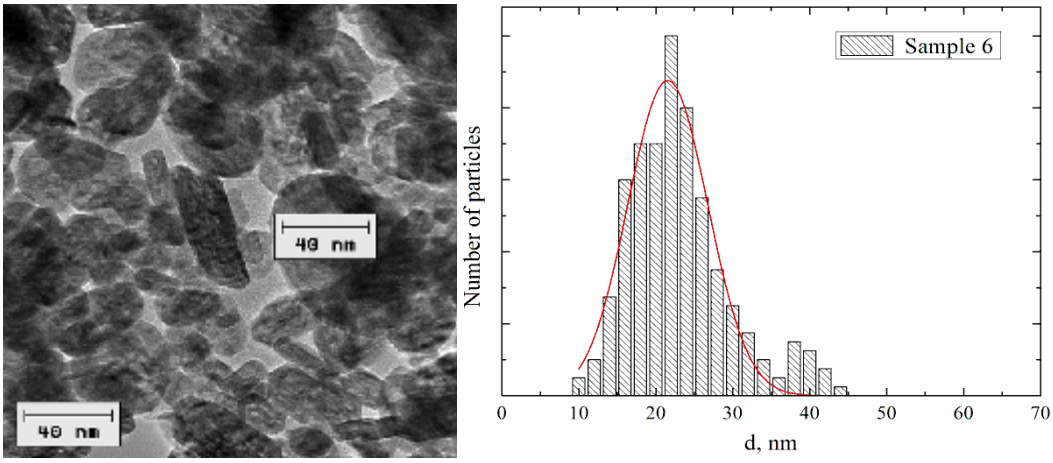


Рисунок 8 - Фотография образца 6 и распределение по размерам

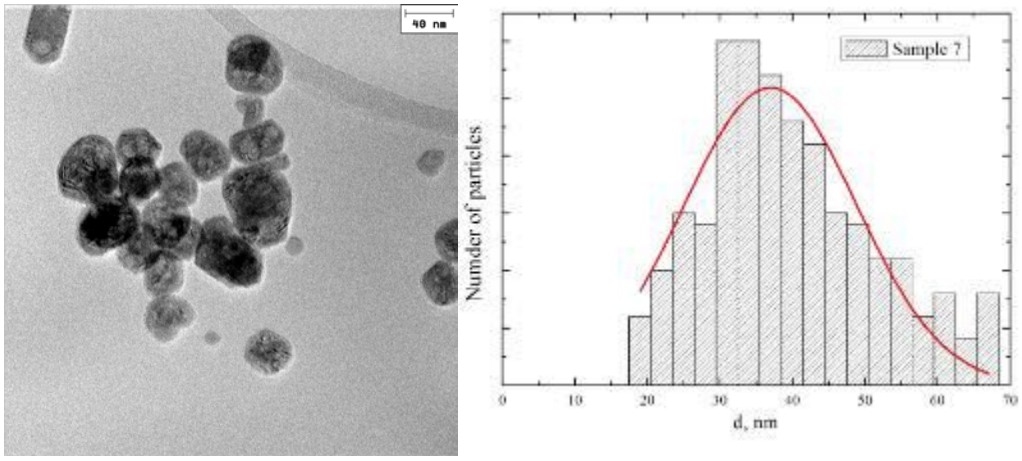


Рисунок 9 - Фотография образца 7 и распределение по размерам

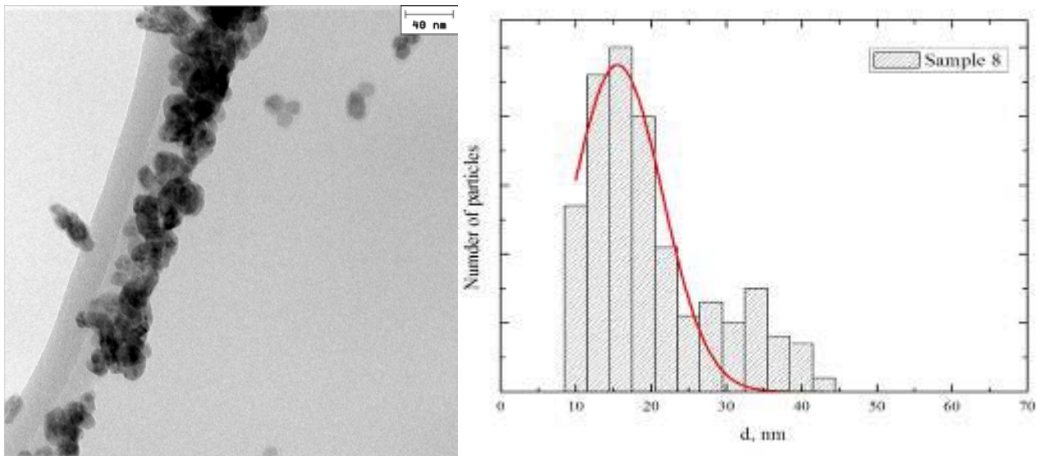


Рисунок 10 - Фотография образца 8 и распределение по размерам

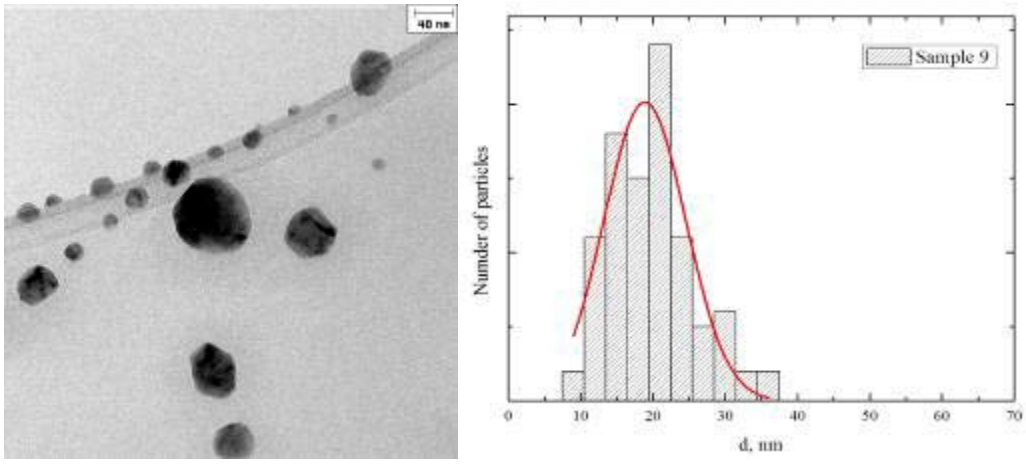


Рисунок 11 - Фотография образца 9 и распределение по размерам

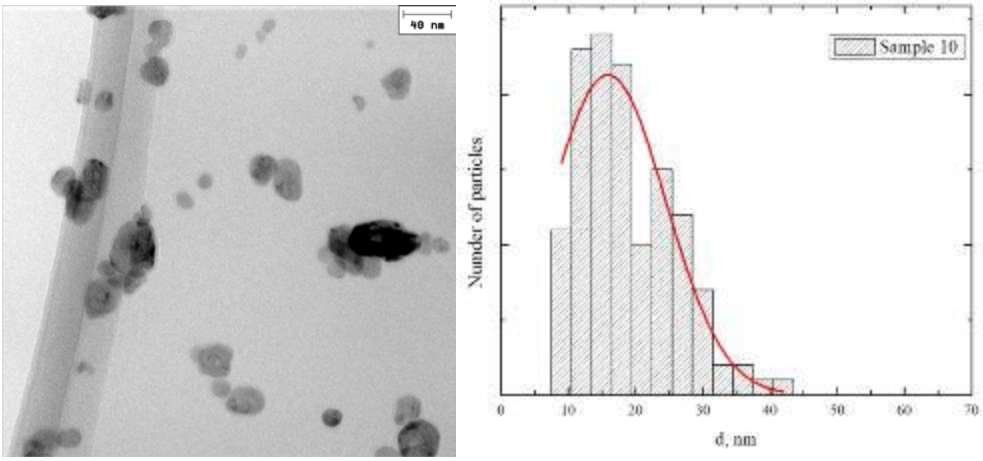


Рисунок 12 - Фотография образца 10 и распределение по размерам

Таким образом, синтезирована серия из 10 образцов. По результатам рентгеноструктурного анализа и данным электронной просвечивающей микроскопии высокого разрешения можно сказать, что синтезированные образцы обладают высокой степенью кристалличности, а также, что различные химические реакции при синтезе образцов влияют на форму полученных частиц. Исследованы ЯМР спектры ^{141}Pr и ^{19}F [2]. Впервые исследован псевдоквадрупольный резонанс ^{141}Pr [3]. Установлено сильное влияние поверхности на скорости ЯМР релаксации.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" ГК П900.

Литература

1. Alakshin, E.M., Development of various methods for PrF3 nanoparticles synthesis [электронный ресурс]/E.M. Alakshin, B.M. Gabidullin, A.T. Gubaidullin, A.V. Klochkov, S.L. Korableva, M.A. Neklyudova, A.M. Sabitova, M.S. Tagirov // arXiv:condmat. - 2011. - v.1104. - p.0208.
2. Alakshin, E. M. Spin kinetics of He-3 in contact with synthesized PrF3 nanoparticles [text] / E.M. Alakshin, R.R. Gazizulin, A.V. Egorov, A.V. Klochkov, S.L. Korableva, V.V. Kuzmin, A.S. Nizamutdinov, M.S. Tagirov, K. Kono, A. Nakao, and A.T. Gubaidullin // J. Low. Temp. Phys. - 2011. - vol.162.- n. 5/6 - p.645 – 652
3. Alakshin, E.M. Nuclear Pseudoquadrupole Resonance of 141Pr in Van Vleck Paramagnet PrF3 [text] / E. M. Alakshin, A. S. Aleksandrov, A. V. Egorov, A. V. Klochkov, S. L. Korableva, and M. S. Tagirov // JETP Letters. - 2011. - V.94. - N.3. - P.259-261

ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛИ ТОКА НА ОСНОВЕ АСИММЕТРИЧНЫХ НАНОСТРУКТУР ФЕРРОМАГНЕТИК-СВЕРХПРОВОДНИК ВО ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Прошин Ю.Н.[1], Авдеев М.В.[1], Царевский С.Л.[1], Хусаинов М.Г.[2],
[1]ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) Федеральный университет,
[2]ГОУ ВПО «Казанский государственный технический университет им. А.Н.Туполева»

Аннотация. Обсуждаются принципиальные схемы переключателей тока на основе асимметричных наноструктур, состоящих из слоев сверхпроводника (S) и ферромагнитного металла (F) и совмещающих в одном образце два канала записи и обработки информации (сверхпроводящий и магнитный). Микроскопически выведена краевая задача с учетом внешнего магнитного поля, примесного рассеяния в F и S металлах, триплетной сверхпроводящей компоненты при неколлинеарных намагниченностях различных F слоев. Получены и проанализированы фазовые диаграммы трехслойных систем FSF и FFS. Найдено, что асимметрия систем и внешнее поле существенно сказывается на конкуренции неоднородных сверхпроводящих и магнитных состояний.

Abstract. Conceptual schemes of current switches on the basis of asymmetrical nanostructures, consisting of superconductor (S) and ferromagnetic metal (F) layers and combining two channels of record and information processing (superconducting and magnetic ones) in common sample, are discussed. The boundary-value problem taking into account an external magnetic field, the impurity scattering in the F and S metals, the triplet superconducting component at noncollinear magnetizations of different F layers is microscopically derived. Phase diagrams of trilayer systems FSF and FFS are obtained and analyzed. It is found, that asymmetry of systems and an external field essentially affects a competition of the inhomogeneous superconducting and magnetic states.

Ключевые слова: сверхпроводимость, эффект близости, магнетизм, магнитное поле, критическая температура

Передача сверхпроводящих свойств от сверхпроводника (S) находящемуся с ним в контакте изначально несверхпроводящему металлу и связанная с этим совокупность явлений и свойств называется эффектом близости. В последние 15-20 лет достигнуты значительные успехи в экспериментальном и теоретическом исследовании этого эффекта в слоистых системах ферромагнетик/сверхпроводник (FS) (см. обзоры [1-3] и приведённые в них ссылки). В отличие от подавляющего большинства работ, в которых исследовались системы с высокой степенью симметрии, в настоящей работе в рамках оригинальной теории эффекта близости рассматривается взаимное влияние и подстройка неоднородной сверхпроводимости и магнетизма в несимметричных трехслойных системах. Асимметричность может быть вызвана различиями: (1) в материале слоев (количеством примесей в них, величинами коэрцитивных и обменных полей для F слоев, значениями затравочных критических температур для S слоев), (2) в их толщинах (d_F, $d_{F'}$ и d_S, $d_{S'}$), (3) в прозрачности границ, (4) в локальном окружении слоев S и F, приводящем к различным граничным условиям и, наконец, (5) в направлениях (*неколлинеарностью*) намагниченностей в F слоях [3-6], которая приводит к генерации спин-триплетной корреляции, затухающей в F металле на значительно больших расстояниях, чем спин-синглетная компонента сверхпроводящего конденсата [3].

Прогресс в области изготовления FS контактов и богатая физика эффекта близости делает эту область исследований весьма актуальной и перспективной для возможных технических приложений. Так в работах [7-9] были предложены модели спиновых переключателей на основе FS систем, переключение которых из сверхпроводящего в резистивное состояние осуществляется слабым магнитным полем (более детально, см. [10-13] и обзор [14].

Далее мы рассматриваем асимметричные трехслойные FSF и FFS наноструктуры в присутствии внешнего магнитного поля и обсуждаем возможности более устойчивой работы спинового клапана.

Основные уравнения. Геометрия и основные обозначения для рассматриваемых систем приведены на рис. 1.

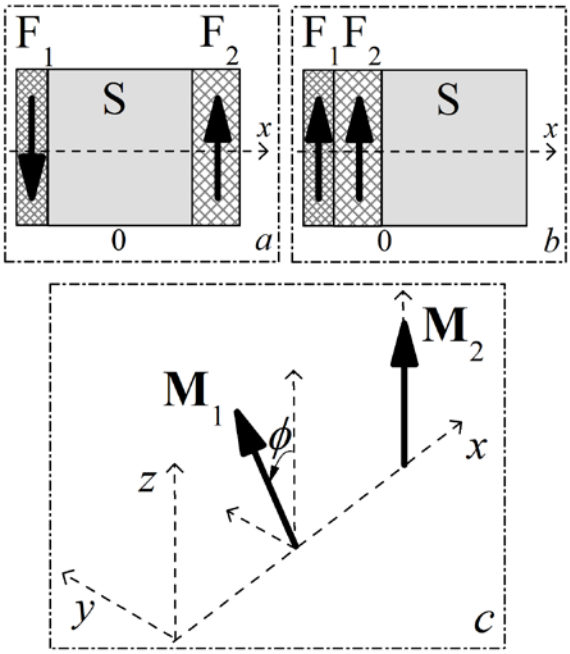


Рис. 1 Геометрия изучаемых систем. Стрелки показывают направления намагниченностей, играющие роль магнитного параметра порядка. Показаны *(a)* трехслойная FSF система с их антипаралелльной (AP) ориентацией ($\phi = \pi$), (*b*) FFS система с паралелльной (P) ориентацией намагниченностей ($\phi = 0$). На панели (*c*) показан общий случай неколлинеарного расположения намагниченностей, (угол ϕ – произволен).

Полагается, что глубина проникновения магнитного поля $\mathbf{H}(0,0,-H)$ много больше толщин S и F слоев ($\lambda_H \gg d_{s,f}$), что позволяет считать поле однородным. Для "грязных" металлов, когда существенно рассеяние электронов проводимости на немагнитных примесях, были получены уравнения Узаделя для парной амплитуды в S и F слоях в присутствии магнитного поля при учете как синглетной (*s*), так и триплетной (*t*) компоненты (по методу [1]). Так же были модифицированы и граничные условия на FS интерфейсе и на свободных границах. Были найдены решения для S слоя FSF системы для синглетной F_s^s и триплетной F_t^s компонент парной амплитуды, а также для правого слоя F_2 (рис. 1*a*) $F_s^{f2}(x,\omega)$ и $F_t^{f2}(x,\omega)$, где верхний индекс у *F* указывает на

принадлежность к S или F области. Определено решение для левого слоя F'_1 (рис 1*a*), учитывающее неколинеарность (рис. 1*c*):

$$F_s^{'f1} = \mathrm{Re}\, F_s^{f1} + i\,\mathrm{Im}\, F_s^{f1}\cos\phi + iF_t^{f1}\sin\phi, \quad F_t^{'f1} = -\mathrm{Im}\, F_s^{f1}\sin\phi + F_t^{f1}\cos\phi,$$

$$F_s^{f1}(x,\omega) = C_{s1}\cosh(k_{h1}(x + d_{f1} + d_s/2)),$$
$$F_t^{f1}(x,\omega) = C_{t1}\cosh(k_{f1}(x + d_{f1} + d_s/2)).$$

Волновые вектора определяются выражениями: $Q_s^2 = \left(2\pi H_c/\Phi_0\right)^2 d_s^2/12$, $k_s^2 = 2\omega/D_s + Q_s^2 h^2$, $k_{h1,2}^2 = 2(\omega - iI_{1,2})(1 - i2I\tau_{f1,2})/D_{f1,2}$, $k_{f1,2}^2 = 2\omega/D_{f1,2}$. $h = H/H_c$ – приведённое магнитное поле (H_c – критическое поле S слоя); – сверхпроводящий параметр порядка, ω – мацубаровская частота, I – величина обменного поля в F металле, D – коэффициент диффузии, а τ – время рассеяния на немагнитных примесях. Амплитуды A и C находятся из граничных условий.

Приведённая критическая температура $t = T_c / T_{cs}$ определяется из

$$\ln t = 2\pi T_c \sum_{\omega>0}\left(\frac{1}{\omega + D_s Q_s^2 h^2/2} + \mathrm{Re}\, A_s(\omega)\frac{\sinh(k_s d_s/2)}{k_s d_s/2} - \frac{1}{\omega}\right).$$

T_{cs} – критическая температура перехода уединенного сверхпроводника. Аналогичные соотношения были получены и для системы FFS.

Фазовые диаграммы. На рис. 2 изображены фазовые диаграммы для несимметричной F_1SF_2 системы в отсутствие внешнего магнитного поля. На рис.2a приведена зависимость $\Delta t = t^{AP} - t^P$ от приведённой толщины слоя F_1 при фиксированном значении толщины слоя F_2. (Здесь и далее $a_f = \upsilon_F^f/2I$ – глубина спиновой жесткости, $\upsilon_F^{s,f}$, $N_{s,f}$ и $\sigma_{s,f}$ – скорость Ферми, плотность состояний и параметр прозрачности границы со стороны S и F металлов соответственно (см. [1]); ξ_{s0} – длина когерентности БКШ). На рис.2b изображены зависимости $t^{AP}(d_{f1})$ и $t^P(d_{f1})$. На рис. 2c показана зависимость приведённой температуры перехода t от относительного угла ϕ между намагниченностями F слоёв при различных значениях толщин d_{f1}/a_{f1} с учетом триплетной составляющей, вклад от которой исчезает при AP ($\phi = \pi$) и P ($\phi = 0$) взаимной ориентации намагниченностей. Для трёхслойных FSF структур всегда выполняется условие $t^{AP} \geq t^P$ [5].

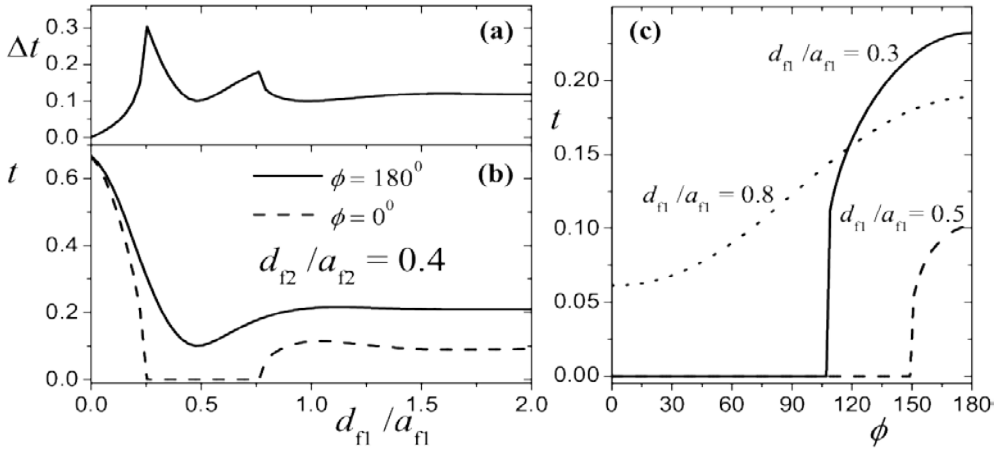


Рис. 2 Фазовые диаграммы для FSF системы: (a) зависимость разности $\Delta t(d_{f1}/a_{f1})$; (b) зависимость приведённой температуры перехода $t(d_{f1}/a_{f1})$ для АР (сплошная линия) и Р (штриховая линия) ориентаций; (c) зависимость $t(\phi)$ при неколлинеарном расположении намагниченностей. Значения параметров: $h = 0$; $2I\tau_f = 0.3$; $d_{f2}/a_{f2} = 0.4$; $d_s/\xi_{s0} = 0.62$; $l_s/\xi_{s0} = 0.2$; $\sigma_s = 1$; $n_{sf} = N_s\upsilon_F^s / N_f\upsilon_F^f = 2.5$; $I/\pi T_{cs} = 6.8$.

Характер зависимости $t(d_{f1})$ сильно зависит от угла ϕ: если при АР ориентации кривая проходит минимум и далее выходит на плато, то уже при $\phi < 150^0$ наблюдается возвратная сверхпроводимость (рис. 2c). При выходе зависимости $\Delta t(d_{f1})$ на плато получено примерно вдвое большее значение $\Delta t \approx 0.1$ (рис. 2a) для несимметричного случая по сравнению с аналогичной для симметричного случая ($d_{f1} = d_{f2} = d_f$), что очень важно для устойчивой работы спинового переключателя.

На рис. 3a показана зависимость $\Delta t(d_{f1}, d_{f2})$. Хорошо видно, что в несимметричном случае Δt имеет более высокие значения. На рис. 3b приведена зависимость $t(d_{f1}, \varphi)$ при $d_{f2}/a_{f2} = 0.4$. При уменьшении угла ϕ (при переходе от АР к Р ориентации) наблюдается подавление сверхпроводимости, что в данном случае приводит к возвратному характеру зависимости $t(d_{f1})$. Рис. 3d количественно иллюстрирует эффект подавления критической температуры системы внешним магнитным полем для FSF структуры, находящейся в АР состоянии. Отметим, что магнитное поле качественно изменяет сам характер зависимости $t(d_{f2})$. Так при $h = 0$ зависимость $t(d_{f2})$ имела один минимум и далее выходила на плато, при увеличении поля наблюдается возвратная сверхпроводимость. На рис. 3c изображена зависимость $\Delta t(d_{f2}, h)$, которая имеет нетривиальный рельеф, что связано с различным влиянием внешнего магнитного поля на температуру перехода для АР и Р состояний.

Кратко обсудим влияние параметров на фазовые диаграммы. Увеличение параметра $2I\tau_f$ приводит к подавлению сверхпроводимости, изменяя при этом и сам характер зависимости. Бльшие значения разности Δt будут реализоваться для сравнительно "грязных" F металлов с малым обменным полем I. При увеличении прозрачности σ_s критическая температура контакта понижается. Отметим также, зависимость $\Delta t(d_{f1},\sigma_{s1})$ для асиметричной системы F_1SF_2 качественно отличается от зависимости $\Delta t(d_f,\sigma_{s1})$ для симметричной системы FSF, когда толщины обоих F слоев ($d_{f1}=d_{f2}=d_f$) меняются синхронно.

Для FFS систем, которым посвящен отдельный доклад Авдеева М.В., отметим только несколько характерных особенностей: 1) минимум $t(\phi)$ может достигаться при отличном от нуля значении угла [6]; 2) для несимметричных F_1F_2S систем максимум $\Delta t(d_{f1,2})$ может быть значительно выше аналогичного значения для симметричной FFS системы, когда толщины обоих F слоев ($d_{f1}=d_{f2}=d_f$) меняются синхронно; 3) при увеличении d_{f2} разность Δt стремиться к нулю, что обусловлено потерей когерентной связи между границами F_1F_2 и F_2S в силу быстрого затухания парной амплитуды в F металле; 4) в отличие от FSF системы, величина Δt может быть отрицательна при определеных значениях параметров.

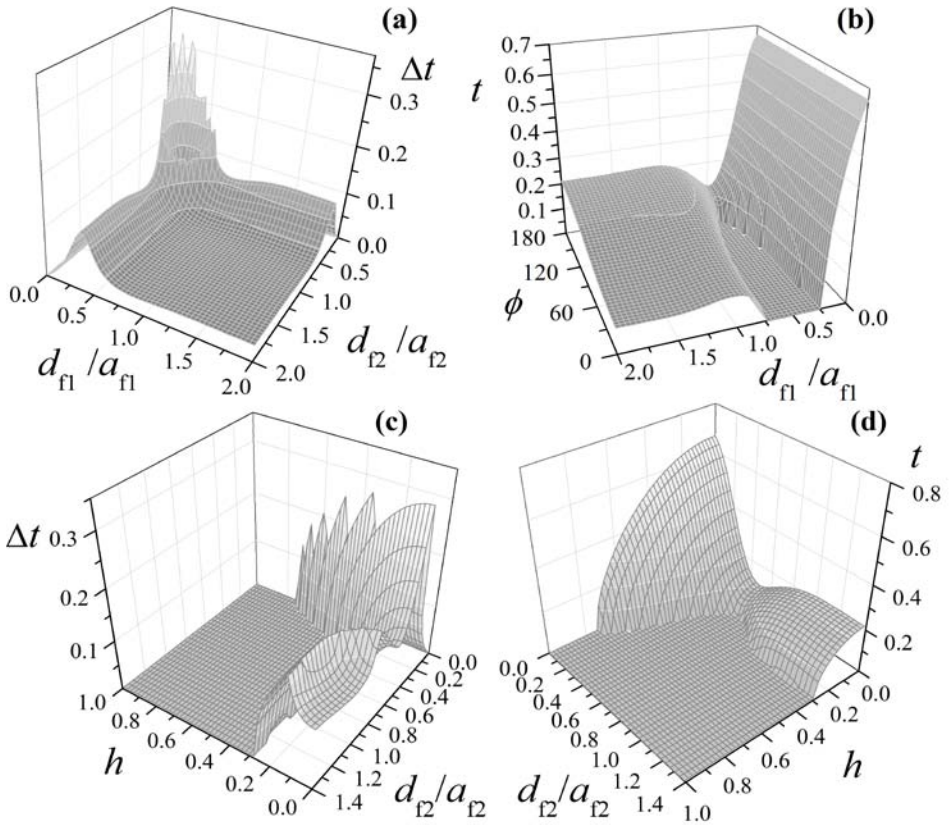


Рис. 3 Фазовые диаграммы для FSF системы: (a) зависимость разности $\Delta t(d_{f1},d_{f2})$, (b) зависимость $t(\phi,d_{f1})$ при $h=0$ (c) зависимость разности $\Delta t(d_{f1},h)$; (в)) зависимость $t^{\mathrm{AP}}(d_{f1},h)$. Значения параметров на рис. 2.

Реально созданные FS контакты не являются идеально симметричными. Наличие асимметрии, при некоторых условиях, может приводить к более высоким, по сравнению с симметричным случаем, значением разности критических температур $\Delta T_c = T_c^{AP} - T_c^{P}$. Получение высоких значений разности ΔT особенно важно для устойчивой работы спинового клапана. В узкой области значений параметров, необходимых для использования рассматриваемых систем в качестве многовариантных переключателей тока – логических элементов сверхпроводящей спинтроники, магнитное поле приводит к существенному изменению фазовых диаграмм.

Работа частично поддержана грантами Минобрнауки РФ в рамках программы “РНП ВШ” и РФФИ (09-02-01521-а).

Литература

1. Изюмов Ю.А., Прошин Ю.Н., Хусаинов М.Г. *УФН*, **172**, 113 (2002)
2. Buzdin A. *Rev. Mod. Phys*. **77**, 935 (2005)
3. Bergeret F.S., Volkov A.F., Efetov, K.B. *Rev. Mod. Phys.*, **77**, 1321 (2005)
4. Bergeret F.S., Volkov A.F., Efetov, K. B. *Phys. Rev. Lett.*, 86(18):4096--4099, 2001.
5. Fominov Ya.V., Golubov A.A., Kupriyanov M.Yu. *JETP Letters*, **77**, 510 (2003)
6. Fominov, Ya. V. *et al*. *Письма в ЖЭТФ*, **91**, 329 (2010)
7. Oh S., Youm D., Beasley, M. *Appl. Phys. Lett*, **71**, 2376 (1997)
8. Buzdin A.I., Vedyayev A.V., Ryzhanova N.V., *Europhys. Lett.*, **48**, 686 (1999); Tagirov L.R., *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 2058 (1999)
9. Proshin Yu.N., *et al. Phys. Rev*. B, **73**, 184514 (2006)
10. Gu J. Y. *et al. Phys. Rev. Lett.*, **89**, 267001 (2002)
11. Potenza A., Marrows C.H. *Phys. Rev. B*, **71**, 180503 (2005)
12. Rusanov A.Yu., Habraken S., Aarts J. *Phys. Rev. B*, **73**, 060505 (2006)
13. Moraru I.C. *et al*. *Phys. Rev. B*, **74**, 220507 (2006)
14. Efetov K. *et al*. *Proximity Effects in Ferromagnet/Superconductor Heterostructures*, vol. 227. Berlin-Heidelberg: Springer, 2007.

УЕДИНЕННАЯ ВОЗВРАТНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ В АСИММЕТРИЧНЫХ ТРИСЛОЯХ ФЕРРОМАГНЕТИК/СВЕРХПРОВОДНИК/ФЕРРОМАГНЕТИК

М.М. Хусаинов [1], М.Г. Хусаинов [1], Ю.Н. Прошин [2],
[1]ГОУ ВПО «Казанский государственный технический университет им. А.Н.Туполева»,
[2]ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) Федеральный университет»)

На основе краевой задачи для функции Эйленбергера исследованы сверхпроводящие и магнитные состояния асимметричных трехслойных (F/S/F’) наноструктур, где F и F’ – ферромагнетики, а S - сверхпроводник. Показано, что 0- и π-фазные сверхпроводящие состояния чистых тонких наноструктур F/S/F’ определяются величиной и знаком электронных корреляций в слоях F и F', а также конкуренцией между однородным спариванием БКШ и неоднородным спариванием Ларкина-Овчинникова-Фулде-Феррелла (ЛОФФ). Предложена новая классификация сверхпроводящих и магнитных состояний таких наноструктур. Предсказана уединенная возвратная сверхпроводимость ЛОФФ-БКШ-ЛОФФ в трехслойках S’/F/S/F'. Непрерывное управление распаривающим фактором в функции Эйленбергера и переходом в состояние с возвратной сверхпроводимостью достигается путем изменения толщины слоев F' и S’. Синусоидально-модулированные состояния 2D ЛОФФ в асимметричных четырехслойках S’/F/S/F’ возможны не только при параллельной, но и при антипараллельной ориентации намагниченностей слоев F и F’. Это существенно облегчает возможность экспериментальной реализации предсказываемых явлений.

Конкуренция сверхпроводящих и магнитных состояний в наноструктурах F/S приводит к ярко выраженной немонотонной зависимости критической температуры T_c от толщины d_f слоев F, к осцилляциям электронной плотности состояний и тока Джозефсона, а также к π-фазной и возвратной сверхпроводимости (см. обзоры [1-4] и ссылки в них). В наших недавних работах [5,6] развита трехмерная (3D) теория эффекта близости, учитывающая пространственные изменения функции Эйленбергера не только поперек слоев F и S, но и вдоль границ раздела F/S. Кроме того, наша теория учитывает величину и знак межэлектронного взаимодействия в ферромагнетике, которым прежние теории (см. [1-3]) безосновательно пренебрегали. Это позволило нам сделать несколько существенных выводов и предсказаний. В частности, в [6] были изучены эффект близости и конкуренция между состояниями БКШ и ЛОФФ [7,8] в куперовском пределе для бислоев F/S и симметричных трислоев F/S/F. Были выведены зависимости T_c от обменного поля I, электронных корреляций $\lambda_{f(s)}$ и толщины $d_{f(s)}$ слоев F(S). В трислоях F/S/F найдены четыре различных состояния 00, π0, 0π и ππ, которые отличаются фазами сверхпроводящего (Δ) и магнитного (I) параметров порядка в соседних F слоях. Предсказано два новых π-фазных сверхпроводящих состояния (π0 и ππ) с электрон-электронным отталкиванием в F слоях (λ_f<0). Двумерное (2D) состояние ЛОФФ (00 или π0) в симметричных трислоях F/S/F оказалось возможным только при подходящих параметрах слоев F и S и при наличии слабого магнитного поля, фиксирующего параллельную ориентацию намагниченностей слоев. В отсутствие поля более высокими T_c обладают π-магнитные состояния БКШ (0π и ππ) с антипараллельными намагниченностями соседних F слоев и полной взаимной компенсацией парамагнитного эффекта обменного поля. На этой основе в [6] было дано

объяснение отсутствия подавления 3D сверхпроводимости в короткопериодных сверхрешетках Gd/La [9,10] и была предсказана константа λ_f в гадолинии.

Сложности с экспериментальной реализацией описанных явлений связаны, прежде всего, с тем, что в большинстве работ исследовались наноструктуры F/S с сильными ферромагнетиками (Fe/V, Gd/Nb, Co/V, Co/Nb, Gd/La) с мощными обменными полями $I > 10^3$ K и низкотемпературными сверхпроводниками с $T_{cs} < 10$ K. Это требует, в частности, для бислоев F/S и симметричных трислоев F/S/F (00 и π0) выполнения условия $d_f << d_s$, необходимого для наблюдения конкуренции состояний БКШ и ЛОФФ (см. наши оценки для наноструктур Gd/La и Gd/La/Gd в [6]). Использование слишком тонких F слоев ограничено наличием критической толщины d_{fm}, ниже которой они становятся немагнитными [1]. В то же время при $d_f > d_{fm}$ для перехода в сверхпроводящее состояние систем F/S и F/S/F (00 и π0) необходимо использовать S слои с d_s порядка или даже больше длины когерентности ξ_s. Это не позволит провести количественное сравнение экспериментальных результатов с теоретическими [6], полученными в куперовском пределе $d_s << \xi_s$. Поэтому ниже мы предлагаем распространить результаты работы [6] на случай асимметричных трехслоек F/S/F' с фиксированными толщинами d_f, d_s слоев F, S и с варьируемой толщиной d_f' слоя F'. Идея здесь проста. Взяв за основу даже не сверхпроводящий бислой F/S, в котором сверхпроводимость подавлена сильным обменным полем, можно, варьируя d_f' около d_f, добиться перехода в π -магнитное состояние БКШ. Разумеется, этот переход будет происходить через состояние ЛОФФ, как при $d_f' < d_f$, так и при $d_f' > d_f$, так как парамагнитный эффект войдет в формулы для T_c с весом, пропорциональным $2I(d_f - d_f')$.

Рассмотрим слои чистого БКШ сверхпроводника S ($0 < z < d_s$), заключенного между двумя чистыми ферромагнетиками F и F', занимающими области – $d_f < z < 0$ и $d_s < z < d_s + d_f'$, соответственно. Здесь и ниже индексы s и f обозначают принадлежность параметров и функций слоям S, F и F'. Запишем уравнения самосогласования Горькова и дифференциальные уравнения для функции Эйленбергера $\Phi(\mathbf{p},\mathbf{q},z,\omega)$ отдельно для слоев S, F и F'. Для S слоя имеем [5,6]

$$\Delta_s(\mathbf{q}_s, z) = 2\lambda_s T \operatorname{Re} \sum_{\omega>0}{}' \left\langle \Phi_s(\mathbf{p}, \mathbf{q}_s, z, \omega) \right\rangle; \tag{1}$$

$$\left[2\tilde{\omega}_s - v_{sz}\xi_{sz}\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right]\Phi_s(\mathbf{p},\mathbf{q}_s,z,\omega) = 2\Delta_s(\mathbf{q}_s,z), \quad 0 < z < d_s, \tag{2}$$

где $\Delta_{s(f)}(\mathbf{q}_{s(f)}, z)$ - 3D параметр порядка, $\lambda_{s(f)}$ – константа межэлектронного взаимодействия, а штрих у знака суммы означает обрезание на дебаевской частоте ω_D; $\omega = \pi T(2n + 1)$ – мацубаровская частота, T - температура, и всюду в работе $\hbar = k_B = \mu_B = 1$. Для корреляционной длины ξ_{sz} и интегрирования по полному телесному углу сферы Ферми использованы следующие обозначения

$$\xi_{sz} = \frac{v_{sz}}{2\tilde{\omega}_s}; \quad \omega_s = 2\tilde{\omega} + i\left(\mathbf{v}_{s\perp}\mathbf{q}_s\right) \quad \ldots \langle \quad \rangle = \oint \frac{d\Omega_p}{4\pi} \ldots \tag{3}$$

Аналогично для F слоя получаем [5,6]

$$\Delta_f(\mathbf{q}_f, z) = 2\lambda_f \pi T \operatorname{Re} \sum_{\omega>0}{}' \left\langle \Phi_f(\mathbf{p}, \mathbf{q}_f, z, \omega) \right\rangle; \tag{4}$$

$$\left[2\tilde{\omega}_f - v_{fz}\xi_{fz}\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right]\Phi_f(\mathbf{p},\mathbf{q}_f,z,\omega) = 2\Delta_f(\mathbf{q}_f,z), \quad -d_f < z < 0 \tag{5}$$

$$\xi_{fz} = \frac{v_{fz}}{2\tilde{\omega}_f}; \quad 2\tilde{\omega}_f = 2\omega + 2\left[I + (\mathbf{q}_f\mathbf{v})_\perp\right]. \tag{6}$$

Здесь $\mathbf{v}_{s(f)} = (\mathbf{v}_{s(f)\perp}, v_{s(f)z})$ - фермиевская скорость с ее проекциями, а 2D-компоненты импульса пар ЛОФФ $\mathbf{q}_f$ и $\mathbf{q}_s$ описывают возможные осцилляции параметра порядка в *x-y* плоскости границы раздела F/S. Для слоя F', занимающего область $d_s < z < d_s + d_f$', соответствующие уравнения для штрихованных величин Φ_f' и Δ_f' аналогичны (4), (5), а корреляционная длина ξ'_{fz} определяется формулой [6]

$$\xi'_{fz} = \frac{v_{fz}}{2\tilde{\omega}'_f}; \quad 2\tilde{\omega}'_f = 2\omega + i\left[\pm 2I + (\mathbf{q}_f\mathbf{v}_f)_\perp\right]. \tag{7}$$

Здесь верхний (нижний) знак соответствует параллельной (антипараллельной) ориентации намагниченностей слоев F и F', то есть 0(π)–фазному магнитному состоянию, соответственно. Граничные условия в случае идеальной прозрачности на первой поверхности раздела F/S ($z = 0$) имеют вид [5,6]

$$\Phi_s(\mathbf{p},\mathbf{q}_s,+0,\omega) = \Phi_f(\mathbf{p},\mathbf{q}_f,-0,\omega); \qquad \xi_{sz}\left.\frac{\partial\Phi_s(\mathbf{p},\mathbf{q}_s,z,\omega)}{\partial z}\right|_{z=+0} = \xi_{fz}\left.\frac{\partial\Phi_f(\mathbf{p},\mathbf{q}_f,z,\omega)}{\partial z}\right|_{z=-0}. \tag{8}$$

На второй границе S/F' ($z = d_s$) имеем [6]

$$\Phi_s(\mathbf{p},\mathbf{q}_s,d_s-0,\omega) = \pm\Phi'_f(\mathbf{p},\mathbf{q}_f,d_s+0,\omega);$$

$$\xi_{sz}\left.\frac{\partial\Phi_s(\mathbf{p},\mathbf{q}_s,z,\omega)}{\partial z}\right|_{z=d_s-0} = \pm\xi'_{fz}\left.\frac{\partial\Phi'_f(\mathbf{p},\mathbf{q}_f,z,\omega)}{\partial z}\right|_{z=d_s+0}, \tag{9}$$

где верхний знак отвечает обычной 0-фазной сверхпроводимости с совпадающими фазами параметров порядка Δ_f и Δ'_f в слоях F и F'. Тогда как, нижний знак соответствует нетрадиционной π-фазной сверхпроводимости, при которой знак параметра порядка Δ_f изменяется на противоположный при переходе через прослойку S.

Далее решаем систему уравнений (2), (5), (8) и (9) аналогично тому, как это сделано в предыдущей работе [6] для симметричных трислоев F/S/F. Из-за обобществления электронных корреляций и парамагнитного эффекта обменного поля, взаимное влияние металлов F, S и F' особенно значительно в куперовском пределе, когда толщины слоев малы: $d_{f(s)}$, d_f'<< $\xi_{f(s)}$, a_f, где $\xi_{f(s)} = v_{f(s)}/2\pi T$ – длина когерентности, а $a_f = v_f/2I$ – длина спиновой жесткости. В этом случае параметр порядка $\Delta(\boldsymbol{\rho},z)$ и функция Эйленбергера $\Phi(\mathbf{p},\boldsymbol{\rho},z,\omega)$ практически постоянны вдоль оси *z* внутри слоев F, S и F', а пространственные изменения возможны только по $\boldsymbol{\rho}$, то есть в плоскости границ F/S/F'.

Наши вычисления для асимметричных трислоев F/S/F' в состояниях 0π и ππ с антипараллельными намагниченностями в слоях F и F' дают следующие выражения для функции Эйленбергера

$$\Phi_s^{0\pi}(\mathbf{p},\mathbf{q},\omega)=\Phi_f^{0\pi}(\mathbf{p},\mathbf{q},\omega)=\Phi_f'^{0\pi}(\mathbf{p},\mathbf{q},\omega)=\frac{2c_s\Delta_{s0}+2(c_f+c_f')\Delta_{f0}}{2\omega+i\Gamma_{0\pi}};$$

$$\Phi_s^{\pi\pi}(\mathbf{p},\mathbf{q},\omega)=\Phi_f^{\pi\pi}(\mathbf{p},\mathbf{q},\omega)=-\Phi_f'^{\pi\pi}(\mathbf{p},\mathbf{q},\omega)=\frac{2c_s\Delta_{s0}+2(c_f-c_f')\Delta_{f0}}{2\omega+i\Gamma_{0\pi}};\qquad(10)$$

$$\Gamma_{0\pi}=\Gamma_{\pi\pi}=2I(c_f-c_f')+(c_f+c_f')\mathbf{q}_f\mathbf{v}_{f\perp}+c_s\mathbf{q}_s\mathbf{v}_{s\perp};$$

$$c_f=\frac{d_f v_{sz}}{d_s v_{fz}+(d_f+d_f')v_{sz}};\quad c_s=\frac{d_s v_{fz}}{d_s v_{fz}+(d_f+d_f')v_{sz}};\ c_f+c_s+c_f'=1.$$

где Δ_{s0} и Δ_{f0} – значения параметра порядка в изолированных пленках S и F, F’, а c_f, c_s, и c_f' - относительные веса слоев F, S, и F’, соответственно. В этих π-магнитных состояниях 0π и ππ распаривающие факторы $2Ic_f$ и $-2Ic_f'$ соседних слоев F и F’, входящие в полюсы функции Эйленбергера, лишь частично компенсируют друг друга. После суммирования по частоте ω в уравнениях Горькова (1) и (4) мы получаем уравнения для приведенных критических температур $t^{0\pi}=T_c^{0\pi}/T_{cs}$ and $t^{\pi\pi}=T_c^{\pi\pi}/T_{cs}$ в виде

$$\ln t^{0\pi}=\frac{\langle c_f+c_f'\rangle(\lambda_f-\lambda_s)}{\lambda_s\left[\langle c_s\rangle\lambda_s+\langle c_f+c_f'\rangle\lambda_f\right]}+\Psi\left(\frac{1}{2}\right)-\mathrm{Re}\left\langle\frac{c_s\lambda_s+(c_f+c_f')\lambda_f}{\langle c_s\rangle\lambda_s+\langle c_f+c_f'\rangle\lambda_f}\Psi\left(\frac{1}{2}+\frac{i\Gamma_{0\pi}}{4\pi T_{cs}t^{0\pi}}\right)\right\rangle;$$

$$\ln t^{\pi\pi}=\frac{\langle(c_f-c_f')\lambda_f-(c_f+c_f')\lambda_s\rangle}{\lambda_s\left[\langle c_s\rangle\lambda_s+\langle c_f-c_f'\rangle\lambda_f\right]}+\Psi\left(\frac{1}{2}\right)-\mathrm{Re}\left\langle\frac{c_s\lambda_s+(c_f-c_f')\lambda_f}{\langle c_s\rangle\lambda_s+\langle c_f-c_f'\rangle\lambda_f}\Psi\left(\frac{1}{2}+\frac{i\Gamma_{0\pi}}{4\pi T_{cs}t^{\pi\pi}}\right)\right\rangle,\qquad(11)$$

где T_{cs} – критическая температура изолированного слоя S, а $\Psi(x)$ – дигамма-функция. Первое из уравнений (11) отвечает обычной 0-фазной сверхпроводимости с эффективным межэлектронным взаимодействием $\lambda_{0\pi}=\langle c_s\rangle\lambda_s+\langle c_f+c_f'\rangle\lambda_f$, реализующейся при $\lambda_f>0$, а второе – нетрадиционной π-фазной сверхпроводимости с $\lambda_{\pi\pi}=\langle c_s\rangle\lambda_s+\langle c_f-c_f'\rangle\lambda_f$ и реализующейся при $\lambda_f<0$. Следует отметить, что механизм возникновения такой необычной π-фазной сверхпроводимости в тонких трислоях F/S/F' чисто корреляционный и не связан с осцилляциями парной амплитуды поперек слоев F и F’ (см. рис. 2 в [6]).

Уравнения (11) допускают непрерывное управление эффективным межэлектронным взаимодействием (первые слагаемые) и эффективным распаривающим фактором $i\Gamma_{0\pi}$ (третьи слагаемые). Это достигается увеличением толщины d_f’ слоя F’ от нуля (*бислой* F/S) до d_f (*симметричный* трислой F/S/F) и дальше к другому асимметричному случаю $d_f' > d_f$. Величины 2D-компонент $\mathbf{q}_f$ и $\mathbf{q}_s$ импульса пар ЛОФФ, входящие в распаривающий фактор $i\Gamma_{0\pi}$, находятся из условия максимума T_c. Для определенности ниже будем считать, что $\mathbf{q}_f=\mathbf{q}_s=\mathbf{q}$ (хотя возможен также случай [5,6] $\mathbf{q}_f\neq 0$, $\mathbf{q}_s=0$). Итак, в асимметричных 0π и ππ трислоях F/S/F' в случае $q=0$ реализуется состояние БКШ, тогда как при $q\neq 0$ - состояние ЛОФФ.

В случае металлов F, F’ и S с одинаковой электронной структурой, то есть с равными фермиевскими скоростями $\mathbf{v}_s=\mathbf{v}_f=\mathbf{v}_F$, но с разными величинами $\lambda_{s(f)}$ и $I_{s(f)}$, относительные веса слоев $\langle c_{f(s)}\rangle=c_{f(s)}=d_{f(s)}/(d_f+d_s+d_f')$ не зависят от углов и уравнения (11) существенно упрощаются. При этом, если $\lambda_f>0$, реализуется 0π состояние, так как $T_c^{0\pi}>T_c^{\pi\pi}$. Напротив, если $\lambda_f<0$ и $d_s\lambda_s>(d_f-d_f')|\lambda_f|$, реализуется ππ состояние, так как в этом случае уже $T_c^{\pi\pi}>T_c^{0\pi}$. В *симметричных* трисло-

ях F/S/F с $d_f = d_f'$ ($c_f = c_f'$) обменные поля Ic_f и $-Ic_f$ соседних F слоев в $\Gamma_{0\pi}$ полностью компенсируют друг друга. Тогда из условия максимума T_c мы получаем, что в π-магнитных состояниях (0π и ππ) $q = \Gamma_{0\pi} = 0$, а критические температуры $T_c^{0\pi}$ и $T_c^{\pi\pi}$ определяются только первыми слагаемыми в уравнениях (11), то есть

$$\ln t^{0\pi} = \frac{2c_f(\lambda_f - \lambda_s)}{\lambda_s(c_s\lambda_s + 2c_f\lambda_f)}, \quad \lambda_f > 0; \qquad \ln t^{\pi\pi} = -\frac{2c_f}{c_s\lambda_s}, \quad \lambda_f < 0 \quad , \qquad (12)$$

как это и было показано в [6].

Кроме того, в трислоях F/S/F' имеются два других состояния 00 и π0, в которых намагниченности слоев F и F' параллельны друг другу. Их приведенные критические температуры t^{00} и $t^{\pi 0}$ определяются, соответственно, первым и вторым уравнениями (11), в которых распаривающий фактор $i\Gamma_{0\pi}$ необходимо заменить на $i\Gamma_{00}$, где

$$\Gamma_{00} = \Gamma_{\pi 0} = (2I + \mathbf{q}_f \mathbf{v}_{f\perp})(c_f + c_f') + c_s \mathbf{q}_s \mathbf{v}_{s\perp} \ . \qquad (13)$$

Эти 00 и π0 состояния обладают значительно более сильным парамагнитным эффектом и низкими T_c по сравнению с предыдущими 0π и ππ состояниями. Для экспериментальной реализации 00 и π0 состояний должны использоваться самые тонкие пленки F и F', что вызывает сложности из-за наличия критической толщины d_{fm}, ниже которой слои F и F' становятся немагнитными [1]. Поэтому далее мы рассмотрим более предпочтительные для экспериментального наблюдения состояния 0π и ππ в асимме тричных трислоях F/S/F' для простейшего случая металлов F, S и F' с одинаковой электронной структурой ($\mathbf{v}_s = \mathbf{v}_f = \mathbf{v}_F$).

Набор диаграмм состояний $T_c^{0\pi}(d_f'/d_s)$ для $\lambda_s = 0.3$ и $\lambda_f = 0.2$, рассчитанных по первой из формул (11), в виде *уединенных пиков с возвратной сверхпроводимостью* и конкуренцией ЛОФФ-БКШ-ЛОФФ при относительно малых толщинах d_f' и при различных значениях d_f/d_s приведен на нижней панели рис. 1. Линия точек максимумов (тонкая штриховая линия) $T_c^{0\pi}(d_f/d_s)$, рассчитанная по первой из формул (12), соответствует симметричным трислоям F/S/F с $d_f' = d_f$. На верхней панели рис. 1 изображены соответствующие зависимости $q(d_f'/d_s)$ в единицах a_f^{-1}.

Аналогичный набор более низких пиков $T_c^{\pi\pi}(d_f'/d_s)$ с возвратной сверхпроводимостью и конкуренцией ЛОФФ-БКШ-ЛОФФ при $\lambda_s = 0.3$ и $\lambda_f = -0.2$, рассчитанных по второй из формул (11), представлен на нижней панели рис. 2. Понижение пиков связано с тем, что линия точек максимумов $T_c^{\pi\pi}(d_f/d_s)$, соответствующая симметричным трислоям F/S/F и рассчитанная по второй из формул (12), проходит существенно ниже для π-фазной сверхпроводимости, чем $T_c^{0\pi}(d_f/d_s)$ в случае 0-фазной (тонкая штриховая линия). В свою очередь это связано с большой разницей в эффективных межэлектронных взаимодействиях $\lambda_{0\pi}$ и $\lambda_{\pi\pi}$. Отметим, что линия максимумов $T_c^{\pi\pi}(d_f/d_s)$ обращается в нуль при $d_f \approx 0.5d_s$, тогда как линия $T_c^{0\pi}(d_f/d_s)$, оставленная здесь для сравнения, простирается до толщин $d_f >> d_s$.

В этой связи на рис. 3 представлены два набора диаграмм состояний $T_c^{0\pi}(d_f'/d_s)$ на фоне соответствующих линий точек максимумов $T_c^{0\pi}(d_f/d_s)$ для сравнительно больших толщин $d_f = 0.5d_s$ и $d_f = 2d_s$ при различных комбинациях параметров λ_s и λ_f . Ясно, что сверхпроводимость в базовых бислоях F/S подавлена мощным обменным полем, но благодаря эффекту близости с наращиваемым слоем F' с противоположным обменным полем, она восстановится в виде уединенного пика. Высота и ширина пиков существенно зависят от соотношения параметров межэлектронного взаимодействия λ_s и λ_f . В отличие от случая малых толщин d_f с малой шириной пиков (рис. 1), здесь ширина пиков значительно больше, что важно для экспериментального обнаружения.

Что касается возможности экспериментального наблюдения уединенной возвратной сверхпроводимости с конкуренцией ЛОФФ-БКШ-ЛОФФ, то мы предлагаем использовать асимметричные трислои Gd/La/Gd'. Действительно, предыдущей работе [6] мы показали, что в сверхрешетках Gd/La с $T_c^{0\pi} = T_{cs} = 5$ K [9,10] межэлектронные взаимодействия одинаковы$\lambda_s = \lambda_f = 0.28$ и сверхпроводимость наступает при любом соотношении толщин d_f и d_s (см. пики под прямой максимумов *c* на рис. 3).

Литература

1. Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Прошин, М.Г. Хусаинов, УФН, 172, 113 (2002).
2. A.I. Buzdin, Rev. Mod. Phys., 77, 935 (2005).
3. K.B. Efetov, I.A.Garifullin, A.F. Volkov, K. Westerholt, in Magnetic Heterostructures, Springer Berlin / Heidelberg , 227, 251 (2008).
4. V.V. Ryazanov et al., J. Low Temp. Phys., 136, 385 (2004).
5. М.Г. Хусаинов, М.М. Хусаинов, Н.М. Иванов, Ю.Н. Прошин, Письма в ЖЭТФ, 89, 730 (2009).
6. М.Г. Хусаинов, М.М. Хусаинов, Н.М. Иванов, Ю.Н. Прошин, Письма в ЖЭТФ, 90, 134 (2009).
7. А.И. Ларкин, Ю.Н. Овчинников, ЖЭТФ, 47, 1136 (1964).
8. P. Fulde, R.A. Ferrell, Phys. Rev., A135, 550 (1964).
9. J.P. Goff, et al., J. Magn. Magn. Mater., 240, 592 (2002).
10. P.P. Deen, et al. J. Phys.: Condens. Matter 17, 3305 (2005).

FLUCTUATION METROLOGY: ITS APPLICATION IN DIFFERENT NANOTHEQNOLOGIES

R.R. Nigmatullin 1, S.I. Osokin 1, V.A. Toboev [2],
Kazan (Volga Region) Federal University,
[2]Department of Mathematics, Chuvash State University, Cheboksary

Аннотация. Разработаны неинвазивные методы редуцированного анализа данных (НИМРАД), которые позволяют оценить ошибку, вносимую при обработке данных и тем самым представить ученым, работающим в области разработки различных нанотехнологий новые методы обработки шумов и сигналов в диапазоне масштабов (10-10^4 нм) и произвольном диапазоне времен. Почему эти методы становятся важными именно в наше время? Дело заключается в том, что вторжение в область действия законов квантовой механики приводят к тому, что полезный сигнал, регистрируемый даже самым чувствительным прибором, всегда будет сопровождаться случайным шумом, издаваемым соседними молекулами, который может появиться в форме случайных колебаний, искаженными другими движениями. Поэтому необходимо предварительно "почистить" регистрируемый сигнал, выделить из него информационную составляющую и постараться представить его в форме, который можно сравнить с другим таким же почищенным сигналом, а затем прочитать их в количественных параметрах, имеющих четкий физический и математический смысл. Такую возможность можно осуществить для произвольных оцифрованных сигналов, имеющих совершенно различную природу (электромагнитную, акустическую, вибрационную и пр.) и сравнить их между собой в единой количественной системе мер. Иными словами, НИМРАД, позволяет создать основы флуктуационной метрологии, когда случайные и их высокочастотные функции можно сравнивать между собой. Такой универсальный подход должен найти самое широкое применение в современных нанотехнологиях.

Abstract. New non-invasive methods of the reduced analysis of data (NIMRAD) have been developed. They allow to evaluate the value of the numerical error that accompanies any noise/signal treatment procedure and thereby to give a new tool for scientists that work actively in nanoscale (10-10^4 nm) region. Why these methods are becoming important in nowadays? Any invasion in quantum mechanical region is accompanied by random noises, vibrations that are produced by neighboring molecules that are distorted by other random movements. So, it is necessary to smooth (clean) initial signal and compare with another "purified" signal. After the procedure of the smoothing it is necessary to "read" them in terms of universal set of the fitting parameters that have clear mathematical and physical meaning. This possibility one can realize for an arbitrary signal having (e/m, acoustic, vibration and another nature and compare them in the unified system of quantitative units. In other words, NIMRAD allows to create the basic of fluctuation metrology, when random function and their fluctuations can be compared with each other. This universal approach should find a wide application in modern nanotechnologies, including medicine and biology.

1. Introduction

In analysis of any random sequence we have three different types of errors:

1. The measurement errors related to equipment used.
2. The uncontrollable errors related to the model (physical, mathematical) chosen.

3. The uncontrollable errors related to treatment procedure.

The basic question can be formulated as follows.

Is it possible to eliminate the errors related to points 2 and 3? Recent investigations of the author of this paper show that answer can be definitely *positive*.

The author of this paper suggests the unique (not having similar analogies) methods related to a quantitative "reading" of an arbitrary random sequence having different (technical, geological, economical, medical, and etc.) origin. These suggested methods have the following remarkable properties:

P1. These methods are *noninvasive* i.e. they contain only *controllable* errors related to transformations of the random sequence considered. Thanks to this property they have doubtless advantages before invasive methods as: the classical Fourier-transform (the well-known Gibbs oscillations phenomenon), wavelet transformations and other recently developed methods that contain uncontrollable errors and correlations.

P2. Using new methods any random sequence can be read "quantitatively" and, if it is necessary, can be compared with another sequence with the usage of *a 'universal'* set of the reduced (fitting) parameters.

P3. These suggested methods are completely free from any *a priori* (model) assumption related to statistical nature of the random sequence analyzed.

These three basic properties make these methods as indispensable and universal tool for analysis of random sequences having different statistical nature.

At present time in accordance with ideology of their construction they can be divided on three independent parts.

1.1. The procedure of the optimal linear smoothing (POLS)

This method helps to find the optimal and smoothed trend (pseudo-fitting) function and divide it from their relative fluctuations. Let us suppose that the random sequence considered contains large-scale fluctuations (trend) and high-frequency fluctuations, which are usually determined as a "noise". In order to separate those from each other we use the procedure of the optimal *linear* smoothing (POLS) with the use of Gaussian kernel. This procedure is defined as

$$\tilde{y} = Gsm(x, y, w) = \frac{\sum_{j=1}^{N} K\left(\frac{x_i - x_j}{w}\right) y_j}{\sum_{j=1}^{N} K\left(\frac{x_i - x_j}{w}\right)}, \quad K(t) = \exp\left(-t^2/2\right). \tag{1}$$

Here the function $K(t)$ defines the Gaussian kernel, the value w defines the fixed width of the smoothing window. The set y_j (j = 1,2,…,N) defines the initial noisy sequence. In spite of the fact that there are many smoothing functions imbedded in many mathematical programs this chosen function has two important features: (a) the transformed smoothed function (1) is obtained in the result of *linear* transformation and does not have uncontrollable error; (b) the value of the smoothing window (w) is adjustable (fitting) parameter and accept *any* value. This function in a certain sense can be considered as a *pseudo-fitting function*, which is not associated directly with a specific model describing the desired process. The value of the optimal window w_{opt} is chosen from the condition

$$\Delta n_j = y_j - Gsm(x, \tilde{y}, w),$$
$$\tilde{y}_{w'} = Gsm(x, y_w, w'),\ w' < w, \tag{2}$$
$$\min(\mathrm{Re}\,lErr) = \left(\frac{stdev(|y_{w'} - y_w|)}{mean(y_w)} \right) \cdot 100\%.$$

This procedure automatically decreases the value of the initial fluctuations and helps to find the optimal value of the parameter w minimizing the value of the relative error. In many model calculations realized this optimal value w_{opt} *does* exist that helps to find the optimal smoothed curve (trend) describing the large-scale fluctuations. The desired trend minimizing the value of the relative error is described by expression

$$\tilde{y} = Gsm(x, y, \tilde{w}),\ \tilde{w} \equiv w_{opt}. \tag{3}$$

After calculation of the optimal trend it becomes possible to divide initial random sequence on two parts: (a) the optimal trend expressed by relationship (3) and (b) detrended sequence representing the values of the *relative fluctuations*, which is expressed as

$$srf = y - \tilde{y}. \tag{4}$$

Here *srf* defines the detrended sequence of the relative fluctuations. This method helps to divide initial noise on two parts (trend defined here as the pseudo-fitting function) and relative fluctuations. Nontrivial examples of application of the POLS for analysis of real data can be found in papers [1, 2].

1.2. The statistics of the fractional moments and detection of the statistical proximity

The second method [3,4,10] is based on the generalization of the conceptions of integer moments. One can define the generalized moments of any (real or complex) order and operate with a function depending on the index of a moment p, which is chosen as an *independent* parameter. In order to consider all moments in the dimensionless units one can define the *generalized mean value* (GMV) function. This function has one important property. It can be fitted (with controllable error) by means of a set of exponential functions, entering in the GMV-function and so the latter one can be approximately presented in the following form

$$G_p = \left(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} nin_j^{\,p} \right) \equiv \left(\Delta_p \right)^{1/p} \cong g_{mx} \left(1 + \sum_{k=1}^{s} a_k \exp\left(-\lambda_k p \right) \right)^{1/p}. \tag{5}$$

The first sum in (5) determines the value of the moment Δ_p of the pth order ($0 < p < \infty$), the second sum corresponds to the approximate values of the moment Δ_p and GMV-function which is determined by the intermediate expression in (5). The relationship (5) does not contain uncontrollable transformations. Its second part can be fitted by the eigen-coordinates (ECs) method (described in detail in papers [5-8]) under approximate function with the value of the relative error that can be always evaluated. Relationship (5) shows also that any random sequence nin_j ($j = 1,2,\ldots,N$) can be presented in the form of the monotonically increasing GMV-function in the space of the fractional moments. This space can be one-dimensional (real moments) or multidimensional (if the sequences are two-dimensional or in the case when the values of moments are expressed by complex values). These generalizations are considered in detail in papers of the author [9-10]. Application of the GMV-functions for construction of calibration curves [7-10], and for detailed analysis of complex optical spectra [7] proved its definite effectiveness. Recently the author of these suggestions has discovered that GMV-

function can be used for detection of the *statistical proximity* of two or more random sequences compared. If two GMV-functions being plotted with respect to each other form a segment of the straight line, then two initial sequences are determined as statistically close to each other. So, the fitting parameters to the straight line can be used as quantitative measure of the statistical proximity. At least one can use 4 parameters: Tg (the value of the slope, which should be located in the interval: $0 < Tg \leq 1$), B (intercept), Relerr(%) (relative error showing the accuracy to the straight line fitting) and the PCC (Pearson correlation coefficient). Moving in this constructive direction related to the generalization of the concept of the moments 'tuned' for calculation of different discrete sequences, one can define the *generalized Pearson correlation* (GPC) function, which enables to evaluate true correlations between two or more random sequences on all set of the given moments. The GPCF is determined as [8,10]

$$GP_p = \frac{G_p(1,2)}{\sqrt{G_p(1,1)}\sqrt{G_p(2,2)}},\ G_p(1,2) = \left(\frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N}\left|nin(1)_j \cdot nin(2)_j\right|^p\right)^{1/p}. \qquad (6)$$

Expression (6) at $p = 1$ coincides with the usual Pearson correlation coefficient, which describes only one value of possible correlations existing between two random sequences compared. Analysis of the GPCF (6) shows that this function has clearly pronounced asymptotic region at large values of the moments p ($p \to \infty$) and passes through a possible minimal value starting from the unit value at $p = 0$. In order to satisfy the Coshy inequality the random sequences compared $nin(1,2)_j$ should be *strictly* positive. This asymptotic value GP_p at large values of $p \to \infty$ can be associated with *true* value of correlations arising between two random sequences. The model calculations show that function (6) has unique sensitivity to the presence of a small signal (perturbation) and enables to fix the presence of one 'strange' point among million(!) 'native' points. I.e. the ratio S/N can constitute the value 10^{-6}! One can stress here that correlations evaluated with the help of the GMV and GPC-functions are *different*. The first function takes into account the correlations that do *not* depend on position of the points considered while the latter one takes into account the *inter-correlations* between the random points of two sequences compared.

The statistics of the fractional moments is in the initial state of its development but the first nontrivial results shown in the recent publications of the author [8, 9-12] demonstrates the high effectiveness of this generalized statistics especially in evaluation of the statistical proximity between different trends.

2. The universal distribution function of the relative fluctuations (UDFRF)

When the calculated trend obtained from relationship (3) is subtracted from initial noise we obtain the sequence of the relative fluctuations: ($nin_j - tr_j = srf_j$) that is defined by relationship (4). For further purposes it is convenient to divide this sequence on two parts (positive and negative) in accordance with the following relationship

$$srf_j^{(\pm)} = \pm\frac{1}{2}\left(srf_j \pm \left|srf_j\right|\right). \qquad (7)$$

Then these random sequences $srf_j^{(\pm)}$ are ranged (sorted) over their amplitudes in decreasing order ($srf_1 \geq srf_2 \geq \ldots \geq srf_N$)

$$R_j^{(\pm)} = sort\left(srf_j^{(\pm)}\right), \qquad (8)$$

for obtaining the desired SRA, including its positive and negative parts. We want to mark here that separation (7) has very useful peculiarity. It makes two random sequences $srf_j^{(\pm)}$ *orthogonal* to each other (because their scalar product

$\sum_{j=1}^{N}\left(srf_j^{(+)} \cdot srf_j^{(-)}\right) = 0$). This mutual orthogonality helps in detection of a small perturbation that can appear in neighboring sequences. Let us define the linear principle of the strongly-correlated variables. If two random variables X and Y, being plotted relatively each other, form a curve close to the straight line then we define them as the strongly-correlated variables. Mathematically this condition is expressed in the form

$$Y(X) = a \cdot X + b \tag{9}$$

For verification of the linear principle of the strongly-correlated variables (LPSCV) the following plots for random variables from (8) are tested

$$\begin{aligned} &R_j^{(-)}(R_m^{(+)}) \cong a_m R_j^{(+)} + b_m, \\ &m = j,\, j \pm s,\, j \pm 2s, \ldots, . \end{aligned} \tag{10}$$

Here the parameter s defines an unknown period T expressed in some appropriate units. From the LPCV one can find the universal distribution function for the strongly correlated variables and describe many random sequences in terms of its fitting parameters. We do not have much room for description of other non-invasive methods, based on the physical meaning of the fractional integral with complex exponent [11].

3. Possible applications of the results obtained

Different examples of realization of this approach on possible available data (including various physical experiments performed in different laboratories and human economical activity) have been considered in recent paper [12]. The author thinks that this general procedure can be applied as a basic approach for consideration and classification of different nanonoises [1,9]. The author considers also that this general approach outlined in this paper helps to calibrate different detectors and sensors and will be useful in verification of complex equipment comparing the pattern (reference) device with the tested one. At present time, this original and general methodology is in the state of its verification and testing and so other examples, where this approach proves its effectiveness will be a subject of further publications. For potential readers and specialists in signal/noise processing we show only recent publications [13-16] made in tight collaboration with Russian and foreign colleagues.

References

1. R.R. Nigmatullin, D. Baleanu, E. Dinç and A.O. Solak. Characterization of a benzoic acid modified glassy carbon electrode expressed quantitatively by new statistical parameters, Physica E, 2009; 41(4): 609.
2. R.R. Nigmatullin. The statistics of the fractional moments: Is there any chance to read "quantitatively" any randomness? Journal of Signal Processing, 2006; 86: 2529.
3. R.R. Nigmatullin and G. Smith. The generalized mean value function approach: new statistical tool for the detection of weak signals in spectroscopy. Journal Phys. D: Applied Physics 2005; 38: 328.
4. Nigmatullin R.R., Eigen-Coordinates: New method of identification of analytical functions in experimental measurements. - Applied Magnetic Resonance, 1998; 14: 601.
5. Nigmatullin R.R., Recognition of nonextensive statistic distribution by the eigen- coordinates method. Physica A, 2000; 285: 547.

6. Abdul-Gader Jafar M.M., Nigmatullin R.R. Identification of a New Function Model for the AC-impedance of Thermally Evaporated (undoped) Selenium Films Using the Eigen-Coordinates Method. Thin Solid Films, 2001; 396: 280.

7. R.R. Nigmatullin, A. Moroz, and G. Smith. Application of the Generalized Mean Value Function to the Statistical Detection of Water in Decane by Near-Infrared Spectroscopy. Physica A. 2005; 352: 379.

8. R. R. Nigmatullin and S. O. Nelson. New quantitative "reading" of dielectric spectra of complex biological systems. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2006; 13(6): 1325.

9. R.R. Nigmatullin, S.I. Osokin and S.O. Nelson. Application of fractional-moments statistics to data for two-phase dielectric mixtures. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation 2008; 15(5): 1385.

10. R.R. Nigmatullin, A.A. Arbuzov and S.O. Nelson. Dielectric Relaxation of Complex Systems: Quality Sensing and Dielectric Properties of Honeydew Melons from 10 MHZ to 1.8 GHZ. Journal of Instruments (JINST). 2006; N1:-P10002.

11. R.R. Nigmatullin and A. Le Mehaute. Is there a geometrical/physical meaning of the fractional integral with complex exponent? Journal of Non-Crystalline Solids. 2005; 351: 2888.

12. R.R. Nigmatullin. Strongly Correlated Variables and Existence of the Universal Disctribution Function for Relative Fluctuations. Physics of Wave Phenomena. 2008; **16**(2): 119.

13. R.R. Nigmatullin, S.I.Osokin and V.A. Toboev. "NAFASS: Discrete spectroscopy of random signals". Chaos, Solitons and Fractals **44** (2011) 226.

14. Baleanu C.M, Nigmatullin R.R, Cetin S.S, D.Baleanu, S. Ozcelik. New method and treatment technique applied to interband transition in $GaAs_{1-x}$ P_x ternary alloys. Central European Journal of Physics **9**(3) (2011) 729.

15. R.R. Nigmatullin, I.I. Popov, and D. Baleanu. Predictions based on the cumulative curves: Basic principles and nontrivial example. Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation. **16** (2011) 895.

16. S.S. Cetin, C.M. Baleanu, R.R. Nigmatullin, D. Baleanu, S.Ozcelik. Chemical Bonding Structure of TiO_2 Thin Films grown on N-Type Si. Thin Solid Films, doi:10.1016/j.tsf. 2011.04.021.

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕБРОСА В ДЖОЗЕФСОНОВСКИХ НАНОКОНТАКТАХ

В.А. Туманов, Ю.Н. Прошин,
ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Аннотация. Рассматривается эффект Джозефсона в трехслойной симметричной системе сверхпроводник-ферромагнетик-сверхпроводник (SFS). В рамках теории эффекта близости вычисляется ток Джозефсона как функция толщины ферромагнетика с учетом процессов переброса на внутренней границе. Учитывается зависимость критической температуры от разности фаз параметра порядка. Достигнуто хорошее согласие теории с экспериментом.

Abstract. We consider the Josephson effect in a three-layer symmetric superconductor-ferromagnet-superconductor (SFS) system. In the framework of the proximity effect theory we calculate the Josephson current as a function of the ferromagnet thickness, taking into account the Umklapp processes at the internal boundary and the critical temperature dependence of the order parameter phase difference. The results of the calculations are in good agreement with experimental data.

Ключевые слова: эффект Джозефсона, эффект близости, процессы переброса.

В 1962 году Джозефсон в работе [1] предсказал возможность протекания сверхпроводящего тока между слабо связанными сверхпроводниками (например, разделенными диэлектрической прослойкой). Позднее это явление было названо его именем. Эффект Джозефсона лежит в основе принципа работы сверхпроводящих квантовых интерференционных устройств (SQID), которые широко применяются в высокоточной измерительной аппаратуре.

Сосуществование сверхпроводимости и магнетизма в однородной среде наблюдается при соблюдении весьма специфических условий [2], но оно вполне возможно при пространственном разделении областей действия – в искусственных слоистых наноструктурах сверхпроводник-ферромагнетик (SF) – за счет эффекта близости [3]. Из-за взаимной подстройки сверхпроводящих и магнитных состояний в этих гетерогенных структурах возникает ряд очень интересных и ярких эффектов, в частности, в таких системах наблюдается немонотонная зависимость тока Джозефсона и критической температуры от толщины ферромагнитного слоя d_f (см. обзоры [3-6] и приведенные в них ссылки). Впервые возможность осцилляций критического тока в зависимости от толщины F слоя (в грязном пределе) была показана в работе [7], однако, вопрос количественного описания экспериментов по измерению критического тока остается открытым [8]. В работе [9] была предсказана возможность существования так называемой π фазной сверхпроводимости (Рис.1), что для SFS систем было подтверждено на эксперименте [10].

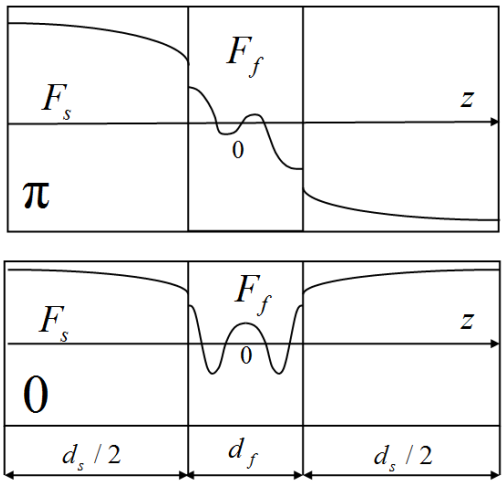


Рис.1. Изображение модельной SFS системы с использованными обозначениями. Схематическое представление поведения парной амплитуды F в случае 0-фазной (нижняя панель) и π фазной (верхняя панель) сверхпроводимости.

В работе вычисляется ток Джозефсона в симметричных системах сверхпроводник-ферромагнетик-сверхпроводник (SFS) как функция толщины слоя ферромагнетика d_f. Учитывается зависимость критической температуры трислоя T_c от разности фаз параметра порядка φ. Существуют основания полагать, что такая зависимость особенно существенна в том же диапазоне параметров, когда выражена немонотонная зависимость критической температуры от толщины ферромагнетика. Существующие варианты теории [4,5] при расчете тока Джозефсона, в большинстве случаев, рассматривают бесконечно толстые слои сверхпроводника. Такой подход позволяет корректно описать физику явления, но не позволяет в рамках одной модели рассмотреть критическую температуру и ток Джозефсона. Отметим, что для описания осцилляций критического тока в зависимости от толщины ферромагнитного слоя d_f, обнаруженных в работе [10], была предложена модель с учетом s-d рассеяния электронов [8]. В настоящей работе показано, что осцилляции критического тока можно объяснить в рамках другой модели эффекта близости, учитывающей процессы переброса.

Теория эффекта близости, адекватная слоистой природе SF структур, должна учитывать пространственные изменения парной амплитуды не только поперек слоев F и S, но и в плоскости границы [3]. Это связано с тем, что процессы превращения пар Бардина-Купера-Шриффера (БКШ) в пары Ларкина-Овчинникова-Фульде-Феррелла (ЛОФФ) [11,12] с ненулевым волновым вектором пар $\mathbf{k}$ при переходе SF границы могут происходить без сохранения поперечной компоненты квазиимпульса $\mathbf{q}$ [3]. Таким образом, наряду с процессами с сохранением поперечной компоненты квазиимпульса (1D случай), нужно также учитывать и процессы переброса, при этом изменение поперечной компоненты квазиимпульса $\mathbf{k} = \mathbf{k}_{\|} + \mathbf{q}_{s(f)}$ равно вектору обратной решетки пар ЛОФФ (3D случай). Здесь и далее нижний индекс $s(f)$ означает принадлежность величины к сверхпроводнику (ферромагнетику). Модуль вектора $\mathbf{q}_f$ по порядку величины равен π/a_f (a_f – длина спиновой жесткости) [3]. В данной работе трехслойная система SFS рассматривается в грязном пределе [5] l_s, $\xi_f << \xi_s$; l_f, $a_f << \xi_f$,где $\xi_{f(s)}$ – длина когерентности, $l_{f(s)}$ – длина свободного пробега. В этом приближении можно записать уравнения Узаделя для двумерного фурье-образа парной амплитуды $F(\mathbf{q},z,\omega)$ [3]

$$\begin{cases} \left[\omega + Ii + \frac{1}{2}D_f\left(I\right)\left(\mathbf{q}_f^2 - \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\right]F_f(\mathbf{q}_f, z, \omega) = \Delta_f(\mathbf{q}_f, z), \\ \left[\omega + \frac{1}{2}D_s\left(\mathbf{q}_s^2 - \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\right]F_s(\mathbf{q}_s, z, \omega) = \Delta_s(\mathbf{q}_s, z), \end{cases} \quad (1)$$

где $\Delta_{s(f)}(\mathbf{q},z)$ – двумерные Фурье-образы сверхпроводящих параметров порядка, Δ_f в дальнейшем полагается равным нулю; $\omega = (2n + 1)\pi T$ – мацубаровские частоты (T – температура, n – целые числа); параметр $D_f(I)$ зависит от величины обменного поля I и является комплексным [3]: $D_f(I) = D_f/(1 + i2I\tau_f)$, при $2I\tau_f << 1$, $D_f(I) = 3D_f/(1 + i2I\tau_f)$ при $2I\tau_f >> 1$, где $D_{f(s)} = v_{f(s)}l_{f(s)}/3$ – обычный коэффициент диффузии, $\tau_{f(s)} = l_{f(s)}/v_{f(s)}$, $v_{f(s)}$ –скорость электронов на поверхности Ферми. Здесь и далее $\hbar = k_B = \mu_B = 1$, где $\hbar$ – постоянная Планка, k_B – постоянная Больцмана, μ_B – магнетон Бора. Граничные условия на каждой плоскости раздела соответствуют условиям Куприянова-Лукичева [13] и имеют вид [3]

$$\frac{4D_s}{\sigma_s v_s}\frac{\partial F_s(\mathbf{q}_s, z, \omega)}{\partial z}\bigg|_{z=\pm\frac{d_f}{2}\pm 0} = \frac{4D_f(I)}{\sigma_f v_f}\frac{\partial F_f(\mathbf{q}_f, z, \omega)}{\partial z}\bigg|_{z=\pm\frac{d_f}{2}\mp 0} = F_s(\mathbf{q}_s, z, \omega) - F_f(\mathbf{q}_f, z, \omega), \quad (2)$$

где параметр $0 < \sigma_{f(s)} < \infty$ характеризует прозрачность границ, $d_{s(f)}$ – толщина слоя сверхпроводника (ферромагнетика).

Для простоты мы пренебрегаем потоком куперовских пар через внешние границы. Дело в том, что в большинстве экспериментов используются точечные контакты, и на большей части внешней границы ток остается равным нулю. В одномодовом приближении выражения (1) и (2), совместно с уравнениями самосогласования Горькова [5], образуют замкнутую систему уравнений на приведенную критическую температуру $t=T/T_{cs}$ (T_{cs} критическая температура уединенного сверхпроводника) для 0 и π фазного случая [3]. При этом модуль поперечной компоненты квазиимпульса q_f определяется из условия минимума свободной энергии, что соответствует максимуму критической температуры.

Энергию трислоя SFS можно представить в виде суммы энергии сверхпроводящего слоя E_s и энергии Джозефсоновского контакта E_J, вычисленной без учета эффекта близости. Последняя имеет вид [5]

$$E_J = \Phi_0 I_{c0}\left(1 - \cos\varphi\right)/2\pi c, \quad (3)$$

где I_{c0} – амплитудное значение тока Джозефсона без учета эффекта близости, Φ_0 – квант магнитного потока, c – скорость света. Ток Джозефсона пропорционален производной от энергии системы E по разности фаз параметра порядка φ [5]

$$I_s = (2e/\hbar)\frac{\partial(E_s + E_J)}{\partial\varphi}. \quad (4)$$

Рассмотрим случай, когда температура системы близка к температуре фазового перехода. Для простоты учтем E_s как энергию однородного сверхпроводника, вычисленную согласно теории БКШ, и ограничимся первыми членами разложения по степеням Δ. В таком приближении выражение для сверхпроводящего тока имеет вид

$$I_s(\varphi) = 2eN(0)S\left((2.24\frac{\Delta^2}{T_c} - 10.24T_c)d_s\frac{\partial}{\partial\varphi}T_c(\varphi) + \frac{\Phi_0 J_{c0}\sin\varphi}{2\pi cN(0)S}\right), \quad (5)$$

где $N(0)$ – число электронных состояний, S – площадь контакта. $T_c(\varphi)$ максимизируется по q_f. При температуре близкой к критической первое слагаемое в (5) значительно больше второго, что понятно с физической точки зрения: в непосредственной близости фазового перехода минимуму энергии должно соответствовать состояние с большим T_c. Величина I_{c0} может быть найдена путем решения краевой задачи для парной амплитуды в F слое [14] используя выражение для сверхпроводящего тока [5]. Учитывая, что функция $T_c(\varphi)$ является периодической и, в подавляющем большинстве случаев, достигает максимума либо минимума в точках 0 и π [3,5], её можно интерполировать как

$$T_c(\varphi) \approx \frac{\cos\varphi(T_c(0) - T_c(\pi)) + (T_c(0) + T_c(\pi))}{2}, \quad (6)$$

где $T_c(0)$ и $T_c(\pi)$ вычисляются из уравнений на приведенную критическую температуру. С учетом приближения (6) выражение (5) принимает вид

$$I_s = 2e|\Delta|^2 N(0)Sd_s\left(\left(10.24\left(\frac{T_{cs}}{|\Delta|}\right)^2 t - \frac{2.24}{t}\right)\frac{(t(0) - t(\pi))}{2} + \frac{\Phi_0 I_{c0}}{|\Delta|^2 2\pi cN(0)Sd_s}\right)\sin\varphi. \quad (7)$$

Модуль величины в скобках обозначим за Y – эта величина пропорциональна критическому току Джозефсона[14].

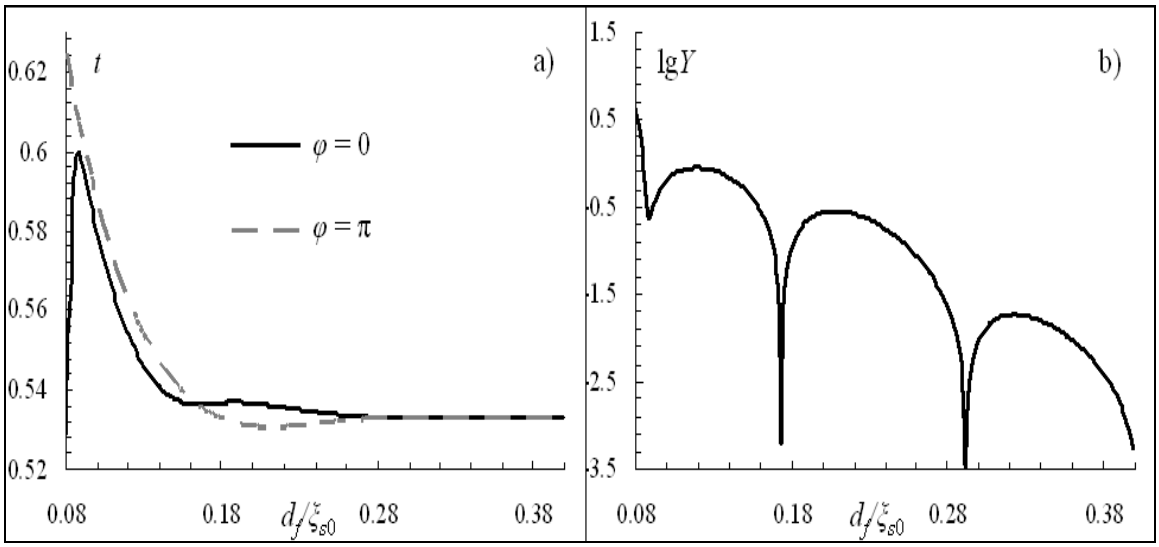


Рис.2 Зависимость критической температуры t (панель a) и величины Y, пропорциональной току Джозефсона (панель b), отнесенной к длине когерентности БКШ ξ_{s0}. Параметры теории: $(\Delta/T_{cs})^2 = 0.1$, $n_{sf} = 1$, $l_s = 0.25\xi_{s0}$, $d_s = 0.7\xi_{s0}$, $2I\tau_f = 3.6$, $\sigma_s = 4$.

На Рис. 2 представлены зависимости приведенной критической температуры и логарифма величины Y как функция толщины F слоя. Широкой линией показано поведение приведенной критической температуры t в отсутствии сверхпроводящего тока с учетом процессов переброса. Узкими линиями показано поведение t без учета процессов переброса: штрихованной линией – в 0 фазном случае, штрихпунктирной – в π фазном случае. Из формулы (7) следует, что в непосредственной близости фазового перехода модуль и знак критического тока обуслов-

лены зависимостью критической температуры от разности фаз параметра порядка, если таковая наблюдается. При температурах несколько ниже критической оба слагаемые, стоящие в скобках в выражении (7), близки по модулю в рассмотренном нами диапазоне параметров, и осцилляции критического тока обусловлены их совместным влиянием (см. Рис.2).

Проведем сравнение наших результатов с экспериментом, описанным в [10] и дополненным новыми данными [15]. В работе [10] исследовался трехслойный контакт $Nb/Cu_{0.47}Ni_{0.53}/Nb$. Толщина ниобия в данном эксперименте d_s=1100*nm*. Оценив критическую температуру системы SFS, можно заключить, что при любой толщине ферромагнетика критическая температура существенно не отличается от критической температуры уединенного сверхпроводника, что и наблюдается экспериментально. В работе [10] проводилось также измерение критической температуры бислоя $Nb/Cu_{0.47}Ni_{0.53}$ как функции толщины F слоя при толщине сверхпроводящего ниобия 110*nm*. Проведенная нами подгонка теории [3] под эксперимент показала, что для данных экспериментов характерна низкая проницаемость границ σ. Это подтверждается самим существованием сверхпроводимости в этой двухслойной системе, даже когда ферромагнитный слой почти в два раза толще слоя сверхпроводника [10]. Как показано в работе [5], в системе со слабопрозрачными границами можно пользоваться линеаризованными уравнениями Узаделя (1) при всех температурах. Вдали от критической температуры выражение (5) неприменимо, но учитывая, что $\partial T_c / \partial \varphi$ быстро убывает с увеличением толщины S слоя, мы учтем только последнее слагаемое (5). На Рис.3 представлены результаты подгонки теории под экспериментальные зависимости плотности тока J_c от толщины F слоя d_f для системы $Nb/Cu_{0.47}Ni_{0.53}/Nb$ [10], из этой работы брались значения параметров (длины когерентности ξ_{s0} = 430Å и ξ_s = 80Å, d_s =1100Å).

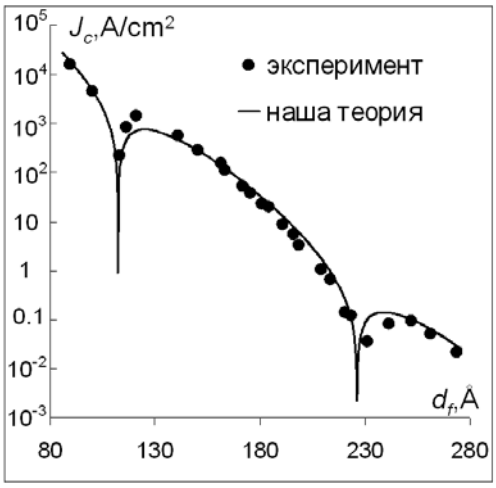


Рис.3. Зависимость критического тока Джозефсона от толщины слоя ферромагнетика и подгонка нашей теории к эксперименту.

Другие величины были найдены из анализа поведения T_c для бислоя $Nb/Cu_{0.47}Ni_{0.53}$при d_s=110Å: $n_{sf} = v_s N_s(0)/v_f N_f(0) = 0.85$, $\sigma_s = 0.27$. Как видно из графика, получено хорошее согласие с экспериментальными данными [10] при разумных значениях подгоночных параметров $a_f = 0.029\xi_{s0}$, $2I\tau_f = 1.65$, $a_f q_f = 1.32$ (см., например, [3]). Примерно такая же кривая была получена в работе [8] при учете s-d рассеяния. Мы работаем в пределах одной модели при рассмотрении критического тока и критической температуры и не учитываем s-d рассеяния. Подчерк-

нем, что в нашей модели, как и в работе [8], получается правильное соотношение между реальной и мнимой частью волнового вектора k_f [14], который характеризует осцилляции и затухание критического тока.

Целью настоящей работы было вычисление тока Джозефсона для трехслойной системы SFS с учетом процессов переброса на SF границах. Переход из состояния с 0-фазной сверхпроводимостью в состояние с π-фазной является одной из причин немонотонной зависимости критической температуры от толщины F слоя [3]. С другой стороны, переход между 0 и π фазными состояниями вызывает осцилляции критического тока в зависимости от толщины ферромагнетика. В случае достаточно тонкого слоя сверхпроводника следует учитывать влияние зависимости критической температуры от разности фаз параметра порядка при вычислении тока Джозефсона. Хорошее согласие с экспериментом [10] достигнуто за счет учета процессов переброса квазиимпульса куперовских пар на внутренней границе ферромагнетик-сверхпроводник. В последние годы интерес исследователей к изучению неоднородных сверхпроводящих наноструктур существенно возрос. Отметим, что в работе [16] и ряде других недавних работ обсуждается возможность создания логических элементов на базе SFS систем.

Работа частично поддержана Министерством образования и науки РФ.

Литература

1. B.D. Josephson Phys.Lett. 1, 251 (1962).
2. С.Г. Овчинников. УФН 173, 27 (2003).
3. Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Прошин, М.Г. Хусаинов. УФН 172, 113 (2002).
4. K.B. Efetov, I.A. Garifullin, A.F. Volkov, K. Westerholt. Springer Tracts in Modern Physics 227, 251 (2008).
5. A.I. Buzdin. Rev.Mod.Phys. 77, 950 (2005).
6. A.A. Golubov, M.Yu. Kupriyanov, E. Il'ichev. Rev.Mod.Phys. 76, 411 (2004).
7. А.И. Буздин, Л.Н. Булаевский, С.В. Панюков. Письма в ЖЭТФ 35, 147 (1982).
8. А.И. Ведяев, Н.В. Рязанова, Н.Г. Пугач. Известия РАН. Сер. Физ. 71, 26 (2007).
9. I.O. Kulik. Zh. Eksp. Teor. Fiz. 49, 1211 (1965).
10. V.V. Ryazanov, V.A. Oboznov, A.S. Prokofiev, V.V. Bolginov, A.K. Feofanov. Low Temp. Phys. 136, 385 (2004).
11. А.И. Ларкин, Ю.Н. Овчинников. ЖЭТФ 47, 1136 (1964).
12. P. Fulde, R.A. Ferrell. Phys.Rev.Lett. 135, A550 (1964).
13. М.В. Куприянов, В.Ф. Лукичев. ЖЭТФ 94, 139 (1988).
14. В.А Туманов, Ю.Н.Прошин. ФТТ 53, 1686 (2011).
15. A.I. Buzdin, V.V. Ryazanov. Physica C 460-462, 238 (2007).
16. S. Kawabata, Y. Asano, Y. Tanaka , S. Kashiwaya. Physica E 42, 1010 (2010).

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР НАНОКРИСТАЛЛОВ ГИДРОКСИАПАТИТА

Б.В. Явкин[1], А.Т. Губайдуллин [3], Е.С. Ковалева [2], Г.В. Мамин [1], С.Б. Орлинский [1], В.И. Путляев [2], А.А. Родионов [1], Ю.Д. Третьяков [2], М.Х. Салахов [1],

[1]ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) Федеральный университет», Федеральный центр коллективного пользования физико-химических измерений,
[2] Московский государственный университет,
[3] Институт органической и физической химии КНЦ РАН, г. Казань

Аннотация. Доклад посвящён исследованию парамагнитных комплексов Pb^{3+} в двух образцах порошка гидроксиапатита, активированных ионами свинца. Средние размеры нанокристаллов составляют 20нм и 1мкм соответственно. Были зарегистрированы спектры ЭПР и определены g-фактор и постоянная сверхтонкой структуры. Была обнаружена связь между размером кристаллов и величиной сверхтонкого взаимодействия. По измеренным спектрам ДЭЯР была определена локализация примесных ионов свинца в структуре гидроксиапатита.

Annotation. This paper reports about the research of the paramagnetic complexes Pb^{3+} in the two hydroxyapatite powder samples activated by lead ions with the average crystal sizes of 20nm and 1μm. The EPR spectra were measured; hyperfine structure parameter and g-factor were evaluated. Connection between hyperfine interaction strength changing and the nanocrystal size changing was found out. The ENDOR spectra were measured; from the analysis of these spectra the localization of the lead ions in the hydroxyapatite structure was determined.

Ключевые слова: нанокристаллы, гидроксиапатит, ЭПР, ДЭЯР

Гидроксиапатит – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ – один из интенсивно изучаемых материалов в современном неорганическом материаловедении. Интерес к его исследованию продиктован не только множеством практических приложений материала – например, восстановление костной ткани[1], сорбция радионуклидов[2]; но и сложной структурой, обеспечивающей большое количество катионных и анионных замещений. Особенностью структуры гидроксиапатита является наличие двух кальциевых позиций Ca-1 и Ca-2, различающихся расстояниями до ближайших ядер фосфора и водорода. Для позиции Ca-1 это 3.2Å и 5.4Å, а для позиции Ca-2 – 3.0Å и 2.8Å соответственно. В работе исследованы образцы гидроксиап атита, допированные ионами свинца – $Ca_{10-x}Pb_x(PO_4)_6(OH)_2$ и определены характеристики парамагнитных центров Pb^{3+} и их локализация в кристалле.

Были исследованы два порошковых образца со временем синтеза 1 час и 7 дней. Средние размеры нанокристаллов, определённые из спектров рентгеновской дифракции (рис.1 а), составили ~20нм и ~1мкм соответственно.

При активировании свинцом происходит изовалентное замещение ионов Ca^{2+} на ионы Pb^{2+}, но такое валентное состояние свинца непарамагнитно, так как на внешней электронной 6s – оболочке находятся два электрона с противоположно направленными спинами. Для получения парамагнитных центров образцы облучали рентгеновским излучением, в результате чего некоторая часть Pb^{2+} переходила в парамагнитное состояние Pb^{3+} со спином S = ½. Важно заметить, что ионы свинца обладают не только электронным, но и ядерным магнитным моментом. Из природных изотопов только Pb-207 с естественной распространённостью

21.6% обладает ядерным магнитным моментом со спином I = ½, четные изотопы с массовым числом 204, 206 и 208 ядерного магнитного момента не имеют.

Образцы исследовались методами высокочастотного (94ГГц) импульсного электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и двойного электрон – ядерного резонанса (ДЭЯР) на спектрометре Bruker Elexys 680, для низкотемпературных экспериментов использовался гелиевый проточный криостат фирмы Oxford Instruments. Спектры ЭПР регистрировались по интенсивности двухимпульсного электронного спинового эха (ЭСЭ), спектры ДЭЯР регистрировались по методике Мимса. Рентгеновское облучение исследуемых порошков проводилось на установке УРС-55 (U = 55кВ, I = 16мА, W – антикатод), полученная доза составила 10кГр. Облучение проводилось при комнатной температуре.

Исследование спектров ЭПР необлученных образцов гидроксиапатита, активированных ионами Pb^{2+}, не показало наличия парамагнитных центров в нанокристаллах порошка.

После облучения были обнаружены спектры ЭПР парамагнитных центров Pb^{3+}, которые представляли собой характерные для системы S = ½, I = ½ две линии, неперекрывающиеся с областью g ~2, что существенно упрощало анализ спектров, так как обычно в этой области присутствуют сигналы от свободных радикалов, появляющихся при облучении. Расщепление между двумя наблюдаемыми линиями пропорционально параметру сверхтонкой структуры. Характеристики парамагнитных центров, определенные из спектров ЭПР, равны: $A_{1\mu m}$ = 24.74(5) ГГц, A_{20nm} = 25.01(5) ГГц, для обоих образцов g-фактор = 1.98(2). Видно, что при уменьшении размеров кристаллов величина сверхтонкого взаимодействия увеличивается. Характерный спектр показан на рис.1 b, менее интенсивные линии в слабых и сильных полях мы приписываем ионам свинца в остаточном маточном растворе, т.е. не встроенным в кристаллическую решетку гидроксиапатита. Это предположение подтверждается исчезновением этих линий после отжига при 400°C.

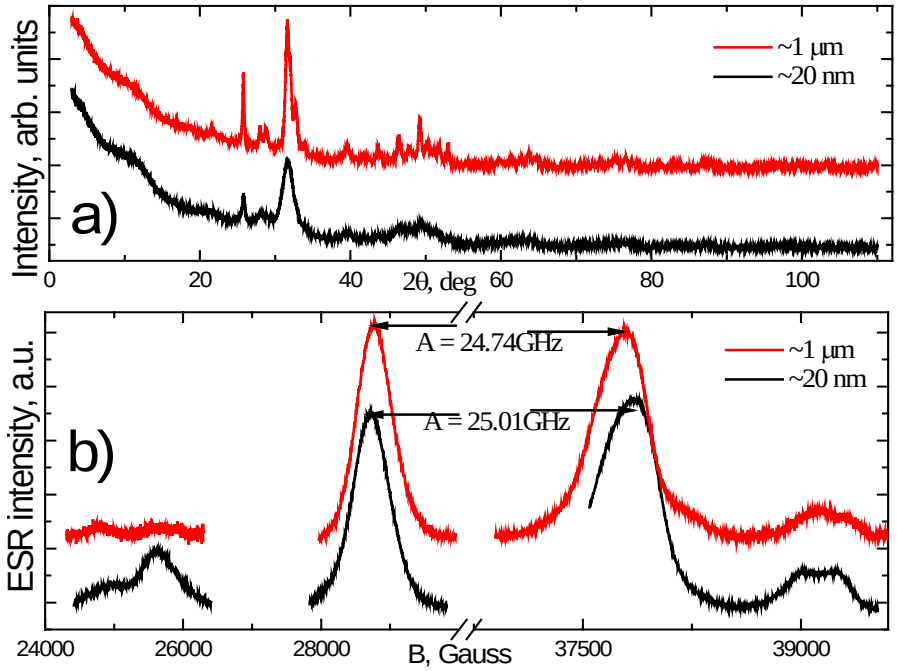


Рис.1. Спектры рентгеновской дифракции (a) и спектры ЭПР (b) нанокристаллического и микрокристаллического образцов гидроксиапатита активированного ионами Pb.

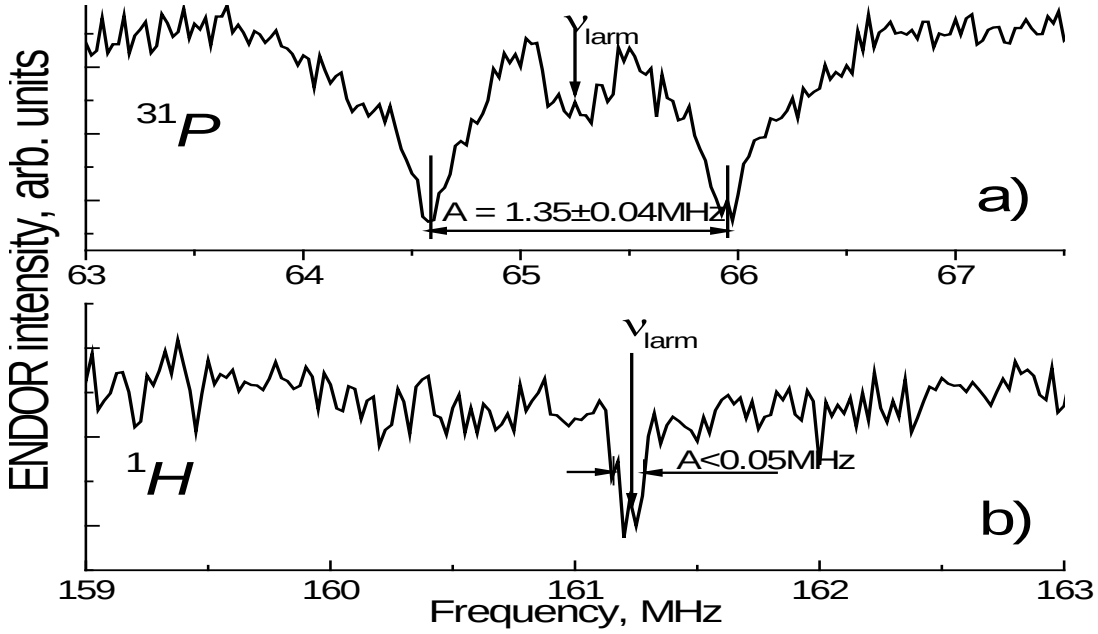


Рис.2 Спектры ДЭЯР в районе ларморовской частоты фосфора (a) и водорода (b) нанокристаллического образца.

В теоретической работе [3] утверждалось, что единственно возможное положение для замещающих ионов свинца – это позиция Ca-2. С помощью метода ДЭЯР была экспериментально определена локализация примесных ионов свинца в кристаллах гидроксиапатита.

На рис.2a и рис.2b представлены спектры ДЭЯР, записанные в районе ларморовской частоты ядер фосфора ^{31}P и водорода ^{1}H соответственно. Величина суперсверхтонкого взаимодействия тем больше, чем меньше расстояние в паре электрон-ядро. Наибольшая величина суперсверхтонкого взаимодействия обнаружена для ядер фосфора рис.2a. Из анализа структуры гидроксиапатита и данных спектров ДЭЯР установлено, что ионы свинца замещают позиции Ca-1.

Работа выполнена при частичной поддержке госконтракта № -П403 (НК-46П/35) от 30.07.2009 в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы».

Литература

1. E. Kovaleva *et. al.*, Cent. Eur. J. Chem, 7, 168 (2009)
2. Р. В. Хрестенко, В. Н. Рудин, С. Н. Калмыков, И. В. Мелихов, Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского – 2008 – №5, с 52 – 57
3. K. Matsunaga, H. Inamori, and H. Murata, Phys.Rev. B **78**, 094101 (2008)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ И МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В НАНОПОРОШКАХ СИСТЕМЫ CO-AL$_2$O$_3$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ

Е.А. Колесников, И.А. Ильиных, В.В. Лёвина, Д.В. Кузнецов,
Национальный Исследовательский Технологический Университет «Московский институт стали и сплавов»

Аннотация. Исследованы кинетические закономерности дегидратации, восстановления и межфазное взаимодействие в нанопорошках системы Co-Al_2O_3 в неизотермических условиях. Нанокомпозиты получали из гидроксидных прекурсоров, полученных методом осаждения. Образцы исследовали методами термогравиметрии, рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что формирование наносистем Co-Al_2O_3 сопровождается межфазными взаимодействиями компонентов на разных стадиях процесса

Abstract. Kinetic regularities of dehydration, reduction and interfacial interaction of Co-Al_2O_3nanopowders under nonisothermal conditions were researched. Nanocomposites were prepared from hydroxide precursors obtained by precipitation. The samples were studied by thermogravimetry, X-ray diffraction, low-temperature nitrogen adsorption, transmission electron microscopy. It is shown that the formation of nanoscale Co-Al_2O_3 composites is accompanied by interphase interactions of components at different stages of the process.

Ключевые слова: нанопорошки, композиты, металлокерамика.

Наноструктурные композиционные материалы всё больше привлекают внимание материаловедов, поскольку характеризуются комплексом различных свойств, что делает их идеальными для изготовления многофункциональных устройств с уникальными характеристиками [1].

Одним из типов наноструктурных композиционных материалов является металлокерамика. Примером таких материалов являются многофункциональные нанокомпозиты на основе оксида алюминия с улучшенными механическими [2-5], магнитными [6] и каталитическими свойствами [7].

Целью данной работы являлось исследование процессов дегидратации, восстановления и фазовых взаимодействий в наноструктурных порошках системы Co-Al_2O_3. Нанопорошки этой системы предполагается использовать в качестве катализаторов синтеза углеродных нанотрубок, а также в составе связок при изготовлении алмазного инструмента.

Нанопорошки системы Co-Al_2O_3 получали из соосаждённых гидроксидных прекурсоров $Co(OH)_2$-$Al(OH)_3$. Осаждали гидроксиды на состав xCo-(100-x)Al_2O_3 (где x = 5, 10, 25, 50, 75, 90, 95%[5]), из водных растворов $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.) по реакциям:

$$Al(NO_3)_3 + 3NaOH = Al(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3$$
$$Co(NO_3)_2 + 2NaOH = Co(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3$$

[5] Здесь и далее по тексту концентрации компонентов приведены % по массе.

Осаждение проводили при комнатной температуре и постоянном pH. Контроль pH осуществлялся pH–метром марки «METTLER TOLEDO» «MP 230», погрешность измерений составляла ± 0,03. Полученный осадок гидроксида отмывали до полной отмывки ионов растворённой соли и сушили при комнатной температуре.

Металлизацию гидроксидных композиций, включающую дегидратацию гидроксидных прекурсоров и последующее восстановление оксидных продуктов, проводили в атмосфере водорода. Использовали водород с относительной влажностью не более 1%, полученный с помощью генератора водорода «САМ–1». Температуру металлизации выбирали на основе данных термогравиметрического анализа.

Установка для восстановления состояла из трехсекционной печи сопротивления, с кварцевым реактором. Водород в печь подавался из генератора через систему осушки.

Для измерения температуры в реакционной зоне использовали хромель–алюмелевую термопару, погрешность измерения которой составляла ± 3°С. Окончание металлизации фиксировалось по показаниям анализатора влажности “ИВА–6В”, расположенного на выходе из реакционной трубки.

Кинетику дегидратации и восстановления образцов изучали на термоанализаторе «SDT Q600» на воздухе и в водороде, соответственно, в режиме линейного нагрева со скоростью 15° С/мин в интервале температур 20 - 1300°С. Погрешность определения массы составляла 10^{-6} г, температуры - ± 0,5°, соответственно.

Величину удельной поверхности ($S_{уд}$) исходных и конечных реагентов измеряли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота на установке «Quantachrome NOVA 1200e».

Фазовый состав оксидных образцов определяли методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре «RIGAKU» («Gaigerflex», Япония). В качестве источника рентгеновского излучения использовалась трубка с медным анодом, рабочий ток – 25 мА, напряжение – 35 кВт. Длина волны излучения 0,154 нм с использованием углеродного монохроматора. Рентгенограммы обрабатывались с помощью программы «ASTM PHAN».

Микрофотографии образцов получены на просвечивающем электронном микроскопе «Jeol» «JEM-1400».

На рис. 1 представлены результаты исследования дегидратации гидроксидных прекурсоров на основе кобальта и алюминия в неизотермических условиях.

Дегидратация чистого гидроксида алюминия протекает в два этапа, которые соответствуют отщеплению адсорбированной (9,5%) и структурной воды (28,4%), соответственно. Второй этап дегидратации представлен двумя пиками, что связано, по данным рентгенофазового анализа, с присутствием в составе гидроксида двух фаз: гиббсита (27%) и байерита (73%) (рис. 1а).

Следует отметить, что в образце на состав $5Co\text{-}95Al_2O_3$, количество адсорбированной воды меньше в 9 раз по сравнению с количеством H_2O, содержащейся в $Al(OH)_3$ (рис 1в), что, вероятно, обусловлено образованием совместных фаз в ходе соосаждения гидроксидов кобальта и алюминия.

В образцах на составы $10Co\text{-}90Al_2O_3$ и $25Co\text{-}75Al_2O_3$ также содержится небольшое количество адсорбированной воды – 0,9 и 2,9%, соответственно. Максимум при 200°С связан с отщеплением структурной воды. В образцах с содержанием кобальта $\geq$ 50% (рис. 1б, г), наблюдается снижение массы после температуры 900°С, связанное с разложением Co_3O_4 до CoO [8].

Анализ термогравиметрических данных позволил установить, что количество влаги, выделяющейся при дегидратации гидроксидных образцов, не является аддитивной суммой количеств адсорбированной и структурной влаги. Полученные результаты косвенно свидетельствуют, что уже на стадии соосаждения, по-

видимому, происходит взаимодействие гидроксидов с образованием совместных кислородсодержащих фаз.

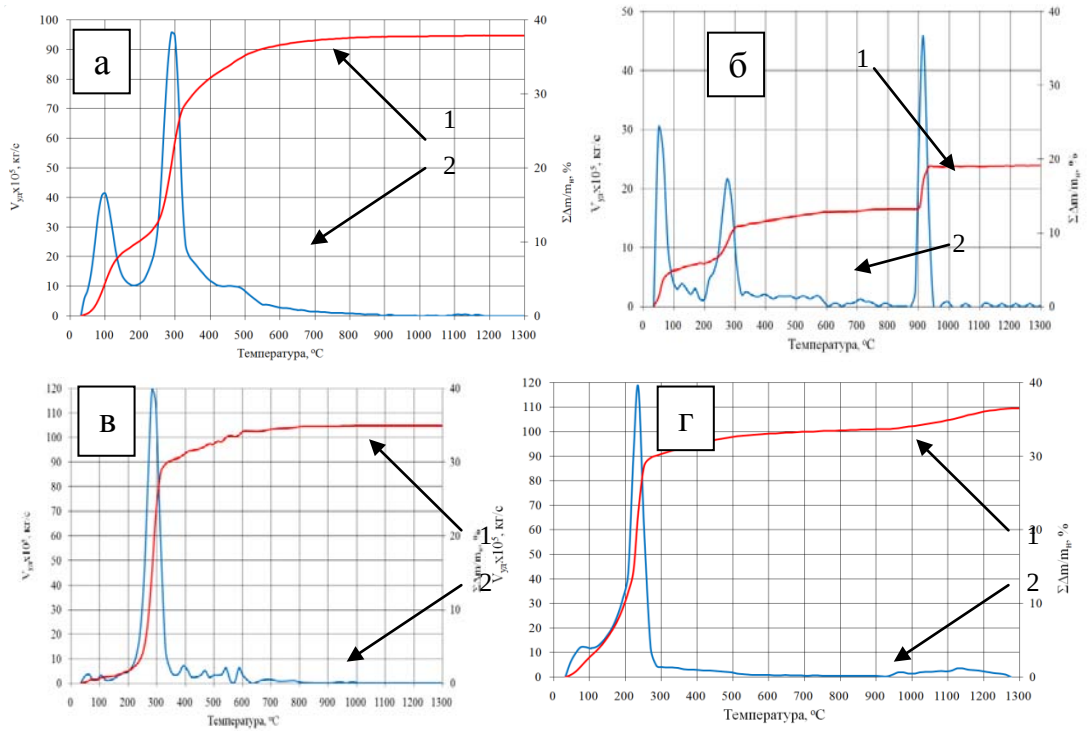


Рис. 1 – Кинетические кривые дегидратации гидроксидных образцов Co-Al_2O_3 на состав (% масс.): а – 100Al_2O_3, б – 100Co, в – 5Co-95Al_2O_3, г – 75Co-25Al_2O_3.
1 - относительное изменение массы, %; 2 – скорость процесса, кг/с

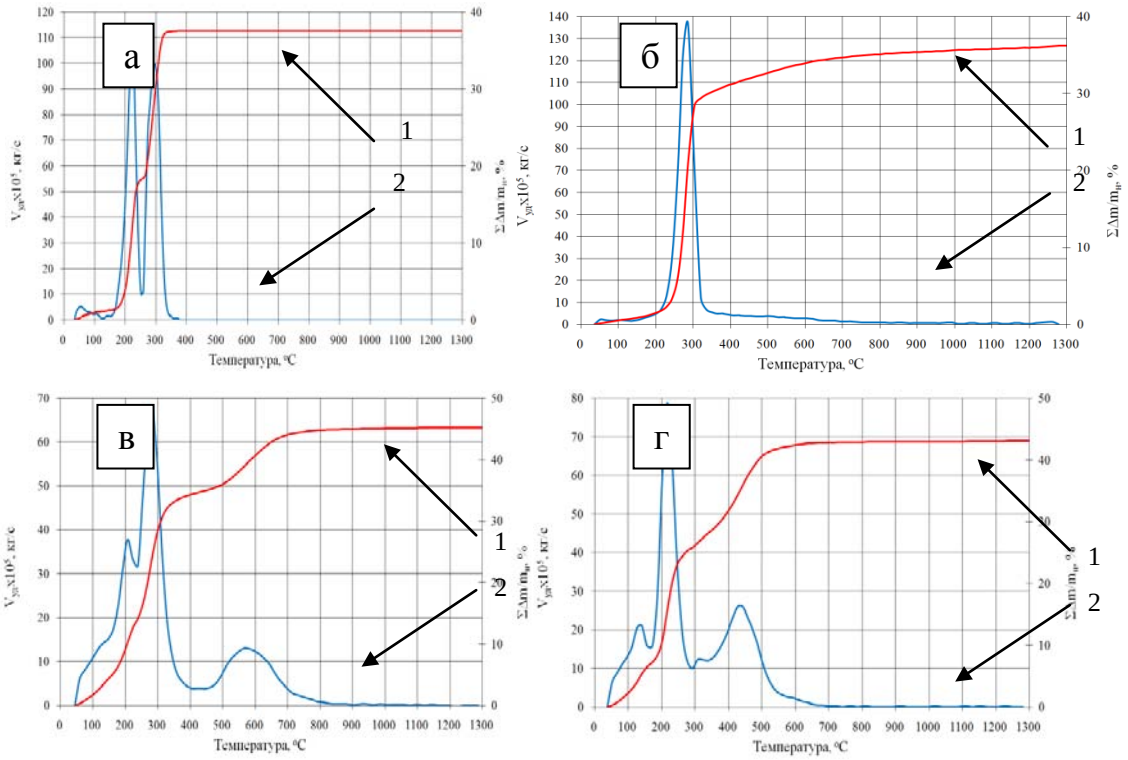


Рис. 2 – Кинетические кривые восстановления гидроксидных образцов Co-Al_2O_3 на состав (масс. %): а – 100Co, б – 5Co-95Al_2O_3, в – 50Co-50Al_2O_3, г – 95Co-5Al_2O_3; 1 - относительное изменение массы, %; 2 – скорость процесса, кг/с

На рис. 2 представлены зависимости изменения массы и удельной скорости восстановления гидроксидных нанопорошков системы $Co\text{-}Al_2O_3$.

Металлизация гидроксида кобальта в условиях линейного нагрева состоит из трёх этапов (рис. 2а): в интервале температур 30-130°С происходит отщепление адсорбированной H_2O, затем структурной, и далее при температурах 250 – 380°С наблюдается восстановление оксида Co_3O_4 до металла.

Небольшое увеличение выхода массы на образце состава $5Co\text{-}95Al_2O_3$ (рис. 2,б) по сравнению с дегидратацией этого образца, указывает, что в системе происходит частичное восстановление кобальтсодержащей фазы. В образцах с содержанием кобальта более 10%, наблюдается пик, соответствующий, по-видимому, восстановлением образовавшихся в системе шпинельных фаз. Минимальная температура пика этого этапа наблюдается при 427°С на образце состава $95Co\text{-}5Al_2O_3$ (рис. 2,г), максимальная температура 606°С на образце состава $75Co\text{-}25Al_2O_3$.

В таблице 1 представлены результаты исследования фазового состава и удельной поверхности некоторых $Co\text{-}Al_2O_3$ образцов, восстановленных при температуре 280°С откуда следует, что в ходе восстановления гидроксидных композиций образуется шпинельная фаза $CoAl_2O_4$, максимальное количество которой наблюдается в случае состава $50Co\text{-}50Al_2O_3$.

Таблица 1 – Фазовый состав и величина удельной поверхности нанопорошков системы $Co\text{-}Al_2O_3$

Образец на состав, %	Фазовый состав	Массовая доля фаз, %	$S_{уд}$, $м^2/г$
$100Al_2O_3$	$\gamma\text{-}Al_2O_3$ $5Al_2O_3 \cdot H_2O$ $\gamma\text{-}AlO(OH)$	23 39 38	265
$25Co\text{-}75Al_2O_3$	$\gamma\text{-}Al_2O_3$ $CoAl_2O_4$ CoO	85 10 5	247
$50Co\text{-}50Al_2O_3$	$CoAl_2O_4$ CoO	45 55	145
$90Co\text{-}10Al_2O_3$	$CoAl_2O_4$ CoO	25 75	77,7
100Co	$\alpha\text{-}Co$	100	6,91

Следует отметить, что с увеличением количества кобальта в системе, снижается удельная поверхность нанопорошов, поскольку наибольший вклад в величину $S_{уд}$ вносит высокодисперсная фаза оксида алюминия.

Было проведено исследование морфологии восстановленных нанопорошков на составы $25Co\text{-}75Al_2O_3$, $50Co\text{-}50Al_2O_3$, $90Co\text{-}10Al_2O_3$.

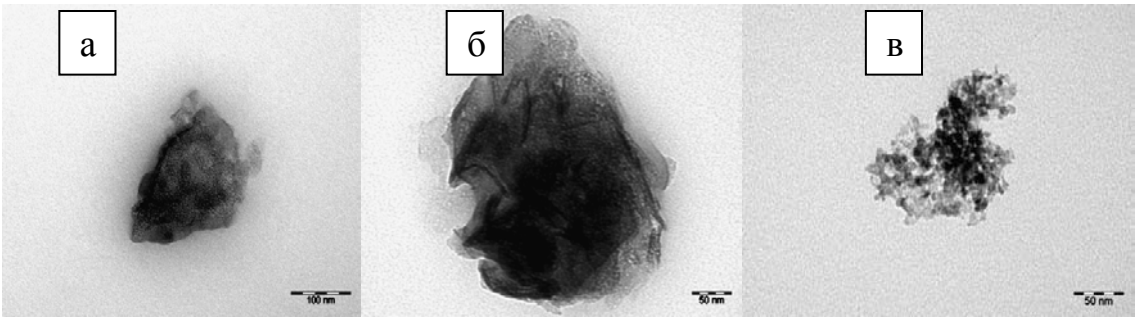


Рисунок 3 – Микрофотографии восстановленных нанопорошков системы $Co\text{-}Al_2O_3$: а - $25Co\text{-}75Al_2O_3$; б - $50Co\text{-}50Al_2O_3$; в - $90Co\text{-}10Al_2O_3$

На рис. 3,а представлена микрофотография нанопорошка $25Co\text{-}75Al_2O_3$, состоящего из агрегатов, размеры которых составляют около 150 нм; в свою очередь, агрегаты сложены из частиц с размерами порядка 40 нм. Поверхность частиц пористая.

На рис. 3,б представлен нанокомпозит состава $50Co\text{-}50Al_2O_3$ состоящий из частиц двух типов. Первый тип представляет собой частицы неправильной формы со средним размером порядка 50 нм. Второй тип частиц имеет игольчатую форму длинной до 60 нм и шириной порядка 10 нм.

Образец состава $90Co\text{-}10Al_2O_3$ (рис. 3,в) представляет собой частицы диаметром около 10 нм.

Проведено комплексное исследование процесса получения $Co\text{-}Al_2O_3$ нанокомпозитов из гидроксидных прекурсоров, полученных методом осаждения.

Показано, что формирование нанокомпозитов сопровождается межфазным взаимодействиями как на стадии осаждения гидроксидных прекурсоров, так и в ходе их дегидратации; образование шпинельных фаз повышает дисперсность композитов, но затрудняет их металлизацию.

Литература

1. Moya J. S., Lopez-Esteban S., Pecharroman C. The challenge of ceramic/metal microcomposites and nanocomposites // Progress in Materials Science. – 2007. – 52. – P. 1017-1090.

2. Ji Y., Yeomans J.A. Processing and mechanical properties of Al_2O_3–5 vol.% Cr nanocomposites // Journal of the European Ceramic Society. – 2002. – 22 . – P. 1927-1936.

3. T. Isobe, K. Daimon, T. Sato et al. Spark plasma sintering technique for reaction sintering of Al_2O_3/Ni nanocomposite and its mechanical properties // Ceramics International. – 2008. – P. 213-217.

4. T. Rodriguez-Suarez, J.F. Bartolomé, A. Smirnov et al. Sliding wear behaviour of alumina/nickel nanocomposites processed by a conventional sintering route // Journal of the European Ceramic Society. – 2011. – 31. – P. 1389-1395.

5. Tai W.P., Watanabe T. Preparation and mechanical properties of Al_2O_3 reinforced by submicrometer Co particles // Journal of Materials Science. – 1998. – 33. – P. 5795-5801.

6. Tai W.P., Kim Y., Kim J. Fabrication and magnetic properties of Al_2O_3/Co nanocomposites // Materials Chemistry and Physics. – 2003. – 82. – P. 396-400.

7. P.M. Alvarez , F.J. Beltran, J.P. Pocostales et al. Preparation and structural characterization of Co/Al_2O_3 catalysts for the ozonation of pyruvic acid // Applied Catalysis B: Environmental. – 2007. – 72. – P. 322-330.

8. Ylikerala J., Gasik M. Cobalt price hikes set search for alternates in train // Metal Powder Report. – 2004. – 59. – 9, P. 36 – 39.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗЛУЧАЮЩИХ СВОЙСТВ INGAN СВЕТОДИОДОВ

О.И. Рабинович,
Национальный Исследовательский Технологический Университет
«Московский институт стали и сплавов»

Аннотация. В работе представлены результаты исследований InGaN светодиодов на основе компьютерного моделирования.

Abstract. The results of light-emitting diodes investigations based on simulation are presented in this paper.

Ключевые слова: светодиоды, моделирование, InGaN.

В настоящее время широкое развитие получили программы, использующиеся для компьютерного моделирования различных полупроводниковых приборов. Для моделирования светодиодов (СД) в настоящей работе использовалась программа SimWindows [1].

Для моделирования СД на основе твёрдых растворов InGaN был созданы файлы параметров приборов и параметров материалов. Для каждого конкретного СД в его файле прибора указывались геометрические размеры эмиттеров, квантовых ям и барьеров; количество квантовых ям и барьеров; состав твёрдого раствора, тип проводимости, концентрации и энергии активации легирующих примесей в каждой области СД. В файле параметров материалов для твёрдых растворов InGaN и AlGaInP должны быть указаны значения таких параметров данного материала, как ширина запрещённой зоны, показатель преломления, оптическое поглощение, теплопроводность, подвижность и время жизни носителей заряда, электронное сродство, коэффициенты излучательной и безызлучательной рекомбинации и т. д., всего более 25 параметров. Исходные данные для создания этих файлов в основном взяты из архива свойств полупроводниковых материалов Физико-Технического Института им. А.Ф. Иоффе РАН [2].

Важнейшим параметром, описывающим излучающие свойства светодиодов, является внутренний квантовый выход $\eta_{Вн}$. По определению, в данной области СД он равен отношению скорости излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда $U_{Изл}$, см$^{-3}$/с к их полной скорости рекомбинации $U_{Общ}$, см$^{-3}$/с, равной сумме скоростей излучательной и безызлучательной рекомбинации:

$$\eta_{Вн} = U_{Изл} / U_{Общ} \qquad (1)$$

Если активная область СД представляет собой набор квантовых ям с одинаковой длиной, то при количестве ям, равном *m*, выражение для внутреннего квантового выхода имеет вид:

$$\eta_{Вн} = \sum U^k_{Изл} / \sum U^k_{Общ} \qquad (2)$$

где k – номер ямы от 1 до *m*.

InGaN светодиоды синего цвета свечения имеют следующую конструкцию и параметры областей: GaN–эмиттер n–типа, концентрация доноров (Te) составляет $N_D = 10^{19}$ см$^{-3}$; - активная область состоит из набора квантовых ям состава $In_{0.2}Ga_{0.8}N$ и GaN- барьеров. Количество квантовых ям изменялось от 1 до 5. В первой группе моделируемых СД длина квантовых ям была равна 2 нм, длина GaN-барьеров была равна

3 нм, во второй группе СД длина квантовых ям была равна 3.5 нм, длина GaN-барьеров была равна 4.5 нм. Для каждого набора квантовых ям проведено моделирование трёх типов приборов с различным легированием квантовых ям и барьеров: i–тип (без специального легирования), n–тип (концентрация ионизированных доноров (Te) $N_D = 10^{18}$ см$^{-3}$), p-тип (концентрация ионизированных акцепторов (Mg) $N_A = 10^{18}$ см$^{-3}$); GaN–эмиттер p–типа, концентрация акцепторов (Mg) составляет $N_A = 10^{18}$ см$^{-3}$. Светодиоды зелёного цвета свечения на основе гетероструктур InGaN по конструкции и параметрам областей идентичны синим светодиодам за исключением состава твёрдого раствора в квантовых ямах. У зелёных СД состав имеет вид $In_{0.35}Ga_{0.65}N$.

Моделирование всех светодиодов проводилось при величине плотности прямого тока 100 А/см^2, типичной для большинства современных приборов, и температуре 300 К. На рисунке 1 приведены типичные рабочие характеристики для зелёного InGaN светодиода, активная область которого легирована акцепторами и содержит 4 квантовых ямы длиной 3.5 нм.

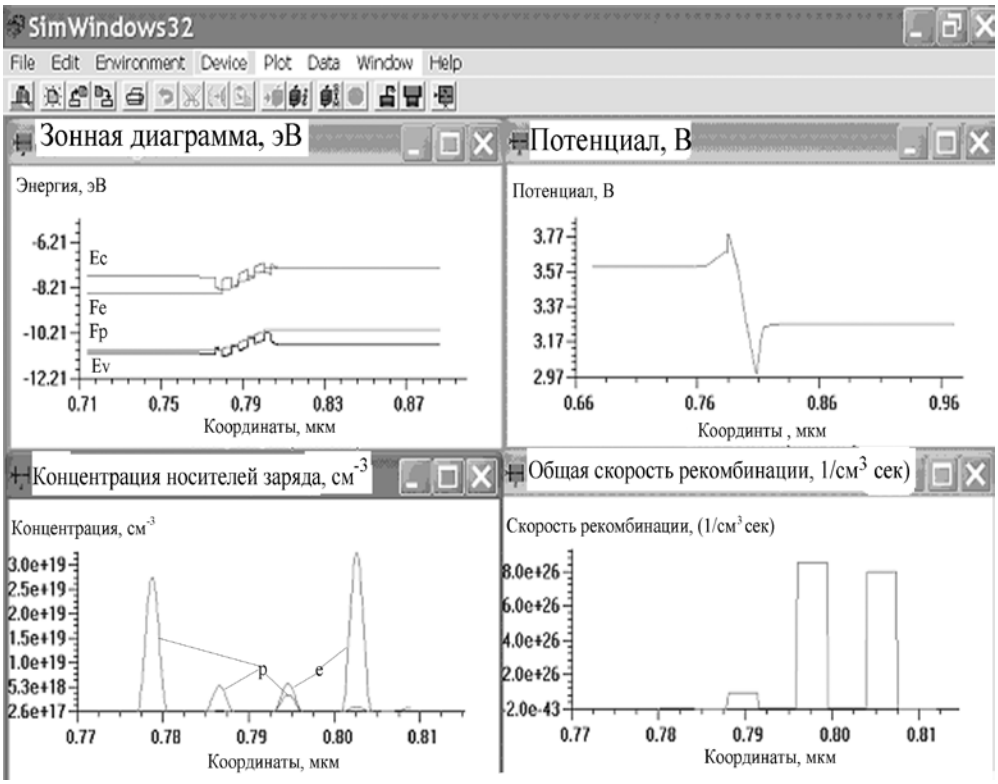


Рисунок 1 – Зонная диаграмма, распределение потенциала, носителей заряда и излучательной рекомбинации

E_c – зона проводимости, F_e – уровень Ферми для электронов, F_c - уровень Ферми для дырок, E_v – валентная зона

На рис. 2-3 представлены зависимости внутреннего квантового выхода и СД от размеров и количества квантовых ям и их типа проводимости.

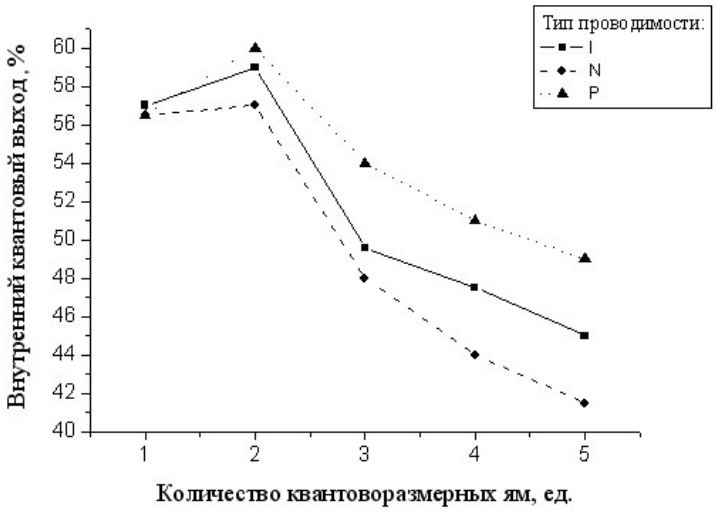


Рисунок 2 – Зависимость внутреннего квантового выхода синих InGaN светодиодов от количества квантовых ям и типа легирования. Длина ям 3,5 нм

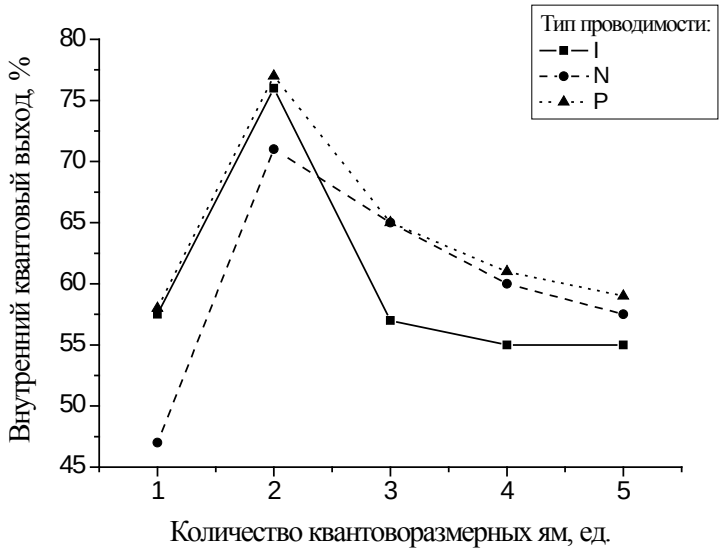


Рисунок 3 – Зависимость внутреннего квантового выхода зелёных InGaN светодиодов от количества квантовых ям и типа легирования. Длина ям 3,5 нм

У синих светодиодов (рис. 2) и зелёных светодиодов (рис. 3) наблюдаются две основные закономерности: внутренний квантовый выход имеет практически одинаковое максимальное значение при наличии в активной области двух квантовых ям длиной 3.5 нм независимо от их типа проводимости. При увеличении количества ям квантовый выход уменьшается, при этом становится более очевидным преимущество использования ям, легированных акцепторами.

Литература

1. D.W. Winston, Physical simulation of optoelectronic semiconductor devices. The thesis for the Doctor of Philosophy degree. Department of Electrical and Computer Engineering of the University of Colorado, 1996.

2. Сайт Физико-Технического Института им. А.Ф. Иоффе РАН – www.ioffe.rssi.ru

PRINCIPLES OF X-RAY NANOSIZE BEAM FORMATION BY PLANAR WAVEGUIDE-RESONATOR

V.K. Egorov, E.V. Egorov,
IMT RAS, Chernogolovka, Moscow district

Abstract. Paper presents fundamentals of the specific mechanism for X-ray flux propagation through nanosize extended slit clearance. The mechanism is based on formation the uniform interference field of X-ray standing wave in all space of the slit clearance and in material volumes of reflectors which form the clearance. There are discussed the model and experimental data characterizing the mechanism feature.

Key words: X-ray flux, radiation wave length, external total reflection, coherence length, interference field of X-ray standing wave.

Introduction

The nanosize material science needs in elaboration of effective diagnostic nondestructive methods oriented on the structure and concentration analysis of nanoobjects. Such diagnostic complex might been created on base of X-ray beams utilization as similar as its using for macro and micro samples testing. But the current statuses of the X-ray nanooptics and nanophotonics are still in its infancy.

Bragg-Fresnel X-ray zone plates [1] and planar X-ray beam guide structures [2-5] are real devices, which are capable to form nanosize X-ray fluxes. First construction for X-ray nanosize beam formation was the planar material device build by Spiller [2]. He used the boron nitride (BN) as the radiation beam caring medium. But it is well known that the best medium for X-ray flux transportation is air (vacuum). The attempt to build the air-slit guide for X-ray flux transportation was undertaken in the work [5]. Result of these and some another investigations showed that the nanosize planar construction application for preparation of X-ray supernarrow fluxes are characterized both by very interesting peculiarities and set of contradictory data which can not allow to present the self-consistent model for principles description of such fluxes formation by planar guide structure with nanosize transport-radiation channel. Existence of contradictory data set was a principle justification for our systematical investigations beginning of X-ray flux total reflection on the material interface and influence of the planar extended slit clearance width on flux parameters formed by such structure.

Features of the total external reflection phenomenon

Investigations executed by Compton showed that the flux of X-ray radiation falling on the planar material interface undergoes the total external reflection (TER) when the incidence angle will be smaller as a some critical magnitude $\theta \approx 0.1°$ [6]. TER phenomenon is characterized by arising of the interference field of X-ray standing wave, which is the result of interference interaction between incident and reflecting fluxes (Fig. 1). Dimension of the interference field is defined by the incidence beam cross-section and the fundamental radiation parameter, which is the coherence length of X-rays $L=\lambda_0^2/\Delta\lambda$, where λ_0 is the average value of radiation wavelength and $\Delta\lambda$ is the degree of its monochromatism [7]. Because the cross-section of incident beam is decidedly more as the coherence length magnitude it has not been the object of the discussion. The coherence length parameter defines real boundaries of the interference area in vacuum (air) under interface. At the same time, volume of the reflector material is excited fully. But the interference field amplitude decreases exponentially as distance recedes from the incidence beam position.

The total external reflection phenomenon can presents two different situations at its realization into the planar extended slit clearance (Fig. 2). When the distance between reflectors forming the slit clearance stands out above the radiation coherence length magnitude we can expect the realization of multiple TER for X-ray flux on internal reflectors surfaces. In this case a great number of local interference areas of X-ray standing wave appear into the slit clearance space. In condition of the stationary X-ray flux these local interference areas provoke the over excitation of the reflectors material. In result, X-ray flux can propagate through an extended slit clearance when the consecutive reflections are phasing. This fact defines the discrete character of the flux mode structure at its propagation through wide slit clearance.

TER phenomenon display new features when the distance between reflectors decreases below coherence length value (more precisely – below half coherence length value [8]). These features are illustrated by Figure 2. In this case the propagation of X-ray flux through the planar slit clearance will be accompanied by confluence of local interference arias and appearance of the uniform interference field of X-ray standing wave in all space of the slit clearance. The arising of the uniform interference field leads to change of the flux mode structure from the discrete type to continuous one. The minimization of X-ray flux intensity attenuation at its propagation through narrow extended slit clearance is the additional fundamental result of its mode structure change. There is interesting too that the flux transportation by narrow slit clearance is characterized by the expending effect of the interference field protrusion outside from the clearance.

The expecting differentiation on narrow and wide slit clearances is controlled by magnitude of the half coherence length parameter of X-ray characteristical (quasimonochromatic) radiation generated by X-ray tubes. For example, the half coherence length for CuKα is equal to 190 nm [9].

EXPERIMENTAL STUDY OF THE RADIATION FLUX FORMED BY PLANAR SLIT CLEARANCE

Investigations of influence the planar extended slit clearance width on parameters of X-ray beam formed by this unit was executed by application of quartz polished reflectors with length l=100 mm. We used CuK$\alpha\beta$ flux radiation generated by source BSV-24 (Cu) in regime U=20 keV, I=10 mA. Experimental measurements were carried out on the horizontal precision numerical goniometer HZG-4 with a conventional registration system. Chief arm of the investigations was a study of CuK$\alpha\beta$ spatial intensity distributions in beams formed by the quartz planar extended slit clearance with width from 0.02 to 100 μm. The technological peculiarities of these slit clearances preparation, technical questions of slit clearances holder fabrication and its including into the goniometer setup were described in details early [10].

Figure 3a shows the simplified scheme for study of the spatial intensity distribution in beams formed by the planar extended slit clearance (X-ray guide). By using of this scheme we obtained set of spatial intensity distributions for CuK$\alpha\beta$ radiation which characterize X-ray beams formed by quartz slit clearance for wide range of the width slit clearance variation (Fig. 3b). When the slit size was smaller as 2 μm we obtained single-component distributions. When the slit size was larger as 3 μm the distributions demonstrated a multicomponent structure. The aligning procedure did not influence on position of the single-component distribution centroid. Similar procedure for X-ray guides with wide slit clearance did not change the components position in the spatial distributions, too, but the component intensities varied catastrophically. Total quantity of components in such distributions were six.

The preliminary testing of our source of X-ray radiation by using of very narrow slit-cut spatial analyzer showed that it is the double-focus unit with wides of its focus lines F_1=F_2=0.4 mm and distance between its $P(F_1;F_2)$=0.8 mm.

In addition to study of the spatial intensity distribution form dependence on variation of the slit clearance width we interested by changing of the flux integral intensity at the clearance width variation, too. The results of our investigations in the semilogarithmic scale are presented on Figure 4. This dependence in the logarithmic scale is shown on insertion. Experimental data shows that the slit clearance decreasing does not lead to reduction of the beam integral intensity formed by the planar unit into zero. Moreover, an examination of the integral intensity function showed in the logarithmic scale allows to propose that the function is presented in three size intervals by nonequivalent mechanisms of X-ray flux propagation.

MECHANISMS OF X-RAY FLUX PROPAGATION

Interpretation of our results characterizing of quasimonochromatic X-ray flux transportation by wide radiation guides (s>3 μm) creates no difficulties. This dimensional interval is characteristic for X-ray mono and polycapillary optics and can be described by superposition of the free propagation of X-ray flux and its multiple total external reflection [11,12]. The existence of double focus irradiation unit allows to interpret the six component distribution characteristic for beams formed by the wide slit clearances as the superposition of two free propagating fluxes and four fluxes connected with TER phenomenon.

At the same time, the fact of the double focus irradiation unit existence does not lead to appearance of some components in distributions featured for the narrow extended slit clearances. Under the assumption that mechanisms of X-ray flux free propagation and its multiple total external reflections describe all complex of X-ray beam interaction with material the experimental result of X-ray beam intensity permanency at width variation of the extended nanosize slit clearance looks as the absolute paradox. Moreover, the conventional mechanisms of X-ray beam propagation suppose that the integral intensity of the beam must strive for zero at decreasing of a slit clearance width, what clash with the experimental data. Owing to existence of these and set of other evident disparities we put forward the hypothesis about existence the specific mechanism of X-ray propagation featuring for clearances and caverns with nanosize width. The comparison of experimental data with the model consequences of TER phenomenon showed that the upper boundary for size interval of quartz radiation guides forming CuKαβ beam correlates with half magnitude of the radiation coherence length. So, it was completely suitable to connect the specific mechanism of X-ray flux propagation with appearance of the uniform interference field of X-ray standing wave in all space of the planar extended slit clearance and in volumes of reflectors material forming the clearance. The arising of the interference field is not depended from the incident angle of initial radiation flux on the slit clearance input. Owing to this we called the specific mechanism as the waveguide-resonance mechanism of X-ray flux propagation, and device functioning in frame of this mechanism got the name: planar X-ray waveguide-resonator (PXWR) [13]. Chief properties of this device are the nanosize dimensionality of the forming beam and very small attenuation of it in the transportation process.

References

[1] A. Michete. Optical systems for soft X-rays. New York: Plenum Press. 1986. 340 p.

[2] E. Spiller, A. Segmuller. Propagation of X-ray in waveguide // Appl. Phys. Let. v24. 1974. pp. 60-61.

[3] V. Lejkin, T. Mingazin, V. Zelenov. X-ray beam forming by using of a slitless collimator // Instr. Exp. Tech. v27. 1984. pp. 1333-1336.

[4] M. Jack and et. al. High gain beam compression in new generation of thin film X-ray waveguides // Appl. Phys. Let. v78. 2001. pp. 1192-1194.

[5] M.J. Zwanenburg and et. al. Coherent propagation of X-ray in planar waveguide with a turnable air gap // Phis. Rev. Let. v82. 1999. pp. 1696-1699.

[6] A.H. Compton. The total reflection of X-ray // Philos. Mag. v45. 1923. pp. 1121-1131.

[7] M. Born, E. Wolf. Principles of optics, electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light. Oxford: Pergamon Press. 1993. 808 p.

[8] M. Bedzyk, G. Bommarito, J. Schildkraut. X-ray standing waves at a reflecting mirror surface // Phys. Rev. Let. v69. 1989. pp. 1376-1379.

[9] L. Mirkin. Handbook of X-ray analysis of policrystal materials. New York: Consultant Burean. 1964. 862 p.

[10] V.K. Egorov, E.V. Egorov. Technological features of the planar X-ray waveguide-resonator preparation // Materials of 15 International scientific and technical conference “High Technology in Russian Industry”. Moscow: Technomash. 2007. pp. 182-191. (in Russian).

[11] M.A. Kumakhov. Status of polycapillary optics and perspectives // Proc. SPIE. v4765. 2002. pp. 20-25.

[12] N. Gao, K. Janssens. Polycapillarics X-ray optics / Eds. by K. Tsuji, J. Injuk, R. van Grieken in X-ray spectrometry: Recent technological advances. New York: Wiley. 2004. pp. 89-110.

[13] V.K. Egorov, E.V. Egorov. Planar waveguide-resonator: a new device for X-ray optics // X-ray spectrometry. v33. 2004. pp. 360-371.

[14] V.K. Egorov, E.V. Egorov. Planar X-ray waveguide-resonator features // Trends in applied spectrometry. v8. 2010. pp. 67-83.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ РАЗЛИЧНОГО ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ЗНАЧЕНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

А.В. Виноградов[1,2], А.В. Агафонов[1,2], О.И. Давыдова[2],
[1] «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
[2] «Институт химии растворов РАН им. Г.А.Крестова»,
г. Иваново, Московская область

Аннотация. В данной работе описывается синтез фотохромных, высокофотоактивных нанокомпозитов Cu@TiO_2, Ag@TiO_2 , полученных низкотемпературным золь-гель методом. Показано, что фотоэлектрические свойства, такие как фотохромность и фотоактивность, полученных наноструктурированных непрокаленных покрытий, выше по сравнению с использованием чистых компонентов. Синтезированные пленки были охарактеризованы методами АСМ, УФ-Вид спектроскопии, а также ПЭМ. Функциональные свойства были изучены фотополяризационными измерениями.

В настоящее время использование золь-гель метода как метода синтеза ультрадисперсных препаратов занимает одно из лидирующих положений существующих технологий. Прежде всего, это связано с доступностью самого метода (не требуется использования высокотехнологичного лабораторного оборудования), возможностью широко варьировать свойства конечного продукта изменением начальных параметров синтеза, доступностью нанесения формируемых растворов на любые материалы подложки, а также относительно низкими требованиями, предъявляемыми к используемым реагентам. Анализ современной литературы за 2010-2011 год, по данным издательских агентств Springer и ACS Publication, показывает, что наибольшую популярность приобретают материалы, сформированные на основе диоксида титана.

Покрытия на основе TiO_2, обладающие высокоразвитой поверхностью, с узким распределением пор по размеру находят широкое применение в различных высокоинтеллектуальных областях жизнедеятельности человека, таких как конверсия солнечной энергии[1], фотокатализ[2], фотоэлектрохромные покрытия[3], материалы биохимического или медицинского назначения и т.д. При этом размер пор и площадь поверхности играют ключевую роль, определяя физические свойства и активность создаваемых препаратов. К примеру, для получения композиционных материалов Me/TiO_2, обладающих мультицветным фотохромным эффектом необходимо чтобы пористость композитов была комплиментарна среднему диаметру наночастиц металлов, для достижения максимального межфазного взаимодействия.

Среди множества методов и подходов, позволяющих создавать высокоактивные нанокомпозиты на основе диоксида титана, обнаруживается тенденция к замещению использования элементов группы благородных металлов, на такие как Ag, Fe, Mn, Cu, и т.д., обладающих подобной активностью, но более выгодными с экономической стороны. Например, современные фотохромные материалы, полученные с использованием серебра, позволяют полностью исключить использование таких элементов как Pt и Pd, благодаря формированию организованной упорядоченной структуры и использованию диоксида титана с более высокой фотоактивностью. Обесцечивание/колоризация в такой системе достигается за счет перехода переноса электронов из валентной зоны в зону проводимости TiO_2 , и его обратной рекомбинации при поглощении плазмона металлической частицы.

Исследования подобного механизма окислительно-восстановительных реакций с участием наночастиц меди на поверхности наноструктурированного диоксида титана, полученного золь-гель методом, не проводилось, так как для осуществления восстановительного перехода Cu^{2+}-Cu^{0} необходимо использование высокоактивного анатаза, обладающего высокоразвитой поверхностью. Учитывая необходимость нанесения ультрадисперсных по размеру металлических наночастиц и их склонность к агломерации, необходимо минимизировать их скопление и образование больших частиц. Для защиты от агломерации формируют защитные уровни на поверхности металла из специальных полимеров (например, поливиниловый спирт) [3] или молекул (обычно содержащие нуклеофильные атомы, такие как тиол, амины или фосфины)[1,2].

В данной работе синтез диоксида титана проводился гидролизом алкоксидов в водном растворе с последующей пептизаций частиц HNO_3. Этот метод позволяет получать частицы TiO_2, размером около 10нм, сформированных из нанокристаллов анатаз-брукитной модификации, и в отличие от существующих подходов не требует последующего прокаливания.

Экспериментальная часть.

Синтез наноструктурированного диоксида титана проводился в одну стадию, для этого был приготовлен раствор смешением 12 мл изопропанола (Aldrich) и 16 мл изопропоксида титана $Ti(OC_3H_7)_4$ (98%), в который после перемешивания в течение 2 часов по капле был добавлен пептизирующий раствор, нагретый до 70^oC и состоящий из 100мл бидисциллированной H_2O и 0,7 мл HNO_3 концентрированной. В итоге агрегированный аморфный осадок в процессе пептизации и длительной температурной выдержке (70^oC 8 часов) переходил в коллоидный раствор золя TiO_2, который использовали для нанесения пленок на поверхность предварительно отмытого и высушенного покровного стекла. Затем пленки подвергались вакуумной сушке при 70^oC, в течение 1 часа. Этот подход позволяет реализовать дешевый и нетоксичный синтез кристалличной пленки с возможностью нанесения на подложку с низкой термостойкостью (полимеры).

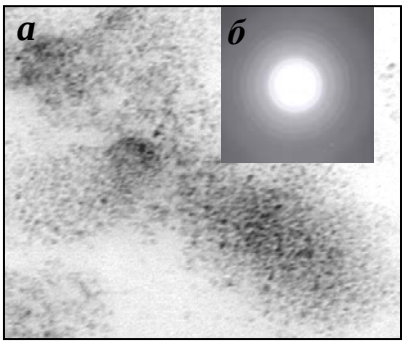
Синтез наночастиц меди проводился восстановлением Cu^{2+} из раствора, содержащего 0,35 гр. $CuSO_4*5H_2O$ (99% Aldrich), 7мл H_2O и 0,5 гр. Плуроник P123(Aldrich Mr = 5,800), раствором 0,022гр $NaBH_4$ в 2 мл H_2O, вводимого по капле при интенсивном перемешивании. Одновременно с этим происходило образование коллоидного раствора меди коричневого цвета. Введение полимера P123 позволило избежать агрегации наночастиц в процессе восстановления.

Синтез наночастиц серебра также происходил восстановлением ионов Ag^{+}. Для этого было приготовлено 2 раствора, первый из которых был получен смешением 0,07гр $AgNO_3$ (Aldrich 99,9%) и 5 мл C_2H_5OH при нагревании до 80^oC. Второй раствор, выполняющий роль стабилизатора готовился растворением 1,45г. поли(2-гидроксипропилметакрилата) (Aldrich) в 25 мл C_2H_5OH при температуре 50^oC. Затем оба раствора при резком охлаждении до 20^oC смешивали и перемешивали в течении 3 часов. Восстановление происходило добавлением 0,03 мл Супер-гидрида $LiB(C_2H_5)_3H$ (Aldrich) до образования коллоидного раствора темно-коричневого цвета.

Нанесение наночастиц металлов на поверхность пленки TiO_2 осуществлялось центрифугированием, с последующей вакуумной сушкой при 70^oC, в течение 1 часа, затем пленки подвергались структурному анализу, УФ-видимой спектроскопии и фото-поляризационным измерениям.

Изображение ПЭМ (LEO-906E просвечивающий электронный микроскоп, 100кВ) пленки диоксида титана, без нанесения наночастиц металлов показано на

рис.1. Горизонтальная проекция (рис. 1а) демонстрирует формирование кристаллических наночастиц с узким распределением по размерам, около 10нм. По данным общей дифракции (рисунок 1б) материал собран из кристаллитов анатаз-брукитной модификации, с размером около 5нм (по уширению колец). По данным низкотемпературной адсорбции – десорбции азота (Nova 1200e) удельная площадь поверхности такого материала составляет 162 $м^2$/гр, рис.1в.



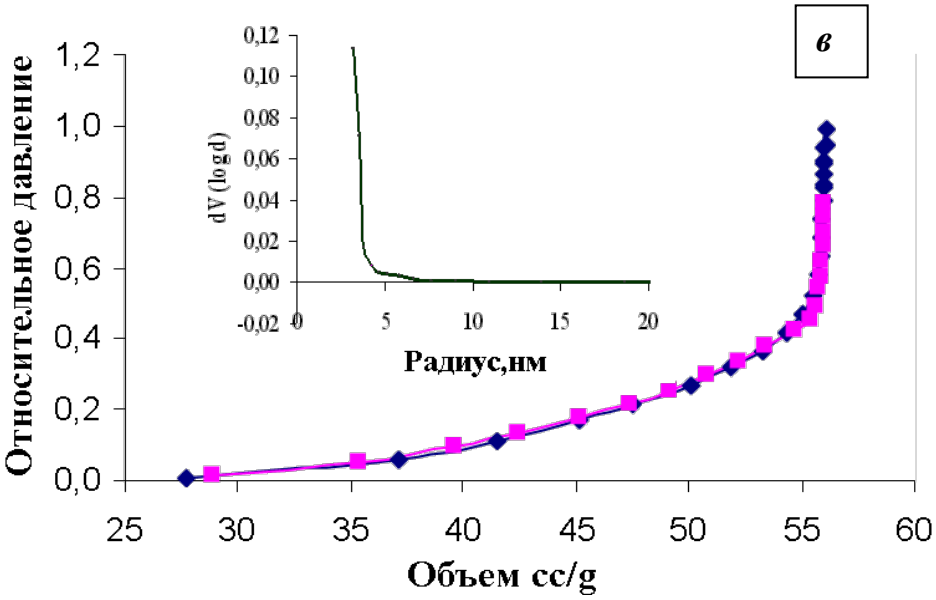


Рисунок 1. ПЭМ пленки диоксида титана, без нанесения металлического слоя: а) горизонтальная проекция б) электронограмма на просвет с) изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размерам.

Формирующаяся в процессе температурной дегидратации кристаллофаза TiO_2 обладает высокой фотоактивностью, таблица 1, так как размер сформированных наночастиц ≈10нм является «оптимальными» для наиболее эффективного поглощения кванта света и генерации электронно-дырочных пар на поверхности.

Таблица 1

Образец	Фото-ЭДС непрок, мВ	Тип проводимости
TiO_2+Ag	46	p-
TiO_2+Cu	32	p-
TiO_2 немодифицированный	15	n-

Нанесение второго слоя из наночастиц металлов также осуществлялось методом spin-coating из коллоидного раствора, для обеспечения наиболее плотного

взаимодействия металл-TiO_2. Анализ поверхности полученных гетероструктур был выполнен с использованием атомно-силовой микроскопии на микроскопе SPM Solver P47H – PRO с различным разрешением. Результаты представлены на рис.2.

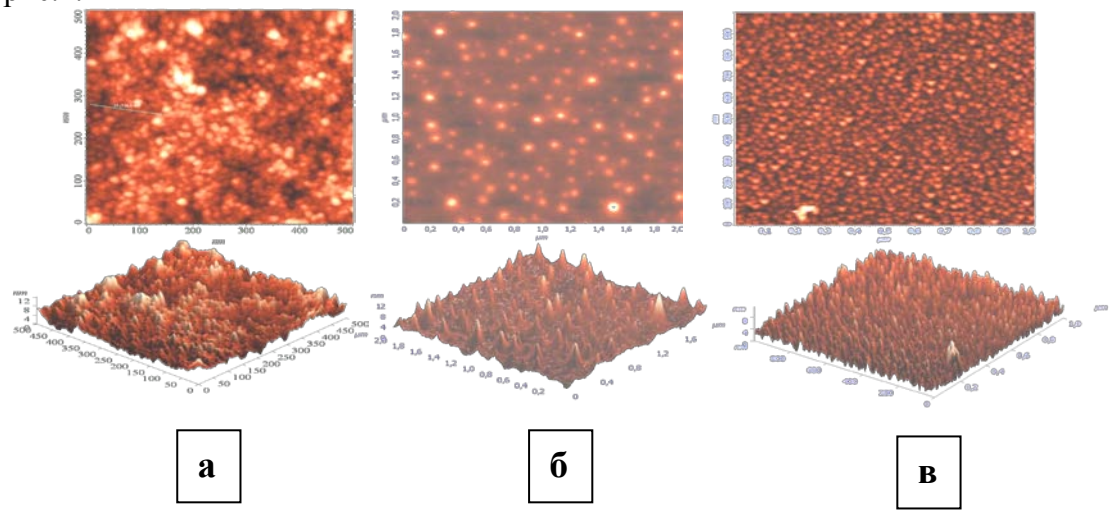


Рис. 2. АСМ изображения а) Поверхность пленки TiO_2, немодифицированной; б) Поверхность пленки композита Cu-TiO_2 в) Поверхность пленки of Ag-TiO_2.

Как показали результаты АСМ пленка TiO_2, сформированная с использованием $Ti(OC_3H_7)_4$ в среде HNO_3 была образована сферическими наночастицами округлой формы со средним диаметром около ≈ 10 нм, рис. 1(а), что согласуется с результатами ПЭМ.

Следуя основной цели работы, в проекте необходимо было произвести модифицирование поверхности пленки TiO_2 различными металлами, такими как Cu, Ag, находящимися в коллоидном состоянии, которые бы позволили, с одной стороны добиться фотохромного эффекта заменив при этом традиционные платину и палладий, а с другой повысить фотоактивность сформированных композитов. Необходимым фактором при этом являлось получение наночастиц в диапазоне до 10нм, приводящих к появлению в системе гетероструктур плазмонного резонанса наночастиц металлов. В результате обработки изображений АСМ было установлено, что наночастицы меди, сформированные в условиях восстановления ионов Cu^{2+} тетрагидроборатом натрия, рис. 2 (б) обладают сферической формой и узким распределением частиц по размерам ≈ 8нм. Согласно рис. 2 (в), сформированные наночастицы Ag представляют собой трёхгранные нанопризмы, равномерно распределенные на поверхности TiO_2 со средним размером≈ 5нм. Полученные данные подтверждаются характерным профилем пика плазмона, рис. 3.

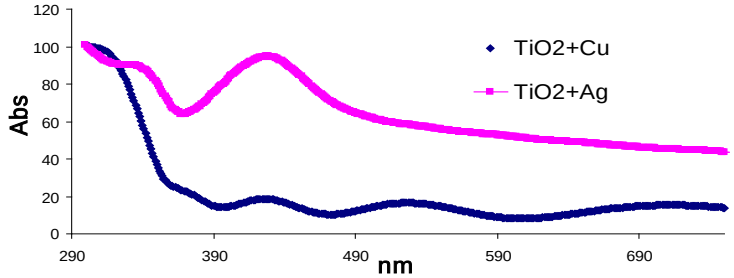


Figure 3. УФ-Вид спектры поглощения пленок, содержащих наночастицы серебра и меди на поверхности TiO_2.

Результаты и обсуждения.

Для исследования эффекта фотохромизма полученные композитные пленки подвергали воздействию ультрафиолетового облучения в течение 15 минут (источником ультрафиолета были две лампы по 6 Вт с длинами волн 254 и 366 нм соответственно). Затем проводили сравнительный анализ материалов до и после облучения.

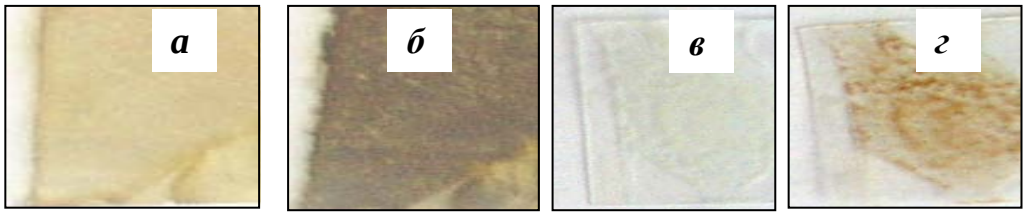


Рисунок 4. Фотографии пленок (а,б) TiO_2-Ag до (а) и после (б) УФ обработки, (c,d) TiO_2-Cu до и после УФ обработки соответственно.

Эффективность изменения окраски может определяться количеством образующихся фотогенерированных носителей заряда. В процессе фотогенерирования электронов и их переноса определенные участки ионов восстанавливаются до Ag^0 и Cu^0 соответственно. Данные о высокой фотоактивности композита Ag/TiO_2 подтверждаются наибольшей величиной фотоотклика 46мВ, таблица 1. После облучения УФ возбужденные электроны перемещаются в зону проводимости TiO_2, а дырки перемещаются через границу раздела в валентную зону. Таким образом, разделение фотогенерированных электронно-дырочных пар в композитной пленке более эффективно, чем в чистой, немодифицированой. Следовательно, рекомбинация фотогенерированных носителей заряда происходит также более эффективно, что доказывается увеличением величины фотоотклика для используемых композитов.

Получение кристаллического TiO_2 золь-гель методом без прокаливания позволило сформировать высокофотоактивные нанокомпозиты на основе наноструктурированного TiO_2, легированного слоем наночастиц металлов. Нанесение на поверхность наночастиц Cu и Ag, переходящих в ионные формы при взаимодействии с кислородом и влагой воздуха, привело к появлению фотохромного эффекта. По данным АСМ и УФ-Видимой спекроскопии оценена морфология сформированных наночастиц. Нанокомпозиты Ag-TiO_2, Cu-TiO_2 описанные в этой работе могут найти широкое применения как для создания высокофотоактивных функциональных покрытий, так и для приготовления мультицветных фотохромных пленок, оптических фильтров или сенсоров.

Эта работа поддержана грантами российского фонда фундаментальных исследований №09-03-97553, 11-03-12063, 11-03-00639, 10-03-92658.

Литература

1. P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka and G. D.Stucky, Nature, 1998, 396, 152.
2. M.Jakob, H.Levanon, P.Kamat, Nano Lett., 2003, 3, 353–358.
3. P.Alphonse, A.Varghese, C. Tendero, J Sol-Gel Sci Technol, 2010, 56, 250–263.
4. 5.L.Bois, F.Chassagneux, Y.Battie, F.Bessueille, L. Mollet, S.Parola, N.Destouches, N. Toulhoat, N. Moncoffre, Langmuir 2010, 26(2), 1199–1206.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

О.Л. Галкина [1,2], В.В. Виноградов [2], А.В. Агафонов [2],
[1] «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
[2] «Институт химии растворов РАН им. Г.А. Крестова»,
г. Иваново, Московская область

Аннотация. Гибридные покрытия на основе диоксида титана были синтезированы золь – гель методом в водной среде, используя метод супрамолекулярной самосборки на поверхности надмолекулярных образований полиэлектролитов и мицеллярных структур ПАВ. Полученные материалы были изучены методами рентгенофазового анализа (РФА), атомно – силовой микроскопии (АСМ), низкотемпературной адсорбции – десорбции азота. Изучена фотокаталитическая активность образцов по реакции разложения модельного красителя в водной суспензии под действием УФ – излучения. Согласно данным РФА, все образцы, прокаленные при 400°С, обладают преимущественно фазой анатаза и рутила. Введение такой добавки как Плуроник Р –123 препятствует образованию рутильной фазы, и способствует формированию кристаллитов с наименьшим размером. В тоже время увеличивается удельная площадь поверхности TiO_2 (106 $м^2$/г). Наибольшая скорость деструкции также была найдена у образца TiO_2–Р123 по сравнению с другими образцами и с коммерческим фотокатализатором Hombikat.

Annotation. TiO_2 materials were prepared from a titanium isopropoxide precursor by sol–gel processing in water media with or without various templates (polyethylenimine or Pluronic P–123). The photocatalytic efficiency of the samples was found to depend strongly on the use of and type of template added. Titania/Pluronic sols resulted in homogeneous and TiO_2 anatase – rutile with uniform particle size distribution after calcination (400°C). Optical properties of the samples were characterized by UV-Vis spectroscopy and crystalline structures by X-ray diffraction. A surfactant-assisted sol–gel process retarded crystallization of the anatase and rutile titania, which resulted in smaller grain sizes (down to 3 nm) and presumably a larger active surface area. The morphology of the surfaces as obtained by AFM techniques could be also correlated with the results of low temperature N_2 sorption and photodegradation studies. For our studies of photodegradation we chose methyl orange as a model compound as it is stable under environmental conditions and its degradation products are not colored. The highest photobleaching rate was found for samples deposited from the sol with addition of the Pluronic P–123 surfactant and it was almost twice as high as that for films deposited from sols with polyethylenimine.

Ключевые слова: TiO_2, золь – гель синтез, фотоактивность, анатаз, рутил

В последнее десятилетие нанопокрытия на основе диоксида титана имеют большие перспективы практического применения в таких областях, как преобразование солнечной энергии [1], фотокатализе [2-7] для очистки воды и воздуха, а также в качестве самоочищающихся покрытий [8].

Размер пор и удельная площадь поверхности существенно влияют на физические свойства этих материалов и определяют их активность и селективность. Получение однородных частиц определенного размера, формы и морфологии имеет первостепенное значение для разработки новых материалов, а также для изучения взаимосвязи между этими характеристиками и физическими или хими-

ческими свойствами. Например, каталитическое применение требует регулируемой пористости для оптимизации скорости диффузии реагентов к адсорбционным центрам и большой площади поверхности для максимального взаимодействия между потоком реагента и поверхностью катализатора.

Одним из наиболее перспективных методов для создания неорганически модифицированных материалов, является золь – гель метод, который открывает широкие возможности для придания поверхности различных функциональных свойств. В настоящее время данный метод является одним из наиболее интенсивно развиваемых направлений материаловедения. В литературе присутствует огромное количество публикаций о придании материалам различных функциональных свойств, полученных по этой технологии. Золь – гель метод позволяет регулировать свойства поверхности, а также сочетать различные характерные свойства в одном материале.

Цель данного исследования заключалась в получении функциональных покрытий на основе диоксида титана посредством подбора оптимальных условий синтеза, необходимых для приготовления высокостабильных гидрозолей диоксида титана в водной среде в присутствии нетрадиционных органических шаблонов. Показаны преимущества синтезированных материалов в процессе фотокаталитического разложения модельного красителя по отношению к промышленному образцу Hombikat.

Экспериментальная часть. Синтез материалов. В работе использовали: тетраизопропоксид титана (Aldrich, 97%) в качестве прекурсора диоксида титана, концентрированную соляную кислоту (37%) в качестве пептизирующего вещества, бидистиллированную воду, полиэтиленимин (ПЭИ, Mw = 25000, Mn = 10000, Sigma-Aldrich), Плуроник P-123. Синтез проводили по золь – гель методу в водной среде в условиях непрерывного перемешивания при температуре 50°C в соответствии со следующей схемой: В водно–кислотную смесь (pH=1–2) при непрерывном перемешивании малыми порциями добавляли тетраизопропоксид титана. Образовывался белый плотный осадок, который постепенно пептизировался в течение 3 часов до образования чистого прозрачного золя. Затем, в полученный золь добавляли темплаты, в результате чего образовывался гель, который далее высушивали на воздухе при температуре 60°C. Для удаления органической части, высушенные образцы прокаливали при температуре 400°C в течение 4 часов.

Физико-химические свойства мезопористых материалов. Физико-химические свойства и структурные особенности полученных материалов изучали методами рентгенофазового анализа, атомно-силовой микроскопии. Текстурные характеристики определяли методом низкотемпературной адсорбции – десорбции азота, с помощью которой были произведены измерения удельной площади поверхности по методу BET и распределения пор по размерам по BJH модели, учитывающей десорбционную ветвь изотермы. Фотокаталитическую активность образцов оценивали по реакции разложения метилоранжа в водной среде.

Средний гидродинамический радиус частиц в растворах TiO_2 с темплатами и продуктами их взаимодействия показал, что в результате добавления темплатов в раствор, содержащий гидрозоль диоксида титана, происходит формирование мезоструктур, размер которых примерно равен сумме размеров гидрозоля диоксида титана и мицеллярных структур органических шаблонов. Отдельные частицы диоксида титана взаимодействуют друг с другом, образуя агломераты за счет образования полимерной неорганической цепи между собой.

Результаты атомно-силовой микроскопии (рис.1) показали, что использование различных модифицирующих добавок приводит к формированию наночастиц

и мезопор различной формы и размера. Так, применение Плуроник Р – 123 в качестве добавки, в свою очередь, позволяет получить материалы с более развитой поверхностью, а также способствует формированию частиц одинакового размера. Кроме того, данный образец обладает высокой удельной площадью поверхности 106 $м^2/г$ и объемом пор 0,382 $см^3/г$ по сравнению с диоксидом титана, полученным без использования добавок (74 $м^2/г$ и 0,111 $см^3/г$ соответственно).

На рис.2 приведена рентгенограмма образцов, модифицированных различными темплатами. Согласно полученным данным, термическая обработка материалов приводит к образованию кристаллической структуры, включающей преимущественно фазы анатаза и рутила. Относительно сильные пики были обнаружены для анатаза (A) и рутила (R), $2\theta = 25{,}4$ и $2\theta = 27{,}4$, соответственно.

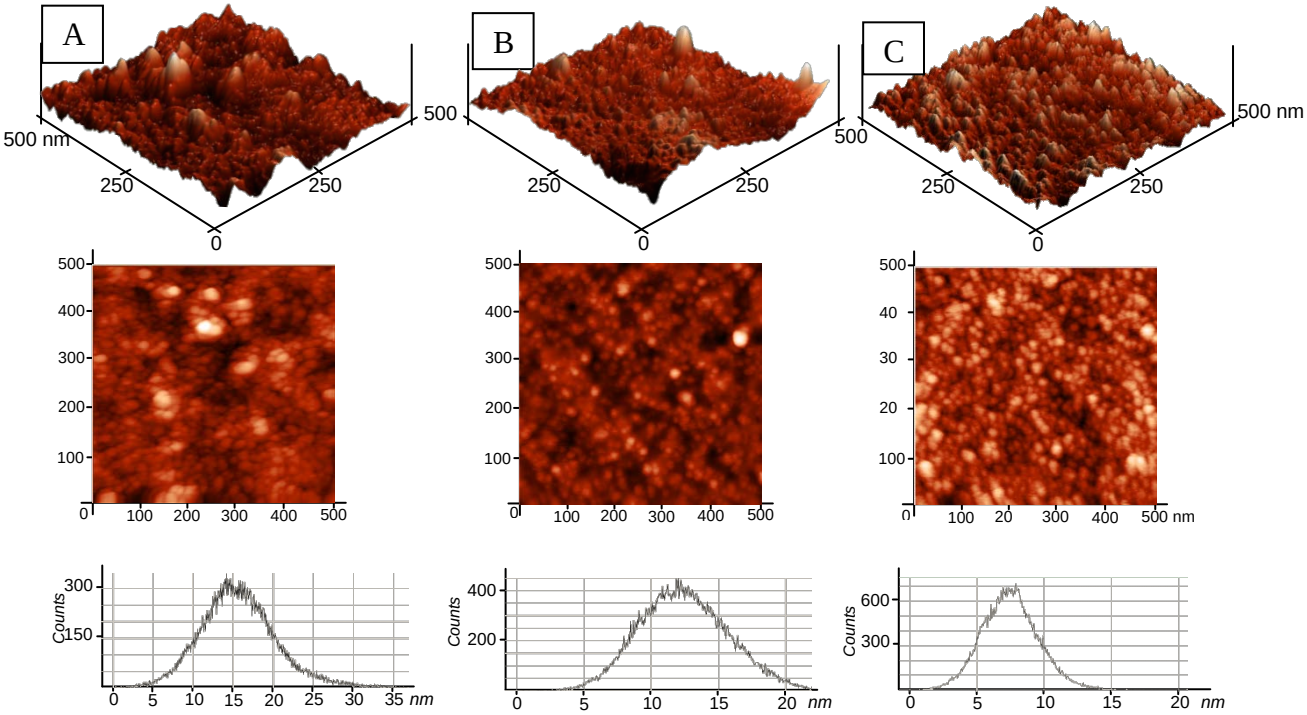


Рис.1 Электронно-микроскопические снимки образцов, полученных золь-гель методом:TiO_2–ПЭИ (A), TiO_2 (B), TiO_2–P123 (C)

Использование полиэтиленимина в качестве структурообразующей добавки приводит к формированию преимущественно рутильной кристаллофазы (рис. 2б). В других образцах преобладает анатаз. Также, было обнаружено, что формирование фазы рутила вместе с фазой анатаза происходит в процессе пептизации соляной кислотой.

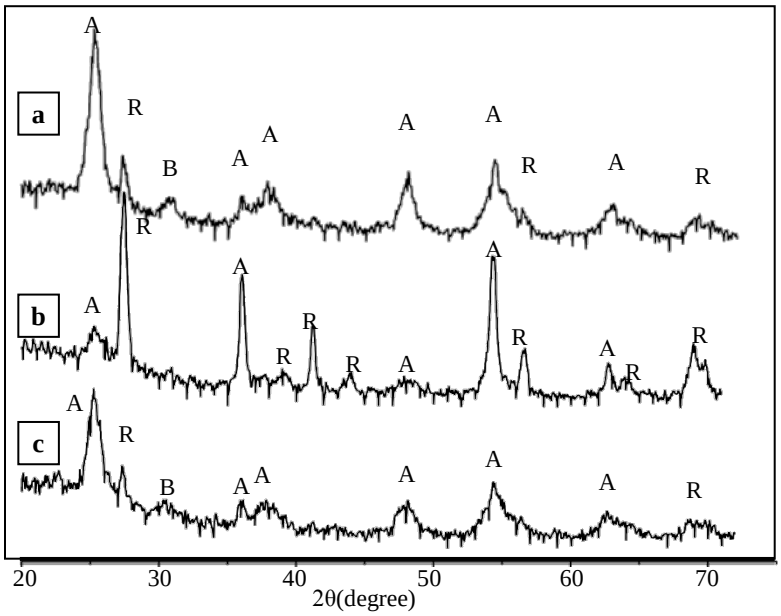


Рис.2 Дифракция рентгеновских лучей прокаленных образцов при 400˚С: TiO_2 – P123 (a), TiO_2–ПЭИ (b), TiO_2(c)

Образец TiO_2, прокаленный при 400°С, содержит 59% фазы анатаза и 41% рутила, средний размер кристаллитов составил5,6 и 7,5 нм соответственно (рис. 2в). Было установлено, что добавление темплатов позволяет изменять фазовый состав материалов. Так, полиэтиленимин увеличивает содержание рутильной фазы (64%) и уменьшает фазу анатаза (36%). Размер кристаллитов также тем самым увеличивается до 22,3 и 28,8 нм соответственно. С другой стороны, добавление неионогенного ПАВ Плуроника Р-123 снижает содержание рутильной фазы (24%) и увеличивает фазу анатаза до 76% (рис. 2а). Размер кристаллитов при этом снижается до 5,2 и 3,1 нм. Таким образом, установлено, что присутствие Плуроника Р-123 препятствует формированию рутильной фазы, и способствует формированию кристаллитов с наименьшим размером.

Фотокаталитическая активность. Фотокаталитическую активность образцов оценивали по реакции разложения метилового оранжевого в водных растворах. Прежде чем начать облучение, образцы перемешивали в темноте в течение получаса. Измерения указывают на пренебрежимо малое уменьшение концентрации модельного красителя вследствие его незначительной адсорбции на поверхности катализатора. Таким образом, при отсутствии облучения разложения не происходит.

Изменение концентрации метилоранжа в зависимости от времени облучения УФ – светом представлено на рис.3

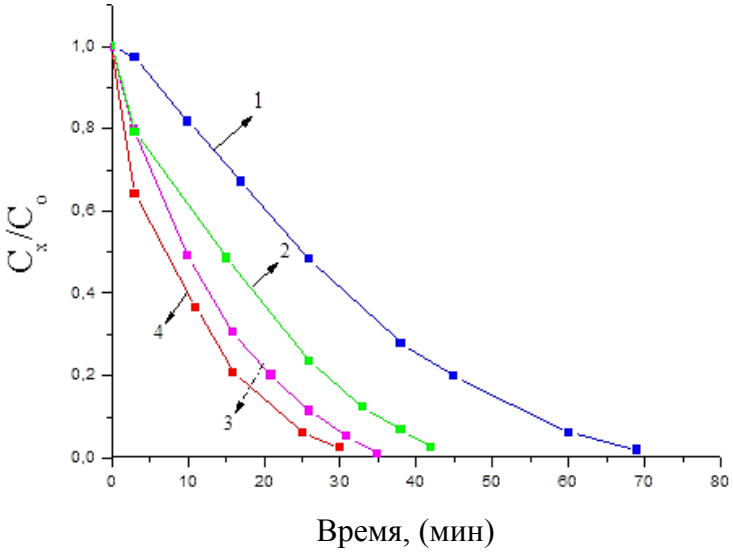


Рис.3 Разложение метилоранжа в процессе облучения УФ – светом:TiO_2–ПЭИ (1), TiO_2 (2), Hombikat (3), TiO_2–P123 (4).

Результаты показывают, что фотокаталитическое разложение модельного красителя может быть описано в соответствии с псевдо-первым порядком кинетической модели: $\ln(C_o/C)=kt$. На рис.3 хорошо видно, что образец TiO_2-P123 показал высокие темпы разложения модельного красителя по сравнению с другими образцами и с коммерческим фотокатализатором Hombikat. Раствор модельного красителя с образцом TiO_2-P123 был полностью обесцвечен за 30 мин. Так для образца, модифицированного Плуроником P-123, характеризующегося узким распределением пор по размерам, малым размером кристаллитов, наблюдается наибольшая скорость фотодеструкции, вследствие увеличения активных центров на поверхности фотокатализатора. По-видимому, эта добавка приводит к увеличению числа образующихся электроно – дырочных пар. Кристаллическая структура также существенно влияет на фотокаталитическую активность TiO_2. Многие исследователи подтвердили, что фаза анатаз имеет более высокую фотокаталитическую реакционную способность, нежели чем фаза рутила [11]. Это различие может быть связано с окислением и восстановлением фотогенерируемых дырок и электронов в зоне проводимости и валентной зоне в фазе анатаза и рутила. Кроме того, считается, что фотокаталитическая активность данных фаз по отдельности намного ниже по сравнению с материалами, в которых они находятся совместно [12-14]. Возможно, TiO_2-P123 обладает оптимальной кристаллической структурой (фаз анатаза (76%) и рутила (24%)) и оптимальной пористой структурой, что также способствует увеличению его фотокаталитической активности.

Низкая фотоактивность была найдена для образца с добавлением ПЭИ. Этот факт, вероятно, связан с его фазовым составом, а также с небольшой площадью поверхности (63м^2/г) и широким распределением частиц по размерам.Использование полиэтиленимина увеличивает ширину запрещенной зоны, что препятствует образованию электрон – дырочных пар и, как следствие, ведет к уменьшению фотокаталитической активности.

Литература

1. B. O'Regan, B.M. Gratzel, Nature 353 (1991) 737.
2. M.A. Fox, M.T. Dulay, Chem. Rev. 93 (1993) 341.
3. A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Chem. Rev. 95 (1995) 735.

4. D.S. Bhatkhande, V.G. Pangarkar, A. Beenackers, J. Chem. Technol. Biotechnol. 77 (2002) 102.
5. O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Prog. Solid State Chem. 32 (2004) 33.
6. K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) 8269.
7. D. Mao, G. Lu, Q. Chen, Appl. Catal. A Gen. 263 (2004) 83.
8. R. Fretwell, P. Douglas, J. Photochem. Photobiol.A Chem. 143 (2001) 229.
9. M. R. Mohammadi, M. C. Cordero-Cabrera, M. Ghorbani, D. J. Fray, J. Sol-Gel Sci. Techn. 40 (2006) 15.
10. X. Bokhimi, A. Morales, F. Pedraza, J. Solid State Chem. 169 (2002) 176.
11. S. Kim, S.H. Ehrman, J. Colloid Interface Sci. 338 (2009) 304.
12. X.F. Zhou, D.B. Chu, S.W. Wang, C.J. Lin, Z.Q. Tian, Mater. Res. Bull. 37 (2002) 1851.
13. T. Ohno, K. Tokieda, S. Higashida, Appl. Catal. A Gen. 244 (2003) 383.
14. S. Bakardjieva, J. Subrt, V. Stengl, M.J. Dianez, M.J. Sayagues, Appl. Catal. BEnviron. 58 (2005) 193.

ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ: СВЕРХВЫСОКОЕ РАЗРЕШЕНИЕ В ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ

К.А. Атласов,
ООО «ОПТЭК», г. Санкт-Петербург

Техника сканирующей атомно-силовой микроскопии (АСМ) предоставляет уникальные возможности получения высокоточной информации о поверхностных свойствах образцов различных исследуемых объектов. Информация о поверхности с высоким разрешением получается за счет особенностей физики взаимодействия заостренного твердотельного зонда с поверхностью образца. Взаимодействие зонда с поверхностью может включать несколько разнородных эффектов, что дает возможность изучения не только морфологии различных образцов, но также и электрических, магнитных свойств, адгезии, туннелирования, «силового» взаимодействия, явлений, связанных со спецификой химических свойств в наномасштабе и так далее, а также осуществлять нанолитографию. В настоящее время АСМ является одним из базовых методов исследования в нанотехнологии, включая разнородные приложения в материаловедении, нанобиотехнологии, наномедицине, физики твердого тела, химии, наноэлектроники, оптоэлектроники, нанофотоники и т.д., как в научных исследованиях, так и прикладных разработках. С помощью АСМ можно получать изображения поверхности исследуемого объекта с разрешением порядка 1 нм (и менее) в горизонтальной XY-плоскости, и порядка 0.1 нм по Z, что позволяет классифицировать АСМ как метод сверхвысокого пространственного разрешения. При этом «контрастирование» может определяться методикой исследования, в которой на практике применяются разнородные физические явления. В данном докладе мы постараемся сделать краткий обзор основных методов АСМ, применяющихся в различных областях нанонаук/нанотехнологий и реализующихся в самых современных АСМ приборах.

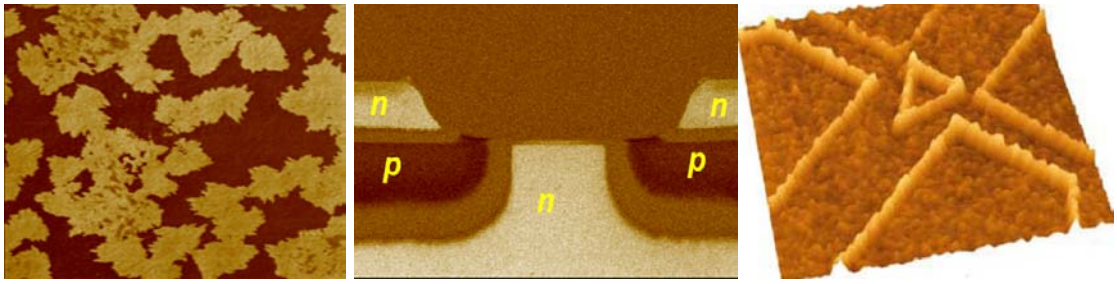


Рис. Поверхность полиуретана, фазовый контраст, кадр 5x5 мкм; Сечение биполярного транзистора, 15x7.5 мкм, емкостная АСМ; Анодное оксидирование на поверхности титана кадр 640x640 нм, 3Д-изображение.

КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОАГУЛЯЦИИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

А.В. Пантелеев, Д.Н. Вавулин, Е.М. Арысланова, А.В. Альфимов, С.А. Чивилихин,
ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики»

Кинетическая модель коагуляции наночастиц

Пусть $f(t,V)$ - плотность вероятности распределения по объёмам. Функция распределения плотности вероятности нормирована на единицу:

$$\int_0^\infty f(t,V)dV = 1.$$

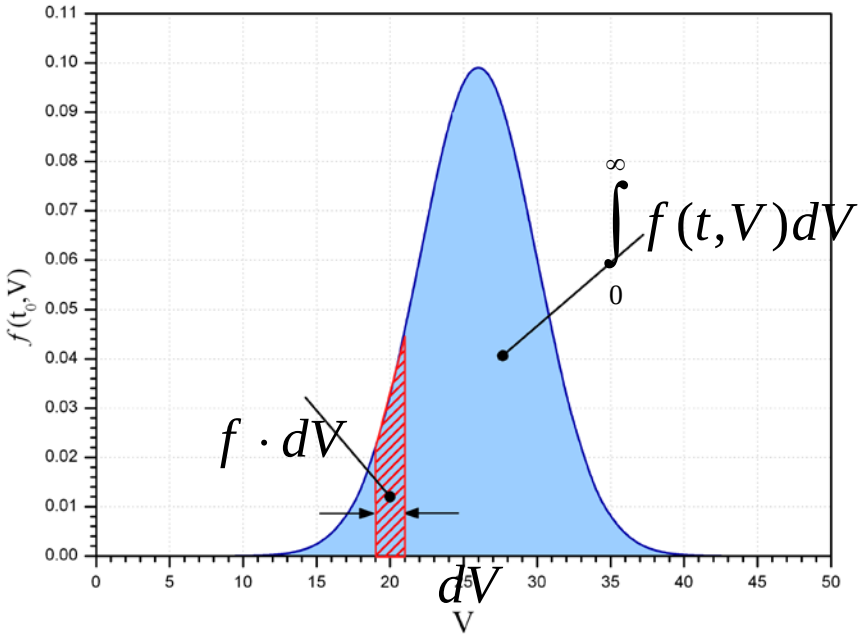


Рис. 1. Плотность распределения $f(t,V)$ частиц в пространстве их объёмов V в фиксированный момент времени t_0

Построим модель простейшего процесса коагуляции наночастиц. Полагаем, что частицы в ходе хаотического броуновского движения сближаются с частотой $\nu(t)$ до расстояний, на которых становятся существенными короткодействующие силы притяжения. Будем считать, что, за счёт малой исходной концентрации частиц, в системе имеют место только двухчастичные взаимодействия, которые с вероятностью $p(V_1,V_2)$, являющейся функцией размеров взаимодействующих частиц V_1 и V_2, слипаются в новую частицу (агломерат) суммарного объёма $V = V_1 + V_2$. Процессами разрушения частиц пренебрегаем.

Для описанной системы эволюция плотности распределения частиц по объёмам описывается с помощью кинетического уравнения:

$$\frac{\partial f(t,V)}{\partial t} = \nu(t)\cdot\left[\int_0^V f(t,V')\cdot f(t,V-V')\cdot p(V',V-V')dV' - \right.$$
$$\left. -\int_0^\infty f(t,V')\cdot f(t,V)\cdot p(V',V)dV'\right]. \qquad (1)$$

Рассматривая систему на протяжение малого промежутка времени t, полагаем, что частоту их соударений можно считать постоянной:

$$\nu = const. \qquad (2)$$

Кроме того, будем считать, что в рассматриваемом промежутке времени частицы любых размеров слипаются с вероятностью, близкой к единице:

$$p = 1. \qquad (3)$$

Используя приведённые упрощения, кинетическое уравнение (2) перепишется как:

$$\frac{1}{\nu}\cdot\frac{\partial f(t,V)}{\partial t} = \int_0^V f(t,V')\cdot f(t,V-V')dV' - f(t,V)\int_0^\infty f(t,V')dV'. \qquad (4)$$

Для решения интегро-дифференциального уравнения (4) выполним преобразование Фурье обеих частей уравнения по объёму V. Для Фурье-образа функции распределения получим следующее уравнение:

$$\frac{1}{\nu}\cdot\frac{\partial \hat{f}(t,\omega)}{\partial t} = \sqrt{2\pi}\,\hat{f}^2(t,\omega) - \hat{f}(t,\omega), \qquad (5)$$

где $\hat{f}(t,\omega)$ - преобразование Фурье от функции распределения.

Решая уравнение (5), получаем выражение для Фурье-образа:

$$\hat{f}(\omega,t) = \frac{\hat{f}_0(\omega)\cdot e^{-\nu t}}{1-(1-e^{-\nu t})\cdot\hat{f}_0(\omega)}, \qquad (6)$$

где $\hat{f}_0(\omega)$ - Фурье-образ функции распределения в начальный момент времени.

Чтобы избежать процедуры обратного преобразования Фурье, получим основные характеристики распределения из его Фурье-образа.

Найдём выражение для математического ожидания:

$$\frac{\partial}{\partial\omega}\hat{f}(\omega,t) = \frac{\partial}{\partial\omega}\cdot\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} f(V,t)\cdot e^{-iV\omega}dV = \frac{-i}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} f(V,t)\cdot V\cdot e^{-iV\omega}dV$$

,

$$\left.\frac{\partial}{\partial\omega}\right|_{\omega=0}\hat{f}(\omega,t) = \frac{-i}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} V\cdot f(V,t)dV = \frac{-i}{\sqrt{2\pi}}\cdot\overline{V}.$$

Таким образом, математическое ожидание можно рассчитать, зная выражения для Фурье-образа искомой функции:

$$M[V] = \overline{V} = i\cdot\sqrt{2\pi}\cdot\left.\frac{\partial}{\partial\omega}\right|_{\omega=0}\hat{f}(\omega,t). \qquad (7)$$

Аналогично получим выражение для коэффициента дисперсии

$$\left.\frac{\partial^2}{\partial\omega^2}\right|_{\omega=0} \hat{f}(\omega,t) = \frac{-1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} V^2 \cdot f(V,t)dV = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \overline{V^2}(t),$$

$$\overline{V^2}(t) = -\frac{\sqrt{2\pi}}{N} \cdot \left.\frac{\partial^2}{\partial\omega^2}\right|_{\omega=0} \hat{f}(\omega,t).$$

Запишем выражение для коэффициента дисперсии:

$$D[V] = \left.\frac{\partial^2}{\partial\omega^2}\right|_{\omega=0} \hat{f}(\omega,t) \cdot \sqrt{2\pi} \cdot (\sqrt{2\pi} - 1). \quad (8)$$

Используя формулы (7) и (8), определим параметры распределения (6). Для математического объёма частицы получим:

$$\overline{V}(t) = \overline{V_0} \cdot e^{\nu t}, \quad (9)$$

а коэффициент дисперсии запишется как:

$$D(t) = e^{\nu t} \cdot \left[D_0 + \overline{V_0^2} \cdot (e^{\nu t} - 1) \right]. \quad (10)$$

Для удобства анализа полученных выражений введём безразмерное время, нормированное на среднее время между соударениями частиц:

$$\tau = \nu t.$$

На рисунке 2 представлены зависимости среднего значения (9) и среднеквадратического отклонения [равного корню из дисперсии (10)] от времени.

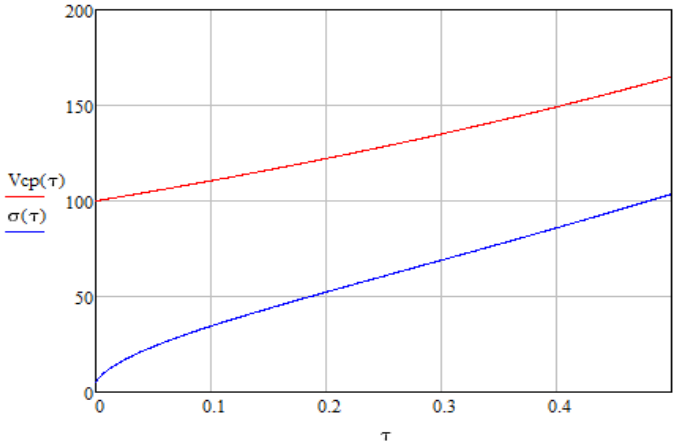


Рис. 2. Зависимость математического ожидания и среднеквадратического отклонения объёма частиц от приведённого времени τ, для начального распределения с $\overline{V}$ = 100 нм; σ_0 = 5 нм

Очевидно, что хвост распределения не может зайти в отрицательную зону, следовательно модель имеет физический смысл только при $\overline{V} \geq 3\sigma$, что, согласно рисунку 2, соответствует временам $\tau = 0...0.1$.

Предполагая распределение частиц гауссовым, запишем выражение для функции распределения:

$$f(V,\tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sqrt{e^{\tau} \cdot (D_0 + \overline{V_0^2} \cdot (e^{\tau} - 1))}} \cdot \exp\left[\frac{-(V - \overline{V_0} \cdot e^{\tau})^2}{2e^{\tau} \cdot (D_0 + \overline{V_0^2} \cdot (e^{\tau} - 1))} \right] \quad (11)$$

Эволюция распределения частиц в рамках указанных временных ограничений применимости модели проиллюстрирована на рисунке 3.

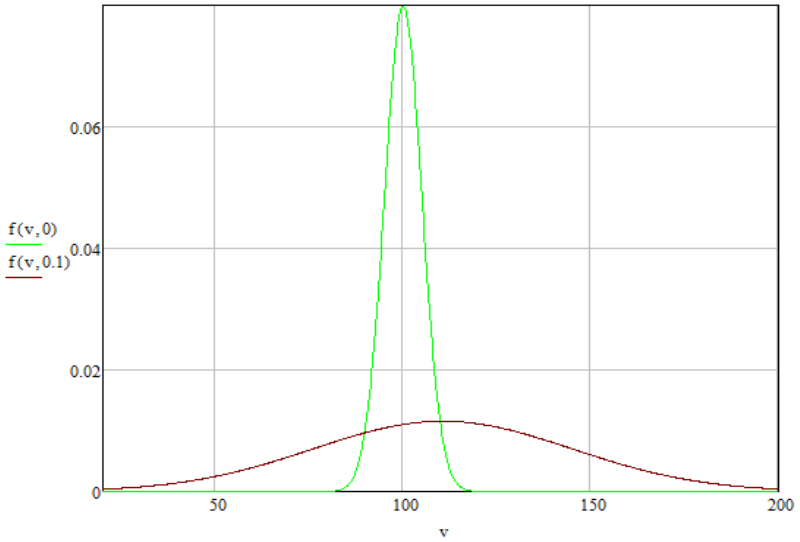


Рис. 3. Распределения частиц в моменты времени τ =0 и τ =0,1. для начального распределения с $\overline{V}$ = 100 нм; σ_0 = 5 нм

В настоящей работе предложена методика анализа определяемой интегро-дифференциальным кинетическим уравнением функции распределения частиц по размеров, не требующая сложных математических операций, например обратного преобразования Фурье.

На основе полученной методики проанализирована простейшая модель начальной стадии процессов коагуляции наночастиц. Рассмотрение границ применимости предложенной модели показало, что описание системы, основанное на предположении о слипании любых сблизившихся частиц можно использовать крайне ограниченно, лишь на протяжении времён, много меньших среднего времени между столкновениями частиц.

Литература

1. В.Я. Рудяк, А.А. Белкин, С.Л. Краснолуцкий//Теплофизика и аэромеханика, 2005, Т.12 N.2. С525-544.

2. Альфимов А.В., Арысланова Е.М., Чивилихин С.А., Попов И.Ю., Гусаров В.В. Компьютерное моделирование процесса формирования нанокластеров методами флуктуационно-диссипативной ланжевеновской динамики // Нанотехнологии функциональных материалов. Труды международной научно-технической конференции 22-24 сентября 2010 г. С.530, 531.

3. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая Кинетика //«Наука», Главная редакция физико-математической литературы, 1961. Т. 73. №3. С. 381-422.

4. Кузнецов А.В. Топливо и смазочные материалы //«КолосС», 2009, С. 155-170.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ НАУЧНОГО НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ФГУП «ЦНИИ КМ «ПРОМЕТЕЙ»

А.С. Орыщенко, В.А. Малышевский, Б.В. Фармаковский,
ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», г. Санкт-Петербург

Аннотация. Приводится информация о технологических возможностях научного нанотехнологического центра ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» на примере получения нанодисперсных материалов, функциональных и функционально-градиентных покрытий на их основе, а также объемных 3D-изделий особо сложной формы. Показаны уникальные преимущества наноцентра с точки зрения сочетания самого современного технологического оборудования с оперативными методами контроля структуры и свойств наноматериалов. Приводятся результаты комплексных исследований для получения конкретных наукоемких изделий. Указываются перспективы создания во ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» малотоннажных производств наноматериалов и изделий на их основе.

Annotation. The information about technological abilities of the research nanotechnological centre of CRISM «Prometey» is provided by the example of the development of nano-dispersed materials, functional and functionally gradient coatings on their basis and also bulk 3D-products with a complicated shape. The unique advantages of the nano-centre are demonstrated from the point of the combination of the state-of-art technological equipment and operative control measures for investigation of the structure and the properties of nanomaterials. The results of the integrated research in the field of particular science-based products are demonstrated. Opportunities of the development of low-tonnage production lines for the nanomaterials and products on their basis production at CRISM «Prometey» are pointed out.

16 апреля 2008 года в Санкт-Петербурге в торжественной обстановке был открыт первый из четырех комплексов научного нанотехнологического центра ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». Целью созданного комплекса является развитие в Российской Федерации современной инфраструктуры Национальной нанотехнологической сети для реализации потенциала отечественной наноиндустрии в области конструкционных и функциональных наноматериалов.

Технологическая часть комплекса оснащена более 60 единицами самого современного оборудования, позволяющего:

– создавать исходные наноматериалы в виде наноразмерных и наноструктурированных порошков, нановолокон, нанопроводов и лент;

– проводить исследования и разработки по инжинирингу наноструктурированных поверхностей за счет нанесения многослойных и функционально-градиентных покрытий, активации и модификации поверхности;

– создавать конструкционно-функциональные элементы и нанокомпозиты.

В качестве примера приводятся несколько перспективных технологий для получения указанных выше наноматериалов и наносистем, которые успешно реализуются в нашем наноцентре.

Получение наноструктурированных порошковых материалов с использованием сверхскоростного механосинтеза.

Сущность метода (рис. 1) заключается в обработке порошковых материалов в высокоскоростных дезинтеграторах со скоростями вращения роторов до 24000 об/мин.

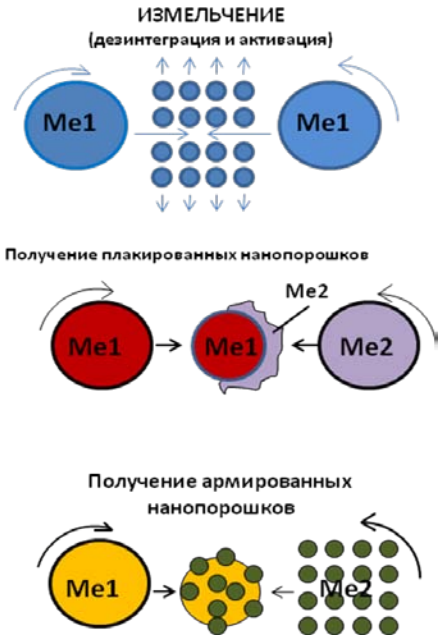


Рис. 1 Сущность метода сверхскоростного механосинтеза

При этом частицы разгоняются зубцами ротора навстречу друг другу до скоростей, превышающих 10 скоростей звука. В зависимости от свойств обрабатываемого материала и скоростей обработки происходит либо измельчение порошка до наноразмеров, либо получение плакированных композиционных нанопорошков, либо получение армированных нанопорошков (рис. 2).

Рис. 2 Специализированный участок получения порошковых материалов

Такие порошки являются весьма эффективным материалом для создания наноструктурированных функциональных покрытий с кардинально улучшенным комплексом свойств, в том числе практически беспористых покрытий с существенно улучшенными характеристиками износо- и коррозионной стойкости и объемно-пористых каталитически активных покрытий для водородной и альтернативной энергетики.

Получение наноструктурированных износо-коррозионностойких покрытий методом сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления.

Одной из особенностей наноструктурированных порошков является их склонность к образованию агломератов и деградации структуры при температурах, существенно ниже температуры ликвидуса. Для предотвращения этих негативных явлений разрабатываются новые технологии получения функциональных наноструктурированных покрытий, напыление которых производится при низких температурах и при высоких скоростях гетерофазного переноса. В наноцентре ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» освоена технология сверхзвукового холодного газодинамического напыления (рис. 3), основной особенностью которой является низкие температуры частиц в гетерофазном потоке (80-120^{0}С) и высокие скорости их переноса (до 2,5М).

Рис. 3 Установка сверхзвукового холодного газодинамического напыления

При использовании двух или более дозаторов технология позволяет получать функционально-градиентные покрытия с регулируемой микротвердостью по толщине покрытия за счет регулируемого поступления из одного из дозаторов наноразмерного порошка (например, нанокорунда или WC фракции 30-80 нм). Это обеспечивает высокую адгезионную и когезионную прочность покрытия и кардинальное увеличение микротвердости от сердцевины к периферии. Например, для коррозионностойкого сплава Al- Zn-Sn микротвердость может управляемо изменяться от 45 до 350 HRC при одновременном снижении пористости с 5 до 0,2-0,5%. Это обеспечивает кардинальное увеличение износо- и коррозионностойкости покрытия при работе в жестких условиях эксплуатации.

Получение объемно-пористых наноструктурированных покрытий методом микроплазменного напыления.

Во ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» освоен метод микроплазменного напыления, который позволяет сохранить без деградации исходную каталитически активную структуру напыляемого материала в покрытии, а также в отличие от традиционных газотермических методов напыления, позволяет наносить покрытия на тонкостенные изделия без опасности их перегрева и коробления, обеспечить высокую адгезионную и когезионную прочность покрытия с развитой регулируемой поверхностью.

а) б)

Рис. 4 Роботизированный комплекс микроплазменного напыления (а) и установка микроплазменного напыления (б)

На основе этого метода разработаны технологии напыления на тонкие тепло- и электропроводящие металлические подложки (толщина от 0,05 мкм) объемно-пористых покрытий с удельной поверхностью более 25 $м^2/г$ из разнородных материалов, в том числе γ-Al_2O_3 и интерметаллидов системы Ni-Al. Такие объемно-пористые покрытия обладают мультидисперсной пористой структурой, объемом пор не менее 0,06 $см^3/г$ и адгезионной прочностью не менее 6 МПа. С использованием разработанной технологии созданы конструкционно-функциональные элементы термохимического реактора двухстадийной системы паровой конверсии, обеспечивающие получение водорода из углеводородного сырья со степенью конверсии более 70%. Разработанная технология нанесения объемно-пористого покрытия на основе интерметаллических соединений системы Ni-Al с высокой удельной поверхностью позволила создать водоактивируемую батарею химического источника тока с удельной энергоемкостью более 200 Вт·ч/кг для аварийно-спасательных комплексов.

Получение покрытий методом магнетронного распыления.

На базе ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» в нанотехнологическом комплексе №1 запущена в эксплуатацию уникальная по своим свойствам установка магнетронного распыления МАГНА ТМ-5 (рис. 4) с использованием трёх одновременно работающих и раздельно управляемых магнетронов с переменной мощностью, состоящих из разнородных материалов. Это позволяет получить ФГП покрытие заданного химического и фазового составов.

Рис. 4 Установка магнетронного распыления МАГНА ТМ-5

Оборудование позволяет наносить пленки из весьма широкого ассортимента материалов, включая легкоплавкие и тугоплавкие металлы, многокомпонентные сплавы, коррозионностойкие, износостойкие, декоративные, токопроводящие, каталитического класса, жаростойкие, вибродемпфирующие. При использовании ВЧ разряда можно также наносить пленки диэлектриков.

К примеру, указанным методом было нанесено покрытие типа ОРТА на основе оксидов титана (70%) и рутения (30%) на промышленные аноды из просечённых сеток. Такие аноды с покрытием типа ОРТА используются в системах опреснения и очистки воды на антарктической станции «Прогресс», в «Константиновском Дворце» и горнолыжном центре «Золотая долина», а также при производстве хлора и при производстве кобальта и никеля (ОАО «Норильский никель»).

Разработка технологий селективного лазерного спекания.

Перед специалистами нашего института в области лазерных технологий стоит целый комплекс научно-технических задач, решение которых возможно с использованием современного сканера для оцифровки физических объектов ModelMarker (Metris, Бельгия) (рис. 4а), установки PerfactoryExtrim (рис. 4б) для изготовления полимерного прототипа изделия, установки LENS 750 (рис. 4в) для нанесения градиентных покрытий и восстановительного ремонта, установки системы EOSINT M270 (EOS, Германия) (рис. 4г) для селективного лазерного спекания.

а)

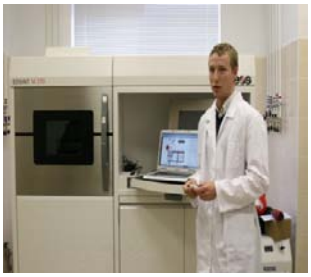
б)
в)
г) 

Рис. 4 Многофункциональный лазерный комплекс

С помощью технологий лазерного синтеза специалистами нашего института были изготовлены турбинные колеса для гидравлических систем, работающие в агрессивных средах, пресс-формы для изготовления силиконовых прокладок, защитные корпуса для электронных приборов. Получены покрытия с использованием широкой линейки порошков из аморфных и интерметаллидных сплавов, а также восстановлены рабочие элементы бур-фрез и турбинных лопастей методом лазерной наплавки.

Создание систем электромагнитной защиты технических средств и биологических объектов.

Создание наноструктурного состояния в аморфных магнитомягких сплавах на основе Fe или Co позволяет существенно расширить диапазон рабочих характеристик экранирующих систем и повысить их эффективность.

Нами разработан способ получения магнитных экранов из нанокристаллических сплавов системы Co-Cr-Si-B и Fe-Cr-Si-B. Наноструктурное состояние создается за счет термообработки лент из аморфных сплавов, полученным методом спиннингования расплава. Конструктивно экраны представляют собой специальным образом сплетенные полотна практически неограниченной длины шириной до 1 м, заключенные в полимерную пленку.

Из таких полотен легко можно получать различные конструктивные элементы эффективных экранирующих систем электромагнитной защиты: экранированный силовой кабель типа АВВГ (рис. 5а), экранированный цилиндр для проведения экспериментов с биологическими объектами (рис. 5б), экранированный защитный жилет (рис. 5в), экранированная комната ЦНИИ КМ «Прометей» (рис. 5г).

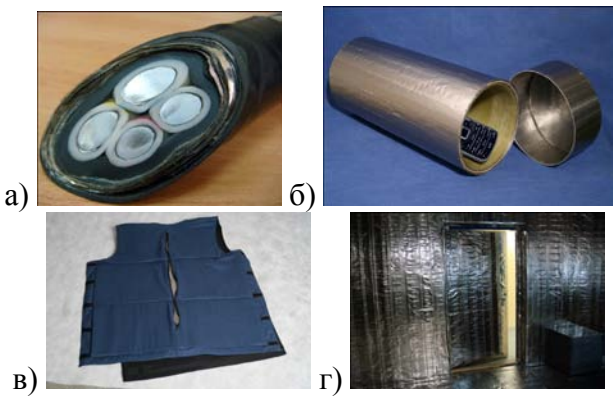


Рис. 5 Применение магнитных экранов

В нашем наноцентре создано уникальное экранированное помещение, созданное на базе указанных полотен и обеспечивающее проведение прецизионных, особо точных исследований и разработок по защите технических средств и биологических объектов от негативного влияния магнитных и электромагнитных полей.

Следует особо отметить, что наноцентр оснащен самой современной диагностической аппаратурой, позволяющей проводить комплексные исследования структуры и свойств наноматериалов и решать самые сложные задачи современного материаловедения.

На сегодняшний день на базе ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» создан участок по малотоннажному производству аморфных, нанокристаллических и наноразмерных порошковых материалов, а также планируется создание технологических модулей по малотоннажному производству:

– износостойких и коррозионностойких покрытий;
– нанокристаллических материалов для систем электромагнитной защиты технических средств и биологических объектов;
– модуля лазерных технологий по производству наноструктурированных конструкционных материалов.

Литература

1. По пути созидания Сборник исторических очерков о научном вкладе института в развитие отечественной промышленности: В двух томах./ Под. Ред. И. В. Горынина. Т. 2. – СПб: ЦНИИ КМ «Прометей», 2009. – 216 с.: ил.

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МЭМС И ПРИБОРОВ НА ОСНОВЕ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

С.М. Карабанов, С.П. Вихров,
ФГБОУ ВПО «Рязанский государственный радиотехнический университет»,
г. Рязань, Рязанская область

Аннотация. В работе рассматриваются перспективы использования наноструктурированных халькогенидных полупроводников и приборов на их основе, а также МЭМС для развития электроники.

Annotation. In this paper we consider the perspectives of using nanostructures and devices based on the chalcogenide semiconductors, as well as MEMS for the development of electronics.

Ключевые слова: наноструктурированные материалы, халькогенидные полупроводники, структуры.

Абсолютное большинство материаловедческих проблем в современной электронике связано с разумным и целесообразным использованием монокристаллов, и прежде всего монокристаллического кремния. Однако если более внимательно отнестись к проблеме технологии электронных устройств, то тотчас же обнаружится, что с точки зрения функциональных возможностей устройства монокристалл играет далеко не решающую роль. Более того, даже в монокристаллах их электрофизические свойства определяются примесными центрами, которые и в идеальном монокристалле располагаются хаотически. Прикладной аспект проблемы связан с тем обстоятельством, что за последнее десятилетие резко возрос объем продажи электронных устройств, в которых в качестве активной части используется элементная база на основе неупорядоченных полупроводников, и прежде всего аморфного гидрогенизированного кремния (a-Si:H). К такого рода устройствам относятся солнечные батареи с кпд до 15—16%, транзисторные матрицы по управлению плоских телевизионных жидкокристаллических экранов, устройства размножения печатной продукции ксероксы различных типов и, наконец, устройства оперативной и долговременной памяти, основанные на различных эффектах в a-Si:H [1].

Перспективы солнечной энергетики.

Характерной особенностью технической деятельности человечества за последние десятилетия является быстрый рост энергопотребления. По оценкам специалистов потребности человечества в энергии по сравнению с нынешним уровнем потребления (13 ТВт) к середине XXI века более чем удвоятся (30 ТВт), а к концу XXI в. - более чем утроятся (46 ТВт). Это связано, во-первых, с ростом мировой экономики в целом (до 4 раз к 2050 г.), и в том числе резким экономическим ростом развивающихся стран, таких как Китай и Индия, население которых составляет 2/3 от численности населения Земли; во-вторых, с заметным ростом населения Земли. К 2050 г. численность населения Земли достигнет 10-11 млрд. человек [2, 3].

При этом увеличение производства энергии до сих пор происходило в основном за счет увеличения использования ископаемых источников энергии, таких как нефть, природный газ, уголь, ядерное топливо. Однако дальнейший рост энергопотребления только за счет ископаемых источников связан с серьезными проблемами.

Основным недостатком солнечных элементов (СЭ) на основе кристаллического кремния является их высокая стоимость - до 50% стоимости солнечных элементов на основе кристаллического кремния определяется стоимостью Si подложки. При изготовлении СЭ данного вида используется высококачественное сырье, производство которого в настоящее время является очень энергозатратным. Велики общие потери кремния в результате его обработки и резки. В связи с тем, что монокристаллический и поликристаллический кремний непрямозонные полупроводники и их коэффициент поглощения невысок, для эффективного поглощения солнечного света толщина изготавливаемых из них фотоэлектрических преобразователей как правило, превышает сотни микрон. Это определяет значительный расход кремния и высокую стоимость солнечных элементов.

В связи с этим перспективным представляется уменьшение расхода дорогостоящего кристаллического кремния за счет создания тонкопленочных солнечных элементов на основе аморфного гидрогенизированного и микрокристаллического кремния. Тонкопленочная технология имеет большие потенциальные возможности для понижения стоимости солнечных модулей. Темпы снижения стоимости производства тонкопленочных солнечных модулей значительно выше, чем модулей на основе кристаллического кремния.

Кроме того, тонкопленочная технология имеет ряд специфических применений, невозможных или затрудненных при использовании кристаллических полупроводников (гибкие модули, полупрозрачные модули и т.д.). Одним из достоинств тонкопленочной технологии является низкая температура получения слоев аморфного гидрогенизированного и микрокристаллического кремния, что дает возможность создавать полупроводниковые структуры на гибких подложках. СЭ на гибкой основе имеют малый вес, монтируются на любой поверхности и могут использоваться для изготовления сумок, чехлов, встраиваться в одежду и т.д. Полупрозрачные модули различного цвета могут использоваться, например, для украшения зданий. Наконец, существенным достоинством тонкопленочной технологии является возможность создания приборных структур на очень больших площадях.

Перспективы фазовой памяти.

Как известно, элементы памяти являются неотъемлемой частью практически любого современного электронного устройства, включая мобильные телефоны, цифровые фотоаппараты и другие изделия бытового назначения. Кроме того, энергонезависимые и радиационно-стойкие элементы памяти могут найти применение и в устройствах специального назначения. По прогнозам российских и западных аналитиков объем фазовой и флэш-памяти может составить до 10 % от объема всего класса ЗУ (запоминающих устройств).

В России объем продаж памяти различных типов продолжает расти и по оценкам специалистов рост составляет порядка 20 % в год. Существуют оценки, согласно которым объем продаж флэш-памяти в 2006 году составил 150 млн. долларов. При таких тенденциях к 2015 г. объем продаж запоминающих устройств на элементах Овшинского (фазовая память на основе халькогенидных полупроводников (ХП) должен приблизиться к 2 млрд. долл.

Первоначально ХСП находится в высокоомном состоянии (сопротивление составляет $>10^5$ Ом), а ВАХ такой структуры имеет линейный характер и подчиняется закону Ома. При напряженности электрического поля $>10^4$ В/см линейная зависимость сменяется экспоненциальной. При достижении некоторой пороговой величины напряжения ($\sim10^5$ В/см) происходит переключение в низкоомное со-

стояние. Сопротивление ХСП уменьшается на 4–5 порядков величины − динам и-ческое сопротивление приборной структуры составляет ~1 Ом.

На рисунке 1, а, б представлены принципиальные конструкции современных ячеек PCM, которые иллюстрируют данную концепцию.

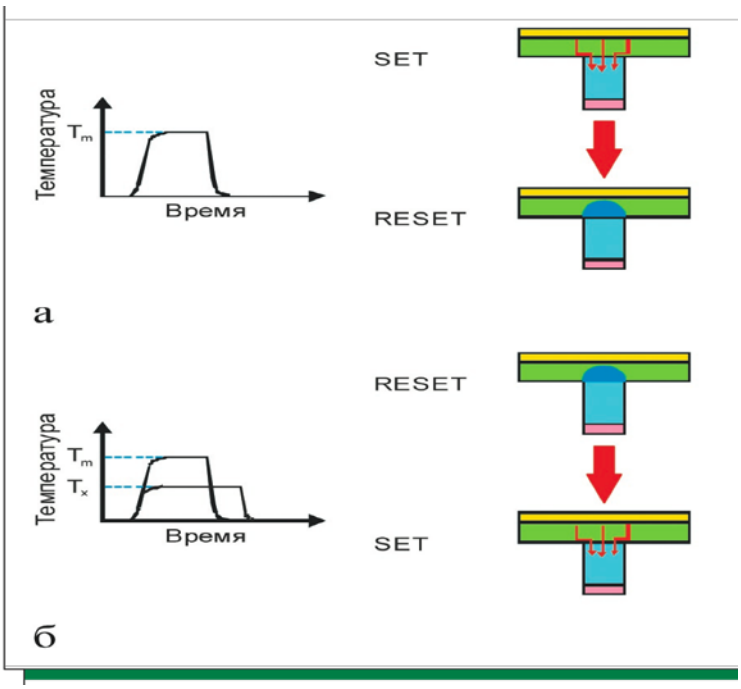


Рисунок 1. - Процесс переключения в PCM-ячейке:

а) переход из кристаллической фазы (состояние SET) в аморфную фазу (состояние RESET); б) переход из аморфной фазы (RESET) в кристаллическое состояние (SET)

Как следует из данных рисунков, работа энергонезависимой PCM ячейки будет происходить следующим образом: высокоомный аморфный полупроводник («RESET» состояние, соответствующее логическому “0”) при достижении порогового напряжения переключения переходит в низкоомное аморфное состояние, а затем под действием выделяющегося тепла и в кристаллическое состояние («SET» состояние, соответствующее логическому состоянию “1”). Разница между значениями проводимостей этих состояний в рабочем окне составляет три - четыре порядка для современных материалов активной области, что позволяет говорить о двух стабильных устойчивых состояниях системы.

Чтобы перевести систему обратно в RESET состояние, надо электрическим импульсом расплавить наноразмерный кристаллический объем и охладить его без кристаллизации. Этот эффект достигается, если задний фронт импульса достаточно крутой, а длительность импульса тока не превышает 100 нс.

Для того чтобы произошел фазовый переход «аморфное→ криста ллическое состояние», величина тока, проходящего через ячейку, должна достигать 0.5 мА. Поскольку сопротивление ячейки в аморфном состоянии составляет >1 МОм, это означает, что на ячейку нужно подать смещение ~500 В, что практически нереально. Однако наличие эффекта переключения в ХСП приводит к тому, что необходимая величина тока может быть достигнута при смещении всего лишь ~1 В. В результате потребляемая мощность является небольшой и составляет ~ 0.7 мВт.

Перспективы использования МЭМС

Микроэлектромеханические системы получаются путем комбинирования механических элементов, датчиков и электроники на общем кремниевом основа-

нии посредством технологий микропроизводства. Все элементы могут быть реализованы в виде единого изделия, причем сразу десятками или сотнями, как микросхемы на кремниевой пластине. В основе этого лежит апробированная традиционная технология производства полупроводниковых интегральных микросхем. МЭМС уже используются в нишевых приложениях, таких, как пассивные фильтры высокой частоты в терминалах беспроводной и сотовой связи, системы подвижных зеркал для мультимедийных проекторов, микрофоны. Число этих ниш и их размер растет сообразно рыночным потребностям [4].

Традиционно используемыми материалами контактных покрытий являются золото, рутений, вольфрам и молибден. Экспериментальное исследование показало, что использование золота в качестве контактного материала МЭМС-коммутаторов позволяет получить очень низкое контактное сопротивление: 0,25 Ом при силе нажатия контактов 100 мкН (при токе 10 мкА и напряжении 1 мВ).

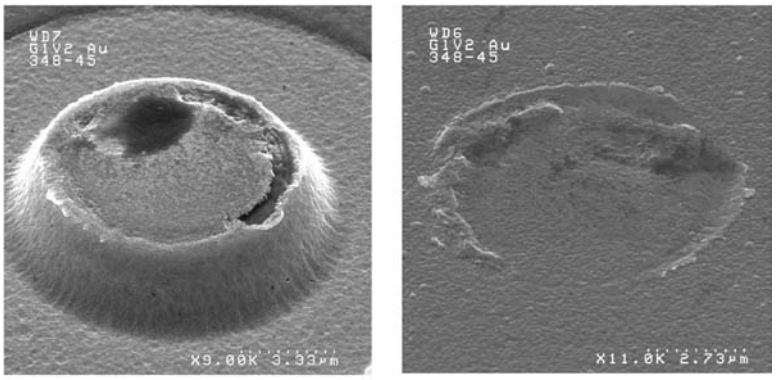
Использование в качестве материалов контактного покрытия более твердых металлов, таких как рутений, вольфрам и молибден позволяет свести проблему залипания контактов к минимуму. Так, исследование МЭМС-коммутаторов с рутениевым покрытием контактов показало, что коммутатор работает без залипания контактов, при этом контактное сопротивление незначительно увеличивается (до 0,4 Ом при силе нажатия контактов 100 мкН). Использование вольфрама и молибдена в качестве контактного покрытия МЭМС-коммутаторов также устраняет залипания при работе, но при этом контактное сопротивление существенно возрастает (до 7 Ом при силе нажатия контактов 100 мкН при токе 10 мкА и напряжении 1 мВ) в результате окисления поверхности контактов в процессе производства.

Родий так же мог быть использован в качестве материала контактного покрытия, но его стоимость достаточно высока и его использование при производстве МЭМС-коммутаторов экономически не целесообразно.

В ходе экспериментов толщина рутениевого покрытия была выбрана равной 100 нанометров исходя из требований достижения баланса между эрозийной стойкостью (возрастает с увеличением толщины) и напряжением покрытия (чем тоньше, тем меньше внутренних напряжений). Фактически возможно использование покрытия и с меньшей толщиной: оценка показывает, что толщина покрытия порядка 20 нанометров является нижней границей толщины, при которой обеспечивается равномерное покрытие слоем рутения.

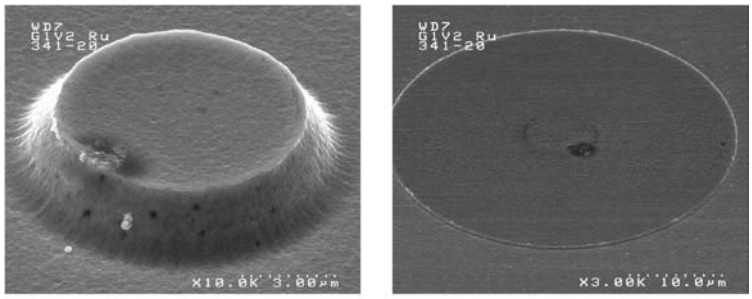
Проводились испытания и анализ коммутационной износостойкости двух типов контактных покрытий МЭМС-коммутаторов: золотого контактного покрытия и рутениевого наноразмерного покрытия толщиной 100 нм.

После проведения испытаний проводилось исследование поверхности контактов с помощью сканирующего электронного микроскопа и измерения электрических характеристик. Фотографии контактных площадок с наноразмерным покрытием и без него сделанные после 100 млн. циклов коммутаций с помощью СЭМ представлены на рисунках 2 и 3. Результаты испытания работоспособности и электрических характеристик представлены в таблице.



a b

Рисунок 2. SEM-изображения золотых контактов после 100 млн. коммутаций. а – подвижные контакты (закрепленные на ферромагнитной пластине); б – неподвижные контакты (на подложке).



a b

Рисунок 3. SEM-изображения контактов с рутениевым наноразмерным покрытием после 100 млн. коммутаций. а – подвижные контакты (закрепленные на ферромагнитной пластине); б – неподвижные контакты (на подложке).

Таблица. Работоспособность и электрические характеристики МЭМС-коммутаторов с золотым и рутениевым наноразмерным покрытием после 100 млн. циклов коммутаций

Золотые контакты (без наноразмерного покрытия)	**Контакты с наноразмерным рутениевым покрытием**
У 16% приборов происходит залипание электрических контактов; 4% приборов продолжают работать при показателях электрического сопротивления до 200 Ом из-за карбонизации контактов 80% приборов продолжают работать при показателях электрического сопротивления, соизмеримого с первичными значениями, но с очевидным ухудшением, обнаруженным с помощью сканирующего электронного микроскопа (расплавленные золотые контакты)	100% приборов показали свою работоспособность (без залипания, в отличие от Au-Au-контактов), но все значения электрического сопротивления ухудшились в связи с карбонизацией: 30% электрического сопротивления – до 200 Ом; 70% электрического сопротивления – около 20 Ом

Таким образом, наноструктурированные материалы (типа аморфного гидрогенизированного кремния, халькогенидных многокомпонентных полупроводников и т.д.) и новой технологии (типа МЭМС и НЭМС и т.д.) открывают новые перспективы для развития электроники.

Литература

1. Айвазов А.А., Будагян Б.Г., Вихров С.П., Попов А.И. Неупорядоченные полупроводники. М. МЭИ, «Высшая школа», 1995, 352 с.
2. Клименко В.В., Терешин А.Г., Микушина О.В. Мировая энергетика и климат планеты в XXI веке в контексте исторических тенденций. Рос. хим. ж., 2008, т. LII, № 6, с.11-17.
3. Клименко В.В., Терешин А.Г. Мировая энергетика и климат планеты в XXI веке. История и современность, № 2, 2008, с. 87–94.
4. Варадан В., Виной К., Джозе К. ВЧ МЭМС и их применение М.: Техносфера, 2004. 528 с.

ОРГАНИЗАЦИЯ НАНОЦЕНТРОВ В ТЕХНИЧЕСКИХ УНИВЕРСИТЕТАХ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

С.М. Карабанов, В.С. Гуров, С.П. Вихров, Н.Е. Есенина,
ФГБОУ ВПО «Рязанский государственный радиотехнический университет»,
г. Рязань, Рязанская область

Аннотация. В работе рассмотрена концепция развития наноцентра в техническом университете на примере Рязанского государственного радиотехнического университета.

Annotation. The concept of nanocenter development at the Technical University as an example of the Ryazan State Radioengineering University is considered in the presented paper.

Ключевые слова: нанотехнологии, инновации, наносистемы, наноматериалы

Создание и развитие комплексной инновационной инфраструктуры Рязанского государственного радиотехнического университета в области нанотехнологий для повышения эффективности коммерциализации научных разработок, усиления инновационной направленности профессионального образования, создания и поддержки малых инновационных предприятий.

В качестве приоритетного направления развития комплексной инновационной инфраструктуры было выбрано направление «Индустрия наносистем и материалов». Выбор данного направления из ряда других обусловлен следующими факторами:

– во-первых, направление «Индустрия наносистем и материалов» соответствует стратегии развития РФ в научно-технической сфере и входит в перечень приоритетных направлений развития, науки, технологий и техники;

– во-вторых, в настоящее время в наукоемких промышленных предприятиях Рязанского региона реализуются масштабные проекты в области организации высокотехнологичного производства, непосредственно связанного с нанотехнологиями. Данные организации заинтересованы в интеграции своих высокотехнологичных производств с научным, образовательным и исследовательским потенциалом Университета, а также в создании условий для опережающей подготовки студентов и повышения квалификации специалистов для эксплуатации научного и технологического оборудования, развития информационно-аналитической составляющей наноиндустрии. Региональные власти и бизнес-сообщество готовы оказать всестороннюю поддержку реализации проекта по созданию инновационного технологического центра нанотехнологий, в том числе и финансовую;

– в-третьих, благодаря активному участию РГРТУ в реализации проектов ФЦП "Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008 - 2010 годы", "Национальная технологическая база", "Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники", "Развитие научного потенциала высшей школы (2006-2008 гг. и 2009-2010 гг.)", ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы" к настоящему времени в университете работают высококвалифицированные специалисты, накоплен существенный учебно-методический, научный, материально-технический задел в области нанотехнологий, обеспечивающий эффективное развитие данного направ-

ления с последующей коммерциализацией разработок на базе малых инновационных предприятий (МИП).

Для выполнения работ в выбранных научных направлениях необходимы специализированные технологические площадки и современное высокотехнологическое оборудование (лабораторный комплекс реализации базовых нанотехнологических процессов, контрольно-измерительный комплекс, комплекс диагностики нанообъектов).

Ключевым элементом комплексной инновационной инфраструктуры РГРТУ должен стать инновационно-технологический центр нанотехнологий (ИТЦНТ). Актуальность создания такого центра определяется потребностью экономики страны и Рязанского региона в ускоренном росте высокотехнологического сектора, развитии технологической и производственной базы наноиндустрии, современного наукоемкого производства на базе нового поколения технологий и материалов, инновационных технических решений. Формирование комплексной инновационной инфраструктуры университета ориентировано на коммерциализацию результатов научной и исследовательской деятельности за счет появления малых инновационных предприятий, расширения сферы деятельности существующих инновационных структур и организации новых центров (центра трансфера технологий, консалтингового центра и др.). Социальная значимость проекта определяется острой потребностью страны и региона в высококвалифицированных кадрах, научно-технических специалистах для высокотехнологичной сферы производства

Связь инновационной системы вуза с его образовательной и научно-исследовательской деятельность способствует:

– развитию материально-технической базы университета;

– разработке новых образовательных программ, соответствующих требованиям работодателей;

– повышению квалификации и профессионализма профессорско-преподавательского состава в области научно-технических и технологических инноваций;

– формированию компетенций выпускников, соответствующих новому поколению технологии, технологических решений для экономики инновационного типа;

– проведению комплекса научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по разработке материалов и инновационных продуктов для высокотехнологических отраслей экономики.

Из потенциально возможных направлений инновационного развития РГРТУ в среднесрочной перспективе, в качестве приоритетного было выбрано направление развития нанотехнологий. Этот выбор обусловлен существующей потребностью в квалифицированных кадрах для нанотехнологического производства, проекты, по созданию которого реализуются рядом крупных промышленных предприятий рязанского региона (ОАО «РЗМКП», ОАО «Тяжпресмаш» и другими). Дополнительным фактором, подтверждающим актуальность развития нанотехнологий в РГРТУ, является то, что направление «Индустрия наносистем и материалов» соответствует стратегии развития РФ в научно-технической сфере и входит в перечень приоритетных направлений развития, науки, технологий и техники в Российской Федерации.

Таблица. Прогнозные значения (по годам) основных показателей реализации программы на период 2010 – 2017 г.г. (нарастающим итогом)

	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Количество реализуемых созданными хозяйственными обществами проектов	0	2	5	9	14	20	26	32
Объем НИР и ОКР, выполняемых в вузе (тыс. руб.)	150	350	600	90	1250	1650	2100	2600
Количество подготовленных и повысивших квалификацию инновационно-ориентированных кадров для малого и среднего инновационного предпринимательства	340	720	1140	1605	2115	2715	3370	4070
Численность ППС и сотрудников вуза, прошедших стажировки и программы повышения квалификации в сфере инновационного предпринимательства	5	15	35	55	75	95	115	135
Количество патентов, принятых к бюджетному учету	4	10	18	28	40	54	70	88
Количество МИП, созданных с участием РГРТУ	1	3	5	7	9	10	11	12
Количество рабочих мест в созданных инновационной инфраструктуре и хозяйственных обществах	15	35	60	90	130	180	235	295
Количество студентов, аспирантов и ППС, участвующих в работе хозяйственных обществ	20	50	100	160	240	340	450	570

Благодаря активному участию РГРТУ в реализации проектов ФЦП «Развитие инфраструктуры наноиндустрии Российской Федерации в 2008-2010 гг.», к настоящему времени в университете накоплен существенный научный, материально-технический и методический задел в области нанотехнологий, обеспечивающий эффективное развитие данного направления с последующей коммерциализацией разработок на базе малых инновационных предприятий.

РГРТУ обладает квалифицированными научно-педагогическими кадрами в направлении нанотехнологий и смежных с ней областях, которые сконцентрированы в основном на кафедрах факультета Электроники: Биомедицинской и полупроводниковой электроники, Промышленной электроники, Общей и экспериментальной физики, Электронной техники и технологии, Электронных приборов. Объем работ, выполняемых в РГРТУ по этому направлению, превышает 20 млн. рублей в год. В выполнении научных работ принимают участие 103 ППС и научных сотрудников, в том числе 23 доктора наук, 65 кандидатов наук. Кроме того, в выполнении научно-исследовательских работ принимают участие 28 аспирантов, 3 докторанта, 32 студента.

РГРТУ имеет тесные научно-технические связи с крупными промышленными предприятиями Рязанского региона:

- ОАО "РЗМКП";
- ОАО "Красное знамя";
- ОАО "Тяжпресмаш";
- ФГУП "Государственный рязанский приборный завод";
- ОАО "Рязанский радиозавод";
- ОАО "ТЯЖПРЕСМАШ";
- Филиал ФГУП "ГНПРКЦ "ЦСКБ-Прогресс - ОКБ "Спектр";
- ОАО "институт РЯЗОРГСТАНКИНПРОМ";
- ООО предприятие "КОНТАКТ-1".

Основными направлениями взаимодействия РГРТУ с перечисленными организациями являются подготовка и переподготовка высококвалифицированных кадров и проведение НИОКР по заказам предприятий.

По направлению нанотехнологий и в областях, смежных с ним, сотрудники РГРТУ ведут активное научное сотрудничество с крупными зарубежными компаниями и университетами: Tronics Microsystems S.A. (Франция), Вроцлавским политехническим институтом (Польша), итальянскими инновационными организациями Cooperativa TEC и INSOLATIO, S.L., Фраунгоферовским институтом интегральных схем (FIFIS), приборостроительной компанией Specs (Германия), Карагандинским государственным университетом, Пражским техническим университетом (Чехия).

Ежегодно университет представляет свои разработки в области электроники на крупнейших международных конференциях, таких как European Photovoltaic Solar Energy Conference, Material Research Society (MRS) и других. В этом году проект университета по реализации дистанционного доступа был представлен на ежегодной крупнейшей международной выставке по IT-технологиям CeBIT-2010 (Германия, Ганновер) где получил высокую оценку.

С целью реализации совместных программ подготовки, переподготовки кадров и их последующего трудоустройства РГРТУ имеет базовые кафедры и центры на ОАО «Рязанский радиозавод», ФГУП "Государственный рязанский приборный завод", ОАО "ТЯЖПРЕСМАШ".

Основными направлениями взаимодействия РГРТУ с перечисленными организациями и предприятиями – стратегическими партнерами являются подготовка и переподготовка высококвалифицированных кадров.

Решение комплексной задачи создания, поддержки и развития системы эффективного использования инновационного потенциала университета не может быть оторвано от концепции развития региональной инновационной инфраструктуры. В Ядро региональной инновационной инфраструктуры интегрированы органы исполнительной власти, университетский комплекс, торгово-промышленные

палаты, союз промышленников и предпринимателей, региональный центр трансфера технологий и другие заинтересованные инновационно-ориентированные организации. Модель региональной инновационной инфраструктуры представлена на рисунке 1.

Рисунок 1. Взаимодействие с региональной инновационной инфраструктурой Рязанской области

Выявление потребностей предприятий в инновационных технологиях осуществляется путем проведения технологического аудита предприятий и поиска релевантных инноваций. Основными донорами инновационных проектов является университетский комплекс РГРТУ, а также проекты, предоставляемые региональным бизнес сообществом. Акцепторами инновационных проектов и донорами технологических запросов являются инновационно-ориентированные предприятия.

Дальнейшее развитие инфраструктуры взаимодействия университета с внешней средой, с российским и международным бизнес сообществом, образовательной и научной средой ориентировано, в конечном итоге на глобальную интеграцию университетской науки с промышленностью, бизнесом и властными структурами.

Комплексная инновационная инфраструктура РГРТУ представляет собой систему взаимосвязанных подсистем, включающих структуры цикла «разработка – коммерциализация» и структуры их поддержки. Схема взаимодействия элементов комплексной инновационной инфраструктуры РГРТУ с бизнес-сообществом, с отечественными и зарубежными научными и образовательными организациями, стратегическими партнерами, различными финансовыми институтами органами власти, представлена на рисунке 2.

Рисунок 2. Схема взаимодействия элементов комплексной инновационной инфраструктуры РГРТУ с внешней средой.

Как видно из рисунка, предлагаемая комплексная инновационная инфраструктура РГРТУ имеет возможность расширения за счет создания ареала учебных, научно-исследовательских и производственных организации для концентрации научных, кадровых, финансовых и материально-технических ресурсов, что несет в себе мощный потенциал решения приоритетных задач развития региона и экономики страны в целом.

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРЫ В ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЕ

В.Б. Дементьев, М.Ю. Стерхов,
ФГБУН «Институт прикладной механики Уральского отделения РАН»,
г. Ижевск, Удмуртская Республика

Во многих современных конструкциях машин и механизмов для повышения их эксплуатационного ресурса требуется применение новых металлических материалов. Одним из эффективных путей решения проблемы, а также экономии дефицитных металлов, является применение биметаллических материалов. В них сочетаются эксплуатационные свойства, которые нельзя получить в одном отдельно взятом металле или сплаве, например, высокую прочность металла основного слоя с коррозионной стойкостью, износостойкостью, и другими специальными свойствами металла рабочего слоя.

Биметаллический материал, как неразъемное соединение двух разнородных металлов или сплавов, является результатом физико-химического взаимодействия атомов химических элементов на границе их контактирования. Для этого необходимо создать определенные условия, зависящие от свойств соединяемых материалов и затрат внешней энергии на сближение поверхностей, активации поверхностных атомов и протекания процессов их взаимодействия. Таким образом, получение биметаллов связано с последовательным прохождением двух взаимосвязанных основных этапов: технологического и физико-химического. Причем длительность протекания последнего определяется как технологическими параметрами метода получения биметалла, так и свойствами соединяемых материалов.

Исследованиям взаимодействия металлических материалов при получении биметаллов посвящено достаточно много работ [5-11]. Анализ результатов данных работ позволил выявить наличие общих процессов, протекающих на границе контактирования как однородных, так и разнородных металлов при их взаимодействии в разном физическом состоянии: твердом, твердожидком, твердо-газовом и жидком. Есть при этом и свои особенности.

Работами Шоршорова М. Х. [5] и Красулина Ю. Л [6] доказано, что образование соединения в твердом состоянии материалов протекает в три основные стадии: образование физического контакта; активация соединяемых поверхностей и объемное взаимодействие материалов на границе контакта. Первая стадия характеризуется временем (t_p), необходимым для сближения соединяемых материалов на расстояние физического взаимодействия, обусловленного силами Ван-дер-Ваальса. Именно эта стадия определяется параметрами технологического метода соединения. Например, при сварке прокаткой листов t_p зависит от диаметра валков, скорости их вращения, степени и скорости деформации [7]. Образование физического контакта при жидком или газовом состоянии одного материала с твердой поверхностью другого достигается очень быстро (практически t_p=0) за счет высокой подвижности атомов по отношению к атомам материала, находящегося в твердом состоянии [9-11].

Вторая стадия характеризуется временем (t_a), необходимым для приобретения атомами энергии активации E_a. Физически она интерпретируется [10] как разрыв связей поверхностных атомов материалов с адсорбированными атомами и молекулами газовой среды, который приводит к появлению у поверхностных атомов по отношению к атомам, расположенным в объёме материала, неспарен-

ных электронов, способных участвовать во взаимодействии с активированными поверхностными атомами другого материала.

Исходя из энергетической теории образования и миграции вакансий, в работе [12] установлена аналитическая взаимосвязь энергии активации с энергией связи атомов в поверхностном слое:

$$E_a = 3{,}33\, RT_{пл} + Q^2 / (RT_{пл}) - RT - TS \text{ ,(1)}$$

где $T_{пл}$ - абсолютная температура плавления материала, К; T – температура при которой проходит процесс соединения, К; S - энтропия на данной стадии процесса, Дж/К моль; R -универсальная газовая постоянная, Дж/ К моль; Q - скрытая теплота плавления материала, Дж/моль.

Из зависимости (1) следует, что при данной температуре проведения процесса быстрее активизируется атом той поверхности, у которой величина E_a меньше. Эти теоретические положения хорошо согласуются с экспериментальными результатами работы [4]. Однако, время активации t_a необходимо оценивать по материалу с более высокой температурой плавления, т.к. переход его атомов в активированное состояние будет происходить медленнее из-за более высокой, согласно (1), энергии активации. Косвенным доказательством этого положения служит тот факт, что при пайке растворению всегда подвержен твердый металл [11], т.к. согласно (1) его энергия активации всегда меньше, чем энергия жидкого металла, на величину скрытой теплоты плавления и поэтому атомы твердой поверхности переходят в расплав, а не наоборот. Образование одной поверхности вместо двух приводит к снижению энергии активации за счет увеличения температуры в контакте и изменению энтропии системы, интенсифицируя процесс соединения материалов. Так при сварке взрывом в момент соударения материалов температура в объеме одного зерна локально повышается до температуры плавления [1]. В процессе пайки отмечено повышение температуры припоя после смачивания им поверхности [11]. Выделение энергии происходит и при деформации металлов. Снижению величины энергии активации способствует увеличение прилагаемого к соединяемым материалам давления. Это обусловлено тем, что образующаяся при деформации дислокационная структура способствует выходу на соединяемую поверхность активных центров, облегчая процесс подстройки атомов друг к другу, особенно при высоких температурах [13].

Этап физико-химического взаимодействия между соединяемыми материалами начинается после активации атомов при дальнейшем сближении поверхностей на расстояние порядка 3-5Å. В местах соприкосновения атомных сфер образование металлической связи химической природы, как в жидком, так и в твёрдом состояниях материалов, обусловлено способностью атомов обобществлять валентные электроны друг друга, устанавливая стабильные электронные конфигурации, приводящие к единой электронной плотности и снижению энергии системы взаимодействующих атомов:

$$2U_{AB} \le U_{AA} + U_{BB}, \qquad (2)$$

где U_{AA}, U_{BB} и U_{AB} – энергии связи атомов A и B и их раствора соответственно [14].

Физически – это взаимный переход валентных электронов из внешних сфер атомов одной поверхности во внешние сферы атомов другой поверхности и их коллективизация между всеми атомами материалов. При этом физические поверхности между материалами исчезают, переходя в границу соединения.

Если $2U_{AB} > U_{AA}+U_{BB}$, то это означает более сильное взаимодействие между собой одинаковых атомов, чем атомов A с атомами B. В данном случае обобществление электронов и получение биметалла будет затруднено.

Однако обобществлять валентные электроны друг друга способны атомы только тех химических элементов, которые образуют между собой растворы, т.е. способны замещать атомы друг друга или образовывать новые атомные конфигурации с меньшей энергией системы – интерметаллические или карбидные соединения. Можно предположить, что на расстояниях орбитального радиуса при близости электронных плотностей в атомах разнородных химических элементов процессы переноса и обобществления валентных электронов между ними по энергетическим затратам окажутся минимальными, а следовательно, и благоприятствующими образованию неразъёмного соединения между разнородными металлическими материалами. На это указывает тот факт, что при жидком состоянии сплавов большинство химических элементов образуют между собой непрерывные ряды растворов.

Образование металлической связи создает условие на границе соединения для взаимной диффузии атомов химических элементов, причём их ионов, т.к. валентные электроны обобществлены между всеми атомами обоих материалов.

В настоящее время общепризнанным механизмом диффузии для большинства металлов и сплавов с плотноупакованной решеткой, образующих твёрдые растворы замещения, считается вакансионный механизм. Интенсивность его протекания определяется температурой, длительностью пребывания материалов при ней, концентраций химических элементов в материалах по обе стороны от границы их соединения и диффузионной подвижностью самих атомов, определяемой энергией активации диффузии ($E_{ад}$), которая определяет их диффузионную подвижность и коэффициент диффузии.

Коэффициент диффузии в зависимости от температуры изменяется по закону Аррениуса:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-E_{ад} / RT\right), \qquad (3)$$

где $E_{ад}$ - энергия активации процесса диффузии конкретного атома в системе других атомов, *эВ*; R – газовая постоянная, равная $8{,}61292 \cdot 10^{-5}$ *эВ/(моль* ^oC*)*; T – температура, ^oC; D_0 – предэкспоненциальный множитель, зависящий от типа кристаллической решетки [14]:

$$D_0 = E_a \cdot a^2 / \left(N_A \cdot h\right), \qquad (4)$$

где a – межатомное расстояние в кристаллической решетке; N_A – число Авогадро; h – постоянная Планка.

Из анализа зависимостей (3 и 4) следует, что диффузионное перемещение атомов определяется: температурой, при которой проходит соединение материалов; пространственным строением кристаллических решёток при твердом состоянии материалов; энергией активации диффузии, необходимой иону атома для перемещения на новое место.

Время стадии взаимной диффузии ($t_д$) определяется режимами проведения процесса и устанавливается из условия получения требуемого по условиям эксплуатации биметалла уровня прочности соединения материалов или исходя из условия минимального растворения или оплавления твердой поверхности при получении биметаллов в твердо-жидком и жидком состояниях.

При диффузии атомов через границу соединения (как из металла A в металл B, так и в противоположном направлении – из металла B в металла A), образуется слой переменного химического состава (переходный слой), отличающийся от составов соединяемых материалов, а его структура и механические свойства обусловливают прочность соединения материалов в биметалле.

Ширина переходного слоя, исходя из решений уравнений диффузии Фика, пропорциональна величине $\sqrt{D \cdot t_д}$, т.е. определяется коэффициентом диффузии атомов химических элементов и временем процесса диффузии.

Согласно экспериментальным данным, приведённым в работах [8, 14], чем больше размер атомов и температура плавления химических элементов, тем меньшей диффузионной подвижностью они обладают и тем на меньшую глубину диффундируют в другой металл.

Продолжительное развитие диффузионного процесса ($t_д$) характеризуется образованием и ростом частиц новой фазы или интерметаллидных соединений ($t_и$). Однако, общеизвестно, что образование последних приводит к охрупчиванию не только материалов, но и их соединений. Поэтому общее время контактирования материалов ($t_к$) должно быть меньше $t_и$. С другой стороны, интенсивность образования физического контакта существенно выше скорости его развития [5], что позволяет ограничить время, необходимое для образования соединения ($t_с$), временем начала диффузионных процессов ($t_д$). Это обусловлено тем, что диффузионные процессы начинают протекать еще при нагреве материалов перед их соединением. Интенсивность данного процесса возрастает при температуре выше $0{,}5T_{пл}$. После соединения диффузия продолжает развиваться в процессе охлаждения полученного соединения, пока температура биметалла не станет меньше $0{,}5T_{пл}$ [8]. На основании этих положений общая длительность (τ) те хнологического процесса получения биметаллического соединения определится суммой длительностей всех стадий:

$$\tau = t_н + t_{ох} + t_а + t_р + t_д \,, \qquad (5)$$

при выполнении условий, определяемых системой неравенств:

$$t_и \geq t_д \geq t_с \geq t_а + t_р \,;\, t_и \geq t_к \geq t_н + t_{ох} + t_с \,;\, t_а \leq t_в \,. \qquad (6)$$

Поскольку биметаллический материал является результатом физико-химического взаимодействия атомов на границе их контактирования, то на первом этапе разработки технологии его получения анализируется результат будущего взаимодействия. Он проводится по диаграммам состояния двойных или тройных сплавов. Согласно им металлы объединены в 5 групп по их взаимной растворимости друг в друге [1]. В первую группу входят металлы взаимно нерастворимые в жидком и твердом состоянии. Во вторую – взаимно растворимые в жидком и нерастворимые в твердом состоянии. В третью – с ограниченной растворимостью в твердом состоянии; в четвертую – металлы, образующие непрерывный ряд твердых растворов; в пятую – металлы, образующие интерметаллидные фазы. Для сплавов, содержащих один или несколько легирующих элементов, растворимость оценивается по коэффициенту изоморфного замещения [15].

От физико-химических процессов, развивающихся в контакте, зависит, какой тип соединения будет получен на межфазной границе биметалла. Так бездиффузионное соединения образуется в процессе взаимодействия, зафиксированном на стадии хемосорбции, когда гетерогенная диффузия на межфазной границе не получила своего развития [5]. Если она развивается в твердой фазе, то вид соединения будет характеризоваться как диффузионный.

Взаимодействие металлических материалов в твердожидком или в жидком состояниях с растворением элементов основного металла в наносимом и последующая кристаллизация расплава приводят к образованию растворно-диффузионного типа соединения. Срощенный и диспергированный виды соединений образуют сплавы и металлы, нерастворимые друг в друге.

Прочность соединений в конечном итоге определяется величиной энергии межатомных связей, установившихся на границе контакта [16]. В первом случае атомы не теряют своих индивидуальных свойств. Такая связь определяется Ван-дер-Ваальсовской силой взаимного притяжения атомов друг к другу. Энергия связи составляет всего 20-50 кДж/моль и соединение может быть легко нарушено [16]. Данные соединения характерны для посадок с натягом, биметаллов, полученных гидроэкструзией, и других способов напыления и осаждения.

Химические связи характеризуются установлением ионных, ковалентных, металлических и других видов обмена электронами между атомами соединяемых материалов. Создаются новые химические соединения или растворы, образуются общие кристаллы между материалами. Атомы теряют свою индивидуальность, а энергия связи возрастает более чем на порядок, достигая 600-900 кДж/моль [16]. Возрастает и прочность соединения.

К первой группе относятся методы, позволяющие проводить соединение в твердом состоянии с приложением к деталям внешнего давления. Сюда относятся такие технологические способы как прессование, прокатка, сварка взрывом, диффузионная сварка в вакууме и другие. Ко второй группе относятся методы сварки плавлением, позволяющие проводить соединение в жидком состоянии материалов. К ним относятся способы, использующие для плавления наносимого и основного металлов такие источники тепловой энергии, как электрическую сварочную дугу, электрошлаковый и газопламенный нагревы, электронный и лазерный лучи, нагрев, проходящим током и плазмой, и ряд других.

К третьей группе относятся способы получения биметаллов, обеспечивающие образование соединений в твердожидком состоянии. Эту группу составляют способы пайки и наплавки. Процесс наплавки может протекать как с расплавлением основного металла, так и без такового. Это будет определяться температурой плавления наносимого материала. В первом случае наплавку можно отнести к сварке плавлением, т.к. основной металл расплавляется, а соединение образуется в жидкой фазе. Во втором случае – к третьей группе, т.к. основной металл остается в твердом состоянии, а наплавляемый в жидком. Соединение образуется в результате взаимодействия жидкой фазы с твердой. В литературе этот вид наплавки часто называют сварко-пайкой, т.к. источник нагрева используют такой же, как для сварки (например, электрическую дугу), а механизм образования соединения подобен механизму образования паяного шва.

К четвертой группе относятся методы, позволяющие проводить соединение в твердо-парогазовой фазе. Эту группу составляют методы напыления и осаждения покрытий .

Параметры технологических способов определяются по известным зависимостям [1-3, 7-15] с учетом особенностей энергетических затрат и производительности каждого способа, оборудования и приспособлений, от которых зависит длительность протекания стадии физико-химического взаимодействия, степень изменения исходной структуры и свойств соединяемых материалов, возникновение в биметалле остаточных напряжений. Поэтому часто после биметаллизации проводят термическую или термодеформационную обработку [15]. Это сопровождается дальнейшим развитием диффузионных процессов на границе соединения, которые могут негативно отразиться на прочности биметалла.

Таким образом, получение биметалла является результатом последовательного прохождения двух взаимосвязанных процессов: технологического и физико-химического. Характер протекания последнего определяется применяемыми материалами, их физическим состоянием и технологическими параметрами процес-

са получения, с помощью которого созданы условия для взаимодействия атомов двух контактирующих поверхностей. Проведенный анализ показал, что технологические методы соединения, при которых формируется только физический контакт с физической адгезией между атомами, не обеспечивают необходимой прочности соединения материалов биметалла.

Разработанные положения апробировали при изготовлении биметаллов методом горячего прессования на прессе МУП-20 (20 МН). Заготовка в виде цилиндра из стали 30ХН2МФА длиной 400 мм и наружным диаметром 98 мм, с размещенным внутри кобальтовым сплавом, заваривалась по торцам для предотвращения доступа воздуха при нагреве и смещения их друг относительно друга в процессе деформирования с коэффициентом вытяжки 8,5 при температуре нагрева 1100-1200°С. Расчетное время сварки составило 0,5 с, активации – 0,15 с, деформации (t_p) – 0,36 с. Полученные биметаллические образцы имели наружный диаметр 34 мм. Проведенные испытания на срез по методике [1] показали, что прочность соединения составляет 380 МПа и близка к прочности стали. При этом ширина диффузионного слоя в полученном биметалле, определенная по результатам микрорентгеноспектрального анализа для основных элементов *Co, Cr, Fe* и *Mn*, составила 12, 11, 8 и 13 мкм соответственно. Эти результаты сопоставимы с шириной диффузионных слоев, получаемых при сварке взрывом [2]. Последующий отжиг приводит к увеличению ширины в 6-8 раз. При этом прочность соединения снижается на 20-30%, составляя 260-290 МПа. Наименее прочные соединения получаются при напылении (10-60 МПа), иногда с самопроизвольным отслоением [17], что свидетельствует об отсутствии какой либо связи между материалами. Поэтому важнейшим требованием к качеству биметаллов является обеспечение соединения на межатомном уровне по всей поверхности сопряжения.

Таким образом, рассмотренная кинетика образования соединения и предложенная на ее основе методика расчета длительности технологического процесса получения межатомных связей в биметаллах показали свою эффективность.

Литература

1. Производство биметаллических труб и прутков. Под ред. Остренко В.Я. М.: Металлургия, 1986. -240с.
2. Гульбин В.Н., Николаев В.Б., Красиков К.К. Особенности механизма образования разнородного соединения при сварке взрывом. // Сварочное производство, 1993.-№9.-С.5-6.
3. Квасницкий В. Ф. Сварка и пайка жаропрочных сплавов в судостроении. Л.: Судостроение, 1986. –224с.
4. Казаков Н.Ф. Диффузионная сварка в вакууме. М.: Машиностроение, 1968. -331с.
5. Шоршоров М.Х., Каракозов Э.С., Мякишев Ю.В. Особенности взаимодействия между соединяемыми металлами под влиянием повышенной температуры и давления. // Физика и химия обработки материалов, 1971.-№6.-С.68-74.
6. Красулин Ю.Л., Назаров Г.В. Микросварка давлением. М.: Металлургия, 1976. -160с.
7. Каракозов Э.С. Соединение металлов в твердой фазе. М.: Металлургия, 1976. -263с.
8. Лариков Л.Н., Рябов В.Р., Фальченко В.М. Диффузионные процессы в твердой фазе при сварке. М.: Машиностроение, 1975. -192с.
9. Мовчан Б.А., Малашенко И.С. Жаростойкие покрытия, осаждаемые в вакууме. Киев: Наукова Думка, 1983. -232с.

10. Мазур А.И., Алехин В.П., Шоршоров М.Х. Процессы сварки и пайки в производстве полупроводниковых приборов. М.: Радио и связь, 1981. –224с.

11. Петрунин И.Е., Маркова И.Ю., Екатова А.С. Металловединие пайки. М.: Металлургия, 1976. -264с.

12. Грабский М.В. Структура границ зерен в металлах. Перевод с польского под ред. М.Л. Бернштейна. М.: Металлургия, 1972. -160с.

13. Большаков М.В. Роль структурной подстройки в процессе формирования соединений при сварке давлением. // Сварочное производство, 1989.-№3.-С.36.

14. Уманский Я.С., Финкельштейн Б.Н., Блантер М.Е. и др. Физические основы металловедения. М.: Металлургия, 1955.-724с.

15. Деменьев В.Б., Соловьев С.Д., Шаврин О.И. Основы технологии изготовления биметаллических цилиндрических деталей. Ижевск: Изд-во ИПМ УрО РАН, 2007.-235с.

16. Елистратов П.С. Межатомные связи неразъемного соединения // Сварочное производство, 1982. –С.39-40.

17. Кудинов В.В., Иванов В.М. Нанесение плазмой тугоплавких покрытий. М.: Машиностроение, 1981. -192с.

THE POLARIZATION PROPERTY OF NANOTUBES WITH TAKING INTO ACCOUNT THE RADIAL MOTION OF VALENCE ELECTRONS

V.A. Aleksandrov[1], A.V. Stepanov[2], G.M. Filippov[2],
[1]Chuvash State University, Cheboksary,
[2]Cheboksary Politechnic Institute (branch) of the Moscow State Open University, Cheboksary

Abstract. Dielectric properties of carbon nanotubes (CNT) is calculated with taking into account the deviation of the carbon valence electron from to be placed exactly on the CNT surface. The results show difference to the usually applied 2D electron gas theory.

Keywords: Nanotubes; Polarization properties; Elementary excitations; Polarization fields; 2D electron gas

Introduction

The problem of channeling of particles in carbon nanotubes (CNT) attracts a great attention in last two decades (see, e.g., [1-6]) due to intensive developing the researches in nanotechnology. If the channeling particles are charged then extremely important to take into account the polarization field, which each particle created in its vicinity. The knowledge of this field allows the correct estimation of polarization forces as well as the polarization energy losses which could render a great influence on the channeling. For example, in the works [6, 7] authors used these estimations for showing the possibility of rainbow scattering in channeling of protons through the CNT's. The theoretical investigations of the problem are based usually on severe simplifications, in particular, on the assumption of 2D electron gas on the CNT surface. It was assumed that the 2D electron gas ensures the same polarization field as it could be for a superthin metallic nanotube. In this case it might be alleged that for each point charge would be a point image charge, which produced the very high polarization force in the nearest neighborhood of the nanotube's surface. There are the experimental work [8] which can be treated as proved the image existence. However, as it was found, the standard RPA in applying to 2D electronic system don't allow the explanation of the image potential existence, it was used the other model calculations as hydrodynamic [4] or the self-consistent Vlasov approximation [9].

Within the our model of CNT polarization it is assumed that the valence electrons of carbon atoms are found on a background of positive charge of atomic cores which is uniform distributed on a sufficiently thin CNT surface. The positive charge assumed to be distributed with ensuring the translation symmetry along the tube's axis and axial symmetry relative to the axis. In transversal relative to the axis direction the positive charge undergo the electrons to attract to the surface. This attraction is described with the potential which has the minimum at the surface. In the vicinity of the surface the potential is assumed parabolic shape. In following we expand any function having the symmetry of the tube's potential in a series $f(\vec{x}) = \sum_{km} e^{ikz+im\varphi} f_{km}(r)$, where r is the radial coordinate in the plane orthogonal to the tube's axis, k – is the projection of the wave vector on an axis, m – is a projection of an angular momentum on a tube's axis (as it is widely accepted, we perform calculations in atomic units unless otherwise stated).

Eigenfunctions

The eigenfunctions described the motion of valence electrons in the field of the tube's electric charge can be presented in a general form

$$\varphi_{kmn}(\vec{r}) = Ce^{i(kz+m\varphi)} R_{kmn}(r)$$

where

$$\frac{d^2}{dr^2} R_{km}(r) + \frac{1}{r}\frac{d}{dr} R_{km}(r) + \left(2\mu\varepsilon_\perp - k^2 - \frac{m^2}{r^2} - 2\mu u(r-a)\right) R_{km}(r) = 0 . \qquad (1)$$

Here μ - is an effective mass of the electron. The potential may be represented in various forms, e.g.,

$$u(r-a) = \begin{cases} \beta(r-a)^2 - u_0 , & |r-a| < \sqrt{u_0/\beta} \\ 0, & |r-a| > \sqrt{u_0/\beta} \end{cases} ,$$

$$\beta = \mu\omega^2/2 ; \quad \omega >> 1/\mu a^2 ; \ \beta >> 1/\mu a^4 ,$$

The last two conditions demand the electron wave function width to be much less compared to the tube's radius. It is more suitable to use a narrow Gauss form of an attractive potential as more proper physically, e.g.,

$$u(r-a) = -u_0 e^{-\beta(r-a)^2/u_0} , \sqrt{u_0/\beta} << a$$

Performing the transformation of a function as well as an equation, we get

$$R_{km} = \frac{\chi_{km}}{\sqrt{r}} ; \ \frac{d^2}{dr^2}\chi_{km} + \left(2\mu\varepsilon - k^2 - \frac{m^2 - 1/4}{r^2} - 2\mu u(r-a)\right)\chi_{km} = 0 . \qquad (2)$$

Here ε is the total energy of the electron. Within our approximation when the positive charge is assumed to be distributed homogeneous along the tube, the "radial" energy levels $\varepsilon_{\perp n} = \varepsilon_n - k^2/2\mu - (m^2 - 1/4)/2\mu a^2$ (as well as the radial wave functions χ_{mn}) don't depend on *k* (we omit subscript *k* in our notation of this functions) and only weak depend on *m* for bound states, concentrated in the nearest neighborhood of the point $r = a$.

In the zero-th order approximation we get

$$\chi_{m0} = \chi_0 = \frac{1}{\pi^{1/4} b^{1/2}} \exp\left(-\frac{(r-a)^2}{2b^2}\right) , \qquad (3)$$

where $b = 1/\sqrt{\mu\omega}$ - is an effective width of the electron distribution in the ground state, and

$$\varepsilon_{\perp 0} \approx u(0) + \omega/2 ; \ \varepsilon \approx u(0) + \omega/2 + k^2/2\mu + (m^2 - 1/4)/2\mu a^2 .$$

In general case

$$\varphi_{kmn}(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi L}} e^{i(kz+m\varphi)} \frac{\chi_{mn}(r)}{\sqrt{r}} , \ \int_0^\infty \chi^*_{mn}(r)\chi_{mn'}(r)dr = \delta_{nn'} .$$

Second quantization

The wave operator of valence electrons

$$\hat{\Psi}(\vec{x}) = \sum_{kmn} \hat{a}_{kmn} \varphi_{kmn}(\vec{x}),$$

where $\hat{a}_{kmn}$ together with conjugated operators $\hat{a}^{+}_{л'в'm'}$ compose a set of annihilation and creation operators obey the usual set of Fermi commutation relations.

Potential of the electric field created by the nanotube in SI obey the equation

$$\Delta\hat{\Phi}(\vec{x}) = -e(\rho_{+}(r) - \hat{\rho}_{e}(\vec{x}))/\varepsilon_0$$

where e - is the elementary charge,

$$\rho_{+}(\vec{x}) = \begin{cases} 0, & if \ \ |r-a| > \delta r_{\perp}, \ \delta r << a \\ g(r) > 0, & if \ \ |r-a| \le \delta r, \ \delta r << a \end{cases}$$

And if N_a- is a number of atoms, Z_v – number of valence electrons in each atom, then

$$2\pi L \int_{a-\delta r}^{a+\delta r} g(r) r dr = N_a Z_v$$

For each component in the domain $|r-a| > \delta r$ we have

$$\frac{d^2}{dr^2}\hat{\Phi}_{km}(r) + \frac{1}{r}\frac{d}{dr}\hat{\Phi}_{km}(r) - \left(k^2 + \frac{m^2}{r^2}\right)\hat{\Phi}_{km}(r) = 4\pi e \hat{\rho}_{km}(r) \quad (4)$$

Taking into account the boundary conditions at $r \to 0$ as well as at $r \to \infty$, we obtain the solution to this equation as

$$\hat{\Phi}_{km}(r,t) = -4\pi e \int_0^{\infty} I_m(kr_<) K_m(kr_>) \hat{\rho}_{km}(r',t) r' dr'; \quad r_< = \min(r,r'), \ r_> = \max(r,r')$$

The Hamiltonian of interaction of tube's electrons take the form

$$\hat{H}^{ee} = \frac{e^2}{L} \sum_{km} \sum_{\substack{k_1 m_1 \\ n_1 n_2}} \sum_{\substack{k_2 m_2 \\ n_3 n_4}} \hat{a}^{+}_{k_1 m_1 n_1} \hat{a}_{k_1+k, m_1+m, n_2} \hat{a}^{+}_{k_2 m_2 n_3} \hat{a}_{k_2-k, m_2-m, n_4} F(k\, m_1 m_2 m, n_1 n_2 n_3 n_4)$$

where

$$F(k\, m_1 m_2 m, n_1 n_2 n_3 n_4) = \int_0^{\infty} dr \chi^{*}_{m_1 n_1}(r) \left(\int_0^{\infty} dr' I_m(kr_<) K_m(kr_>) \chi^{*}_{m_2 n_3}(r') \chi_{m_2-m, n_4}(r') \right) \chi_{m_1+m, n_2}(r)$$

In the approach, in which the radial movement does not change, numbers n_i will coincide among themselves. The integral here only weakly depend on $k_{1,2}, m_{1,2}$ Taking into account the almost independence of "transverse" wave functions χ_{mn} on the wave number *k*, and assuming the main quantum number $n = 0$ don't change in collisions, and $\chi_{m0}(r) \approx \chi_0(r)$, we obtain $F(k\, m_1 m_2 m, n_1 n_2 n_3 n_4) \approx F(k,m)$, where

$$F(k,m) = \int_0^{\infty} dr \chi^{*}_0(r) \left(\int_0^{\infty} dr' I_m(kr_<) K_m(kr_>) \chi^{*}_0(r') \chi_0(r') \right) \chi_0(r)$$

In the simplest approximation we get $F(k,m) \approx I_m(ka) K_m(ka)$.

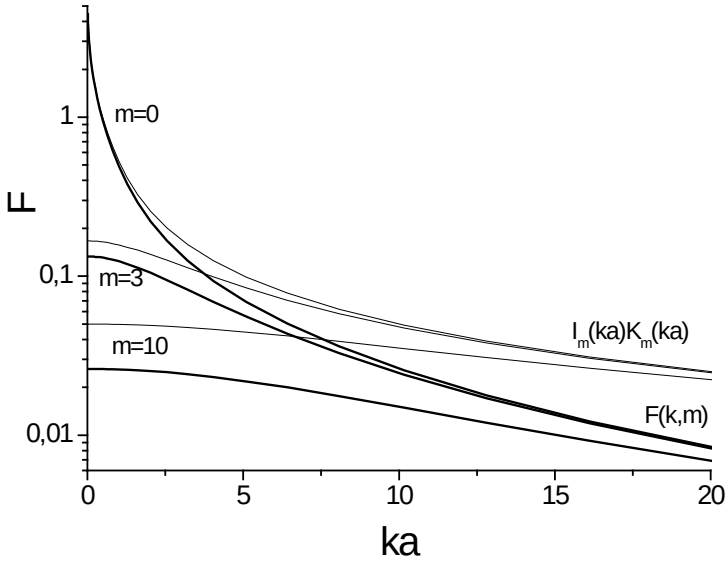


Fig 1. Thin lines: Im(ka)Km(ka); thick lines: as functions on ka . The curves are drawing for b = a / 10: Comparison of the 2D electron gas approximation of the function F(k,m) and a new one.

The difference between $I_m(ka)K_m(ka)$ and $F(k,m)$ is illustrated on a Fig. 1. On this figure the dependence of the product $I_m(ka)K_m(ka)$ and the function $F(k,m)$ on the variable *ka* is compared for the model wave function width $b = a/10$. We see the radial motion of tube's electrons can significantly diminish the electron-electron interaction in nanotube.

Dielectric function

Performing the calculations within the usual Random Phase Approximation (RPA) procedure, with summing all ring diagrams, we obtain the dielectric function

$$\varepsilon_{km}(\omega) = 1 + 2\frac{e^2}{L}\sum_{\substack{k_1 m_1 \\ n,n'}} F(k,m,n,n') \frac{n_{k_1,m_1,n} - n_{k_1+k,m_1+m,n'}}{\omega - \varepsilon_{k_1+k,m_1+m,n'} + \varepsilon_{k_1,m_1,n} + i(\delta_{k_1+k,m_1+m,n'} - \delta_{k_1,m_1,n})}$$

where

$$\varepsilon_{k,m,n} = u(0) + \omega(n+1/2) + k^2/2\mu + (m^2 - 1/4)/2\mu a^2 \; ; \quad \delta_{\vec{k}} = +0 \cdot sign(\varepsilon_{k,m} - \varepsilon_F)$$

In order to consider only comparatively small deviations from the 2D electron gas approximation, in following we restrict ourselves with transitions only at *n=n'=0*. In this case

$$\varepsilon_{km}(\omega) \approx 1 + 2\frac{e^2}{L} F(k,m) \sum_{k_1 m_1} \frac{n_{k_1,m_1,0} - n_{k_1+k,m_1+m,0}}{\omega - \varepsilon_{k_1+k,m_1+m,0} + \varepsilon_{k_1,m_1,0} + i(\delta_{k_1+k,m_1+m,0} - \delta_{k_1,m_1,0})}$$

Here $k_\pm = \pm\sqrt{k_F^2 - m_1^2/a^2}$; $k_F = \sqrt{2\mu\,\varepsilon_F}$. Generally speaking, in the last formula it don't correct to replace the sum over k_1 with the corresponding integral. It is because k_1 changes not continuously but discrete. Nevertheless, in the area found out of the poles

this transformation is quiet correct and gives the small deviation of the order $\sim (k_F L)^{-1}$ from the exact result. But in the nearest neighborhood of each pole $\omega \approx \pm k(k_1 - \tilde{k})/\mu$ this representation isn't correct. In this case we can take into account exactly the main term and some terms in the sum nearest to the main. For the other part of the sum it is sufficient to apply the integral approximation. In this approach we totally exclude the imaginary parts of generalized functions taking part in the sum over k_1. The dielectric function becomes real and contains only main parts of logarithms. After performing the integration one can get

$$\varepsilon_{km}(\omega) = 1 + 2\frac{e^2}{L}F(k,m)\sum_{k_1 m_1}\left(\frac{1}{\omega - \frac{k}{\mu}(k_1 - \tilde{k}) + i0} - \frac{1}{\omega + \frac{k}{\mu}(k_1 - \tilde{k}) - i0}\right) \approx$$

$$1 + \frac{\mu e^2}{\pi k}F(k,m)\sum_{m_1}\ln\left|\frac{(\sqrt{k_F^2 - m_1^2/a^2} + \tilde{k})^2 - (\mu\omega/k)^2}{(\sqrt{k_F^2 - m_1^2/a^2} - \tilde{k})^2 - (\mu\omega/k)^2}\right| + \Delta\varepsilon_{km}(\omega)$$

where $\tilde{k} = \frac{k}{2} + \frac{m}{ka^2}(m_1 + m/2)$ and the last term contains severe near the particular pole exactly accountable terms. It is to add the factor 2 due to the spin degree of freedom. In result:

$$\varepsilon_{km}(\omega) \approx 1 + 2\frac{\mu e^2}{\pi k}F(k,m)\sum_{m_1}\ln\left|\frac{\omega^2 - [(k/\mu)\sqrt{k_F^2 - m_1^2/a^2} + k^2/2\mu + m(m_1 + m/2)/\mu a^2]^2}{\omega^2 - [(k/\mu)\sqrt{k_F^2 - m_1^2/a^2} - k^2/2\mu - m(m_1 + m/2)/\mu a^2]^2}\right| + \Delta\varepsilon_{km}(\omega),$$

here $-(m_1)_{\max} \le m_1 \le (m_1)_{\max}$, $(m_1)_{\max} = [ak_F]$. In the case $F(k,m) => I_m(ka)K_m(ka)$ we obtain the result which first published in the works [1, 2].

Elementary excitations

It is well known that elementary excitations of polarization media arisen as the solutions to the equation $\varepsilon(k,\omega) = 0$ (see, e.g., [10]). In the case of nanotube we get the similar equation for each set (k, m), id. est.

$$\varepsilon_{km}(\omega) = 0$$

As it is usual in solid state problem, in our case we have the collective mode which take place in the region out of $\varepsilon_{km}(\omega)$ poles, and individual modes taken place in the neighborhood of poles. On the Fig. 2 we show the positions of zeros of $\varepsilon_{km}(\omega)$ for $m=0$ on the plane (k,ω). The roots are placed on closed curves. There are several branches of collective modes of this type (in our case – two). The individual modes placed on two parabolas (black lines) related to m_1=0. There are additional individual modes related to the other available m_1 .In points of interception of collective mode curves with individual one the singular behavior of excitations are take place.

Conclusions

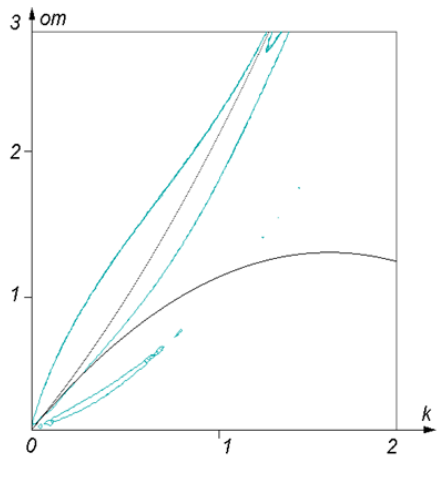


Fig.2. Elementary excitations of the Nanotube. m=0, kF =1.642 a.u., a=1.28 a.u. Closed curves: collective modes. Parabolic lines: individual modes (at m1 =0). parabolas on a (k, ω)- plane.

a) Taking into account the possibility of radial motion of valence electrons in carbon atoms diminishes the influence of electron-electron interaction on the polarization properties of CNT compared to the 2D electron gas approximation.

b) Elementary excitations of CNT electronic system contain as well as collective as individual modes.

c) The points corresponded to collective excitations are placed on several closed curves on a (k, ω)- plane.

d) The dispersion curves for individual modes represent a set of

References

1. Sato O, Tanaka Y, Kobayashi M, Hasegawa A. Exotic behavior of the dielectric function and the plasmons of an electron gas on a tubule. Phys. Rev. 1993; B. 48: 1947-1950.

2. Lin MF, Shung KWK. Elementary excitations in cylindrical tubules. Phys. Rev. 1993; B 47: 6617-6624.

3. Wang YN, Mišković ZL. Interactions of fast ions with carbon nanotubes: Self-energy and stopping power. Phys. Rev. 2004; A 69: 022901-1-6.

4. Wang YN, Mišković ZL. Energy loss of charged particles moving in cylindrical tubules. Phys. Rev. 2002; A 66: 042904-1-7.

5. Zhou DP, Wang YN, Wei L, Mišković ZL. Dynamic polarization effects in ion channeling through singl-wall carbon nanotubes. Phys. Rev. 2005; A 72: 023202-1-7.

6. Borka D, Mowbray DJ, Mišković ZL, Petrović S, Nešković N. Channeling of protons through carbon nanotubes embedded in dielectric media. Phys. Rev. 2008; A 77: 032903-1-6.

7. Borka D, Petrović S, Nešković N, Mowbray DJ, Mišković ZL. Influence of the dynamical image potential on the rainbows in ion channeling through short carbon nanotubes Phys. Rev. 2006; A 73: 062902-1-8.

8. Zamkov M., Woody N., Shan B., Chakraborty H. S., Chang Z., Thumm U., and Richard P. Time-Resolved Photoimaging of Image-Potential States in Carbon Nanotubes Phys. Rev. Lett. 2004; 93: 156803-1-156803-4.

9. Deliafore A. and Matera F. Electric polarizability of small metal particles. Phys. Rev. 1990; B 41: 3488-3493.

10. Pines D. Elementary excitations in solids. New York- Amsterdam: Benjamin INC; 1963.

ВОЗБУЖДЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ И ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ КАНАЛИРОВАНИИ В УНТ

В.А. Александров[1], И.В. Лысова[2], А.В. Степанов[2],
[1]Кафедра теоретической и экспериментальной физики, Чувашский государственный университет,
[2]Кафедра общей и теоретической физики, Чувашский государственный педагогический университет, г. Чебоксары, Республика Чувашия

Аннотация. В данной работе исследуется динамика молекулярных частиц, в частности молекулярных ионов водорода и молекул водорода, каналирующих в углеродных нанотрубках (УНТ). Возбуждаются колебательные и вращательные моды каналирующи частиц. Расчеты проводились с использованием метода молекулярной динамики.

Annotation. In this paper we investigate the dynamics of molecular particles in case of the molecular ions and hydrogen molecules, channeling in carbon nanotubes (CNT). Results on the excitation of vibrational and rotational modes of channeling particles. The calculations were made using molecular dynamics simulation.

Ключевые слова: физика конденсированного состояния вещества, физика взаимодействия частиц с кристаллами, углеродные нанотрубки, каналирование, метод молекулярной динамики.

В настоящее время активно исследуются процессы каналирования атомных и молекулярных частиц в углеродных нанотрубках (УНТ) [1,2], в частности, исследованы распределения каналирующих частиц по углам вылета из нанотрубки, распределение проканалировавших частиц по поперечному сечению УНТ. Группой исследователей [3] выявлены условия каналирования частиц в жгутах частично разупорядоченных УНТ. Актуальной задачей является каналирование медленных частиц в каналах УНТ, выяснение возможностей использования в качестве таковых молекул. В данном случае важным является выяснение устойчивости таких молекул к резонансному возбуждению колебательных и вращательных степеней свободы, и возможностей их диссоциации. Типичные траектории каналирующих частиц позволяют судить о возможности возбуждения как колебательных, так и вращательных мод. Интерес представляют различия в поведении молекулярных частиц в каналах кресельных (armchair n=m=10) и киральных ($n \neq m$) нанотрубок.

Расчеты производились в рамках модели молекулярной динамики. Модель углеродной нанотрубки предусматривала два варианта: модель с неподвижными атомами решетки и модель с ограниченным числом подвижных атомов, ближайших к каналирующей частице.

Взаимодействие между каналирующей частицей и атомами трубки задавалось потенциалом Дойля-Тернера, учитывалось торможение на электронном газе. Каналирующий молекулярный ион H_2^+ и молекула водорода H_2, имели внутренние потенциалы взаимодействия, иллюстрируемые рисунком 1. Потенциал для молекулярного иона H_2^+ получен путем квантово-механического расчета

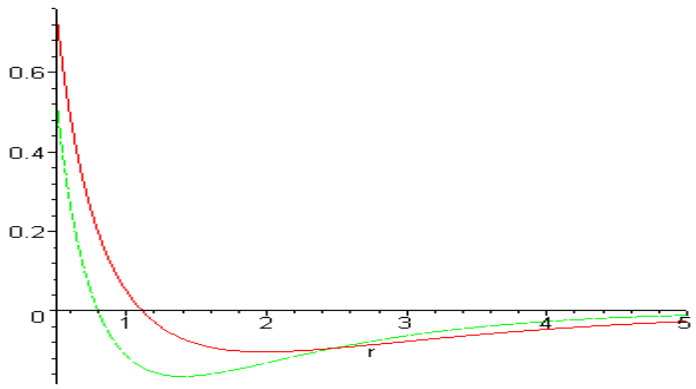


Рисунок 1. Внутренний потенциал взаимодействия между атомами молекулярного иона H_2^+ (сплошная линия), молекулы водорода H_2 (прерывистая)

Как показало моделирование при энергии каналирующей частицы 500 эВ на нуклон и выше динамика атомов трубки существенного вклада в картину расчетов не вносит, поэтому для ускорения расчетов была использована модель с неподвижными атомами УНТ. При моделировании учитывалась возможность диссоциации молекулярных частиц. В статистику по возбуждению колебательных и вращательных мод данные частицы не включались.

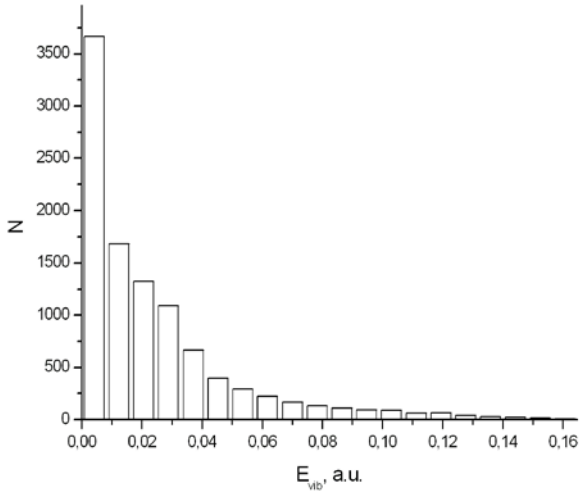


Рисунок 2. Распределение по колебательным энергиям проканалировавших молекул H_2.

Возбуждение колебательных мод происходит при соударении молекулярной частицы со стенкой УНТ. Распределение проканалировавших частиц по колебательным энергиям представлено на рисунке 2. Видно, что большинство частиц имеют энергии в диапазоне от 0 до 0.04 а.е. Средняя энергия колебаний составляет 0.0241 а.е.

Для вращательных мод справедливо следующее распределение (рисунок 3). Видно, что большая часть проканалировавших частиц имеют небольшие энергии. Гистограмма отчетливо показывает более резкое уменьшение числа частиц при увеличении вращательной энергии по сравнению с аналогичным распределением для колебательной энергии. Статистика составляет 30000 полетов, 10243 пролета. В указанном расчете была выбрана трубка (armchair n=m=10), длиной 244 нм, энергия влетающих частиц составляла 500 эВ на нуклон, частицы влетали без разброса по углу равновероятно по сечению, перпендикулярному оси нанотрубки.

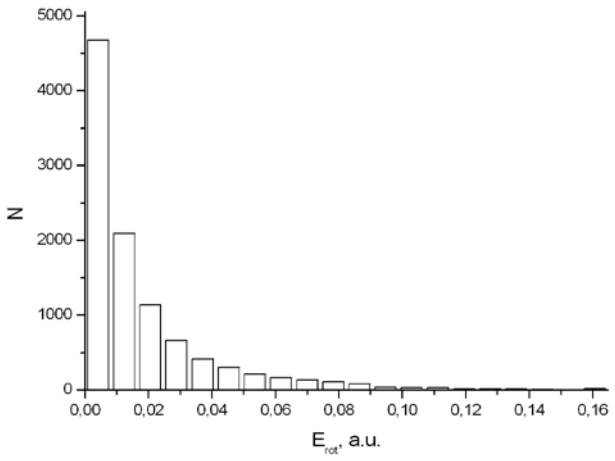


Рисунок 3. Распределение по вращательным энергиям проканалировавших молекул H_2.

Исследовались моменты относительно собственной оси (***M₀***) и оси УНТ (***M***), приобретаемые молекулярными ионами H_2^+ в процессе каналирования в прямой, хиральной и armchair изогнутой на угол 3 градуса нанотрубках (Таблица 1). Исследование закручиваемости молекулярного иона показало, что собственная вращательная энергия H_2^+ выше в неизогнутой УНТ типа «кресло» (10,10) по сравнению с изогнутой углеродной нанотрубкой типа «кресло» (10,10) и хиральной УНТ (10,7). Закручивание молекулярного иона водорода вокруг оси нанотрубки достаточно мало и находиться в пределах статистической погрешности для всех представленных случаев. В случае изогнутой нанотрубки собственный момент импульса H_2^+ оказывается бóльшим у изогнутой трубки типа «кресло» (10,10) по сравнению со средним моментом в хиральной нанотрубке».

Таблица 1. Момент относительно центра масс каналирующей молекулы M_0, приобретаемый молекулярными ионами H_2^+ при каналировании в УНТ.

Тип УНТ	M_0**, ат.ед.**
L=100 нм (10,10)	0.60271
L=70 нм (10,7)	0.07855
L=100 нм (10,10), 3 градуса	0.51043

Литература

1. Channeling of protons through carbon nanotubes embedded in dielectric media. D. Borka, D. J. Mowbray, Z. L. Miskovic, S. Petrovic, N. Neskovic. Journal of Physics: Condensed Matter.20 (2008) 474212.

2. Nanotube diameter optimal for channeling of high-energy particle beam. V.M. Biryukov, S. Bellucci.Phys.Lett.B542 (2002) 111-115.

3. Взаимодействие ионов с системами упорядоченных и частично упорядоченных нанотрубок. Александров В.А., Диденко П.И., Куликаускас В.С., Сабиров А.С., Черныш В.С., Филиппов Г.М. «Взаимодействие ионов с поверхностью» (труды XIX международной конференции ВИП-2009).Т.2.: (2009) С.199-201.

КОЛЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В НАНОТРУБКЕ В РАМКАХ МОДЕЛИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА ЦИЛИНДРИЧЕСКОГО СЛОЯ

А.С. Сабиров,
ФГОУ ВПО «Чувашский государственный университет имени И.Н.Ульянова»,
г. Чебоксары, Чувашская Республика

Аннотация. В работе нанотрубка моделируется в виде цилиндрического слоя с заданной диэлектрической функцией, учитывающей временную дисперсию среды. Проведено квантование собственных электрических колебаний электронной подсистемы нанотрубки. Рассчитывается поляризационный потенциал, возникающий при движении заряженной частицы вблизи нанотрубки, и потери энергии на возбуждение поверхностных плазмонов.

Abstract. In this paper a nanotube is modeled as a cylindrical layer with a given dielectric function, taking into account the time dispersion of the medium. The quantization of the own electrical oscillations of the nanotube electron subsystem is carried out. Polarization potential which arises when a charged particle moves near the nanotube and the energy loss by excitation of surface plasmons are calculated.

Ключевые слова: нанотрубка, плазмоны, энергетические потери, поляризация

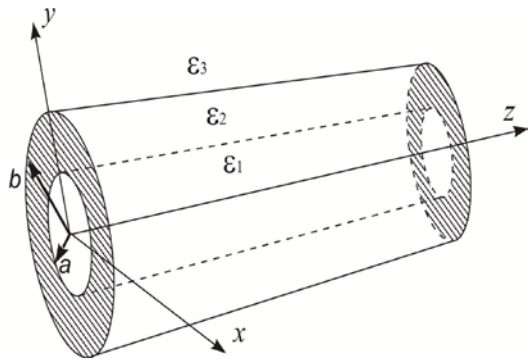


Рис. 1. Геометрия и параметры цилиндрического слоя.

Движение заряженных частиц внутри и вне нанотрубки сопровождается возмущением ее электронной подсистемы, что в свою очередь приводит к возникновению поляризационных сил, играющих существенную роль в формировании траекторий этих частиц [1,2]. В работе углеродная нанотрубка моделируется в виде цилиндрического слоя с заданной диэлектрической функцией, учитывающей временную дисперсию среды. Такой подход применялся также в работах [3,4], где рассчитывались потери энергии и поляризационный потенциал заряженных частиц при движении параллельно оси симметрии цилиндрического слоя. Другой подход, использующий гидродинамическую модель электронной жидкости [1,5], дает сходные результаты [6]. Расчет вероятностей электронных переходов в атомах, взаимодействующих с проводящими цилиндрическими структурами наномасштабных размеров, требует квантового рассмотрения взаимодействия внешних заряженных частиц с электронной подсистемой этих структур. В этой связи в работе получены моды собственных электрических колебаний в модельном приближении и проведено их квантование. На основе полученного гамильтониана взаимодействия внешних частиц с коллективными возбуждениями проводящего цилиндрического слоя рассчитаны потери энергии и поляризационный потенциал, возникающий при движении заряда вблизи нанотрубки. Используются атомные единицы измерения.

Рассмотрим цилиндрический слой (рис. 1) с внутренним и внешним радиусами a и b, соответственно. Направим ось z вдоль оси цилиндра. Пусть электромагнитные свойства среды в цилиндрическом слое $a < r < b$ определены диэлектрической функцией $\varepsilon_2 = \varepsilon(\omega)$, описывающей временную дисперсию. Конкретные расчеты будут выполнены при условии, что в областях $0 < r < a$ и $r > b$ вакуум, и, поэтому $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 1$. Однако, некоторые формулы будут получены в общем виде и могут быть применены к многослойным цилиндрическим структурам.

В квазистатическом приближении собственные электрические возбуждения в проводящей среде получаются как решения уравнения Лапласа $\Delta\Phi = 0$ при соответствующих граничных условиях. В нашем случае наиболее подходящей является цилиндрическая система координат, в которой данное уравнение допускает разделение переменных. В силу симметрии задачи, решения будем искать в виде следующего разложения:

$$\Phi(z,r,\varphi,t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \exp(-i\omega t) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} \exp(ikz) \sum_{m=-\infty}^{\infty} \exp(im\varphi) \tilde{\Phi}_{mk}(\omega, r).$$

Тогда компонента $\tilde{\Phi}_{mk}(\omega, r)$ будет удовлетворять уравнению:

$$\frac{d^2\tilde{\Phi}_{mk}}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{d\tilde{\Phi}_{mk}}{dr} - \frac{m^2}{r^2}\tilde{\Phi}_{mk} - k^2\tilde{\Phi}_{mk} = 0. \qquad (1)$$

Решения уравнения (1), удовлетворяющие условиям конечности и однозначности в каждой области даются выражениями:

$$\tilde{\Phi}_{mk} = \begin{cases} A_{mk} I_m(kr), & 0 < r < a \\ B_{mk} I_m(kr) + C_{mk} K_m(kr), & a < r < b \\ D_{mk} K_m(kr), & r > b, \end{cases}$$

где $I_m(x)$ и $K_m(x)$ — модифицированные функции Бесселя. Из непрерывности тангенцальных составляющих электрического поля и нормальной составляющей вектора электрического смещения следует, что искомые решения уравнения Лапласа должны удовлетворять следующим условиям сшивания на границе:

$$\tilde{\Phi}_{mk}\Big|_{a-0} = \tilde{\Phi}_{mk}\Big|_{a+0}, \qquad \tilde{\Phi}_{mk}\Big|_{b-0} = \tilde{\Phi}_{mk}\Big|_{b+0},$$

$$\varepsilon_1 \frac{\partial\tilde{\Phi}_{mk}}{\partial r}\Bigg|_{a-0} = \varepsilon_2 \frac{\partial\tilde{\Phi}_{mk}}{\partial r}\Bigg|_{a+0}, \qquad \varepsilon_2 \frac{\partial\tilde{\Phi}_{mk}}{\partial r}\Bigg|_{b-0} = \varepsilon_3 \frac{\partial\tilde{\Phi}_{mk}}{\partial r}\Bigg|_{b+0}.$$

В результате, для определения коэффициентов A_m, B_m, C_m, D_m получаем систему однородных алгебраических уравнений вида

$$\begin{aligned} &A_{mk} I_m(ka) - B_{mk} I_m(ka) - C_{mk} K_m(ka) = 0 \\ &B_{mk} I_m(kb) + C_{mk} K_m(kb) - D_{mk} K_m(kb) = 0 \\ &A_{mk} k\varepsilon_1 I_m^{'}(ka) - B_{mk}\varepsilon_2 k I_m^{'}(ka) - C_{mk} k\varepsilon_2 K_m^{'}(ka) = 0 \\ &B_{mk}\varepsilon_2 k I_m^{'}(kb) + C_{mk} k\varepsilon_2 K_m^{'}(kb) - D_{mk}\varepsilon_3 k K_m^{'}(kb) = 0 \end{aligned} \qquad (2)$$

Возможные моды электромагнитных колебаний получаются из равенства нулю определителя этой системы

$$\Delta = k^2 \left\{ (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3) + \left(\varepsilon_1 \frac{K_m(ka)}{I_m(ka)} - \varepsilon_2 \frac{K_m^{'}(ka)}{I_m^{'}(ka)} \right) \left(\varepsilon_2 \frac{I_m^{'}(kb)}{K_m^{'}(kb)} - \varepsilon_3 \frac{I_m(kb)}{K_m(kb)} \right) \right\} = 0 \qquad (3)$$

В частном случае, когда $\varepsilon_1 = \varepsilon_3 = 1$, а для ε_2 используется модельная диэлектрическая функция вида $\varepsilon_2 = \varepsilon(\omega) = 1 - \omega_0^2 / \omega^2$, дисперсионное соотношение (3) приводится к виду

$$\lambda^2 \left(K_m^{'}(\beta) I_m^{'}(\alpha) - K_m^{'}(\alpha) I_m^{'}(\beta) \right) + \lambda \left(\frac{K_m^{'}(\alpha)}{\beta K_m(\beta)} - \frac{I_m^{'}(\beta)}{\alpha I_m(\alpha)} \right) + \frac{1}{\alpha\beta I_m(\alpha) K_m(\beta)} = 0 . \qquad (4)$$

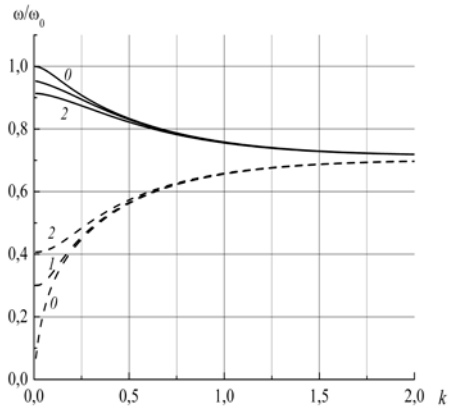


Рис. 2. Типичные дисперсионные кривые мод электромагнитных возбуждений в цилиндрическом слое в модельном приближении для диэлектрической функции ($a = 9$, $b = 11$). Кривые соответствуют значениям $m = 0$, $m = 1$ и $m = 2$.

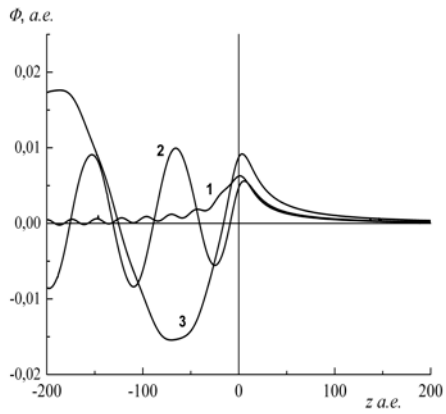


Рис. 3. Поляризационный потенциал на оси цилиндра при движении протона вдоль нее. Кривые 1, 2, 3, соответствуют значениям скорости $v = 1$, $v = 2$, $v = 3$. Расчет проведен при значениях параметров: $a = 9$; $b = 11$, $\omega_0 = 0{,}55$.

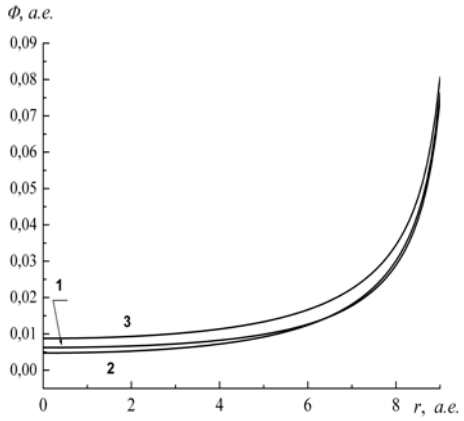


Рис. 4. Поляризационный потенциал протона в точке его нахождения в зависимости от расстояния до оси при параллельном движении. Кривые 1, 2, 3, соответствуют значениям скорости: $v = 1$, $v = 2$, $v = 3$. Расчет проведен при значениях параметров: $a = 9$; $b = 11$, $\omega_0 = 0{,}55$.

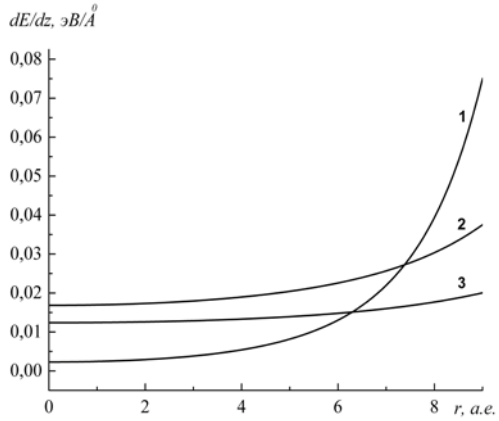


Рис. 5. Потери энергии протона в зависимости от расстояния от оси при движении параллельно оси цилиндра. Кривые 1, 2, 3, соответствуют значениям скорости: $v = 1$, $v = 2$, $v = 3$. Расчет проведен при значениях параметров: $a = 9$; $b = 11$, $\omega_0 = 0{,}55$.

Здесь введены обозначения: $\alpha = ka$, $\beta = kb$, $\lambda = \omega_0^2 / \omega^2$. Данное уравнение, являясь квадратным относительно λ, в общем случае имеет два корня. Эти корни соответствуют двум различным видам элементарных возбуждений, которые вызваны поляризацией внешней и внутренней границ цилиндрического слоя. На рис. 2 показаны типичные кривые дисперсии электрических возбуждений, возникающих в цилиндрическом слое. Все кривые при бесконечном увеличении k асимптотически стремятся к частоте поверхностных плазмонов, возникающих на плоской поверхности проводника: $\omega_0 / \sqrt{2}$. Серия кривых, лежащих ниже этого значения, соответствуют элементарным возбуждениям, возникающих на внешней поверхности цилиндрического слоя. Дисперсионные кривые, лежащие выше значения $\omega_0 / \sqrt{2}$, соответствуют поляризации на внутренней поверхности цилиндрического слоя. В этом можно убедиться, рассматривая два предельных случая: а) при фиксированном значении внешнего радиуса b, устремить к нулю внутренний радиус a; б) при фиксированном значении a устремить к бесконечности внешний радиус цилиндрического слоя b. При этом, чем меньше толщина цилиндрического слоя, тем сильнее взаимное влияние двух поверхностей.

В системе алгебраических уравнений (2) для коэффициентов $A_{mk}, B_{mk}, C_{mk}, D_{mk}$, в силу равенства нулю главного определителя системы, независимыми являются только три из этих уравнений. Это означает, что какие либо три из набора коэффициентов линейно выражаются через четвертый, в результате чего, сохраняется произвол в виде одного общего множителя перед частным решением, соответствующим заданным значениям m и k. Если, например, коэффициенты A_{mk}, B_{mk}, C_{mk} выразить через D_{mk}, то можно получить следующее выражение для компоненты $\tilde{\Phi}_{mk}$:

$$\tilde{\Phi}_{mk}(r) = \begin{cases} \dfrac{\varepsilon_2}{ka} \dfrac{1}{I_m(ka) K_m(ka)} I_m(kr), \quad r < a \\ \left(\varepsilon_2 \dfrac{K_m^{'}(ka)}{K_m(ka)} - \varepsilon_1 \dfrac{I_m^{'}(ka)}{I_m(ka)} \right) I_m(kr) + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \dfrac{I_m^{'}(ka)}{K_m(ka)} K_m(kr), \quad a < r < b \\ \left((\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \dfrac{I_m^{'}(ka)}{K_m(ka)} + \left(\varepsilon_2 \dfrac{K_m^{'}(ka)}{K_m(ka)} - \varepsilon_1 \dfrac{I_m^{'}(ka)}{I_m(ka)} \right) \dfrac{I_m(kb)}{K_m(kb)} \right) K_m(kr), \quad r > b \end{cases} \quad (5)$$

Следовательно, потенциал электрического поля запишется в виде следующего разложения по компонентам:

$$\Phi = \sum_{km} \tilde{\Phi}_{mk}(r) S_{mk} \exp(ikz + im\varphi) + к.с. \quad (6)$$

Энергия электрического поля дается выражением

$$W = \frac{1}{8\pi} \int_{r<a} d^3\mathbf{r} \, (\nabla\Phi)^2 + \frac{1}{8\pi} \int_{a<r<b} d^3\mathbf{r} \, \frac{\partial}{\partial\omega}(\omega\varepsilon)(\nabla\Phi)^2 + \frac{1}{8\pi} \int_{r>b} d^3\mathbf{r} \, (\nabla\Phi)^2. \quad (7)$$

Подставляя в (7) разложение поля по элементарным возбуждениям (6) для энергии электрического поля найдем:

$$W = \frac{1}{2\pi} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dk \; R_m(\alpha, \beta, \lambda) S_{mk}^* S_{mk}, \text{ где } R_m(\alpha, \beta, \lambda) = \sum_{n=1}^{4} V_n \lambda^n;$$

$$V_1 = \frac{I_m(\beta)}{\alpha^2 I_m^2(\alpha) K_m(\beta)};\ V_2 = \frac{I_m(\beta)}{\alpha I_m(\alpha)}\left(2\frac{K_m^{'}(\alpha)}{K_m(\beta)} + \frac{\beta I_m^{'}(\beta)}{\alpha I_m(\alpha)}\right) - \frac{3 I_m^{'}(\alpha)}{\alpha I_m(\alpha)}$$

$$V_3 = \left(\frac{K_m^{'}(\alpha)}{K_m(\beta)} + 2\frac{\beta I_m^{'}(\beta)}{\alpha I_m(\alpha)}\right)\left(I_m(\beta) K_m^{'}(\alpha) - I_m^{'}(\alpha) K_m(\beta)\right) + \frac{3 I_m^{'}(\alpha)}{\alpha I_m(\alpha)}$$

$$V_4 = \beta I_m^{'}(\beta) K_m^{'}(\alpha)\left(I_m(\beta) K_m^{'}(\alpha) - I_m^{'}(\alpha) K_m(\beta)\right) +$$
$$+ \beta K_m(\beta) I_m^{'}(\alpha)\left(K_m^{'}(\beta) I_m^{'}(\alpha) - K_m^{'}(\alpha) I_m^{'}(\beta)\right) + K_m^{'}(\alpha) I_m^{'}(\alpha)$$

Введем новые переменные поля a_{mk} следующим образом:

$S_{mk} = \sqrt{\omega_{mk} / R_m(\alpha,\beta,\lambda)}\ a_{mk}$. Тогда через них энергия электрического поля запишется в виде $W = \sum_{mk} \omega_{mk} c_{mk}^* c_{mk}$.

Выполнив стандартную процедуру канонического квантования, получим следующее выражение для оператора поля:

$$\hat{\Phi}(r,\varphi,z,t) = \sum_{mk} \hat{c}_{mk} G_{mk}(r,a,b) \exp(ikz + im\varphi) + \hat{c}_{mk}^{+} G_{mk}^{*}(r,a,b) \exp(-ikz - im\varphi),$$

где

$$G_{mk}(r,a,b) = \sqrt{\frac{\omega_{mk}}{R_m(\alpha,\beta,\lambda)}}\ \tilde{\Phi}_{mk}(r)$$

$\hat{c}_{mk}^{+}, \hat{c}_{mk}$ — операторы рождения и уничтожения квазичастиц.

В представлении взаимодействия гамильтониан поля поверхностных плазмонов с учетом их взаимодействия с внешней частицей записывается в виде

$$\hat{H}_0 = \sum_{mk} \omega_{mk} \hat{c}_{mk}^{+} \hat{c}_{mk} + \int d^3\mathbf{r}\, \hat{\rho}(\mathbf{r},t)\, \hat{\Phi}(\mathbf{r},t).$$

Пусть движение внешнего точечного заряда Ze задано по некоторой траектории, определяемой в цилиндрических координатах функциями: $r = \tilde{r}(t)$; $\varphi = \tilde{\varphi}(t)$; $z = \tilde{z}(t)$.

Тогда плотность заряда для движущейся частицы будет определяться соотношением:

$$\rho = \frac{Ze}{r}\delta(r - \tilde{r}(t))\delta(\varphi - \tilde{\varphi}(t))\delta(z - \tilde{z}(t)),$$

С учетом этого, гамильтониан плазмонов может быть приведен к виду

$$\hat{H} = \sum_{mk} \omega_{mk} \hat{c}_{mk}^{+} \hat{c}_{mk} + h_{mk}(t) \hat{c}_{mk} + h_{mk}^{*}(t) \hat{c}_{mk}^{+}, \qquad (8)$$

где $h_{mk}(t) = Ze G_{mk}(\tilde{r}(t), a, b) \exp(ik\tilde{z}(t) + im\tilde{\varphi}(t))$.

Динамика состояния поля элементарных возбуждений определяется уравнением движения для оператора $\hat{c}_{mk}$: $d\hat{c}_{mk}(t)/dt = i\left[\hat{H}, \hat{c}_{mk}(t)\right]$. С учетом коммутационного соотношения $\left[\hat{c}_{mk}^{+}\hat{c}_{mk}, \hat{c}_{mk}\right] = -\hat{c}_{mk}$ получим $d\hat{c}_{mk}(t)/dt = -i\omega_{mk}\hat{c}_{mk}(t) - ih_{mk}^{*}(t)$. Тогда, для средних значений поля будем иметь:

$$\left\langle \hat{c}_{mk}(t) \right\rangle = c_{mk}(t) = -i \exp(-i\omega_{mk} t) \int_{-\infty}^{t} \exp(i\omega_{mk}\tau)\, h_{mk}^{*}(\tau)\, d\tau. \qquad (9)$$

Отсюда, среднее поле поверхностных плазмонов определяется формулой

$$\Phi(r,\varphi,z,t)=\sum_{mk}c_{mk}(t)G_{mk}(r,a,b)\exp(ikz+im\varphi)+\ c^{*}_{mk}(t)G^{*}_{mk}(r,a,b)\exp(-ikz-im\varphi)$$

В частности, при движении заряда Ze параллельно оси цилиндра с некоторой скоростью v имеем: $\tilde{r}(t)=r_0$; $\varphi=\varphi_0$; $z=vt$. Тогда, из формулы (9) получим

$$c_{mk}(t)=ZeG^{*}_{mk}(r_0,a,b)\frac{\exp(-ikvt-im\varphi)}{kv-\omega_{mk}+i0}.$$

Отсюда средний поляризационный потенциал, создаваемый зарядом при движении параллельно оси цилиндра, будет определяться выражением

$$\Phi(r,\varphi,z,t)=Ze\sum_{mk}\frac{G^{*}_{mk}(r_0,a,b)G_{mk}(r,a,b)}{kv-\omega_{mk}+i0}\exp(ik(z-vt)+im(\varphi-\varphi_0))+\ к.с. \qquad (10)$$

Согласно теории когерентных состояний (см., например, [7]), квантовая система с гамильтонианом (8) допускает точное решение. Состояние поля поверхностных плазмонов в произвольный момент времени t может быть представлено в виде

$$\left|\Psi(t)\right\rangle=\prod_{mk}\exp\left\{-i\gamma_{mk}(t)-\frac{1}{2}\left|c_{mk}(t)\right|^2+c_{mk}(t)\ \hat{c}^{+}_{mk}\right\}\left|vac\right\rangle,\quad \text{где}$$

$$\gamma_{mk}(t)=\int_{-\infty}^{t}\mathrm{Im}\left[\dot{c}_{mk}(\tau)c_{mk}(\tau)\right]d\tau\,.$$

Здесь мы предполагаем, что при $t=-\infty$ система поверхностных плазмонов находилась в основном состоянии: $\left|\Psi(-\infty)\right\rangle=\left|vac\right\rangle$. Вектор состояния (11) можно представить в виде разложения по состояниям с определенным числом плазмонов $\left|n_{mk}\right\rangle$.

$$\left|\Psi(t)\right\rangle=\prod_{mk}\exp\left\{-i\gamma_{mk}(t)-\frac{1}{2}\left|\,c_{mk}(t)\,\right|^2\right\}\sum_{n_{lm}}\frac{\left(c_{mk}(t)\right)^{n_{mk}}}{\sqrt{\left(n_{mk}\right)!}}\left|n_{mk}\right\rangle$$

Отсюда вероятность испускания n_{mk} плазмонов в состоянии с квантовыми числами m и k определяется выражением:

$$P_{n_{mk}}(t)=\left|\left\langle n_{mk}\middle|\Psi(t)\right\rangle\right|^2=\frac{\left(\mu_{mk}\right)^{n_{mk}}}{\left(n_{mk}\right)!}\exp\left(-\mu_{mk}\right),$$

где $\mu_{mk}=\left|c_{mk}(t)\right|^2$ — среднее число плазмонов типа m,k. Средняя энергия поля поверхностных плазмонов в момент времени t дается формулой

$$\Delta E=\sum_{mk}\omega_{mk}\left|c_{mk}(t)\right|^2\quad . \qquad (5)$$

Если движение заряда начинается при $t=0$, то для $c_{mk}(t)$ будем иметь:

$$c_{mk}(t)=ZeG^{*}_{mk}(r_0,a,b)\frac{\exp(-i\omega_{mk}t-im\varphi_0)}{kv-\omega_{mk}}\left(\exp\left[(i(\omega_{mk}-kv)t\right]-1\right).$$

Следовательно, потери энергии на единице длины будут равны

$$\frac{dE}{dz}=\lim_{t\to\infty}\frac{1}{vt}\sum_{mk}\omega_{mk}\left|c_{mk}(t)\right|^2=\frac{(Ze)^2}{v}\sum_{mk}G_{mk}(r_0,a,b)G^*_{mk}(r_0,a,b)\lim_{t\to\infty}\frac{4\sin^2\frac{(\omega_{mk}-kv)}{2}t}{t(\omega_{mk}-kv)^2}=$$

$$=\pi\frac{(Ze)^2}{v}\sum_{mk}\omega_{mk}G_{mk}(r_0,a,b)G^*_{mk}(r_0,a,b)\delta(\omega_{mk}-kv).$$

Результаты вычисления поляризационного поля протона на оси цилиндра по формуле (10) приведены на рис. 3. Из них видно, что с увеличением скорости за частицей начинает формироваться типичный кильватерный потенциал. На рис. 4 показан поляризационный потенциал протона в точке его нахождения в зависимости от расстояния от оси цилиндра. В центральной части полости цилиндрического слоя потенциал слабо зависит от расстояния до оси, в то время как около стенок он резко возрастает. Потери энергии на возбуждение поляризационных полей можно непосредственно найти также из (10) с помощью формулы: $dE/dz=-Ze\partial\Phi/\partial z\big|_{z=0}$, определяющей тормозящую силу со стороны поляризационного потенциала в точке нахождения заряда. Результаты расчетов приведены на рис. 5. Из них следует, что эти потери незначительны вблизи стенок нанотрубки по сравнению с потерями энергии протона в результате неупругого рассеяния на электронах. Однако они существенны и могут быть определяющими, когда траектория частицы проходит в центральной части нанотрубки.

Литература

1. Borka D, Petrović S., Nešković N. et .all // Phys. Rev. 2006. A.73. P. 062902.
2. Mowbray D.J.,Mičkovič Z.L.,Goodman F.O.,Wang Yiu-Nian // Phys. Rev. 2004. B.70. P. 195418.
3. Tu Y.H., Kwei C.M., Li Y.C., Tung C.J. // Phys. Rev. 2006. B.74. P. 045403.
4. Segui S., Gervasoni J.L., Arista N.R. // Rad. Phys. and Chem. 2007. V. 76. P. 582
5. Mowbray D. J., Segui S., Gervasoni J. et .all // Phys. Rev. 2010. B 82, P. 035405.
6. Herrera M.Z., Gervasoni J.L. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 2009. B. 267. P. 415.
7. Переломов А.М. // УФН. 1977. Т.123. С.23.

НЕЛОКАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ НАПРЯЖЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ, ОПИСЫВАЮЩЕЕ ПРОДОЛЬНУЮ СТРУКТУРУ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА, ПРИМЕНЯЕМОГО В НАНОТЕХНОЛОГИЯХ

А.И. Сайфутдинов, Б.А. Тимеркаев,
ГОУ ВПО «Казанский государственный технический университет им. А.Н.Туполева»

Аннотация. Предложено нелокальное уравнение для электрического поля, основанное на дрейфовой модели тлеющего разряда. Учтена нелокальная зависимость коэффициента ионизации от напряженности электрического поля. Приводится численное решение, в результате которого выявляются области отрицательного свечения и Фарадеева темного пространства.

Annotation. Proposed nonlocal equation for electric field based on the drift model of a glow disharge. Taken into account the nonlocal dependence of the ionization coefficient of the electric field. Presented numerical solution, which resulted in the independent areas of the negative glow and Faradey dark space.

Ключевые слова: нанотехнологии, тлеющий разряд, прикатодная область, отрицательное свечение, фарадеево темное пространство, коэффициент ионизации, нелокальность ионизационных процессов.

В настоящее время тлеющий разряд используется в плазмохимии, в обработке и модификации поверхности материалов на глубины в несколько нанометров, при нанесении покрытий и др. [1]. Кроме того, тлеющий разряд является инструментом для синтеза фуллеренов и углеродных нанотрубок. Причем, в работе [2], в результате проведенных экспериментов по получению фуллеренов путем прямого испарения графита и при осуществлении разряда в парах графита было установлено, что в плазме разряда синтез фуллеренов идет более эффективно, чем в не ионизованном углеродном паре. Был сделан вывод, что при рассмотрении образования фуллеренов в плазме необходимо учитывать наличие заряженных частиц.

В связи с вышесказанным, понимание механизмов воздействия плазмы на материалы и влияния параметров плазмы на синтез фуллеренов требует исследование свойств плазмы как таковой, т.е. определение ее параметров – напряженности электрического поля, концентраций заряженных частиц и др.

Основным шагом к этому является построение теоретических моделей, наиболее точно описывающих параметры плазмы в тлеющем разряде (в частности, в приэлектродных областях).

Классическая модель тлеющего разряда была построена на основе работ Таунсенда и Ленгмюра ещё в начале XX века Энгелем и Штеенбеком [3]. Эта модель, как и другие имеющиеся аналитические и численные модели, основаны на локальной зависимости коэффициента ионизации от напряженности электрического поля $E(x)$. При таком предположении не выявляются области отрицательного свечения и Фарадеева темного пространства. Попытки наиболее адекватно описать прикатодные области тлеющего разряда были предприняты в работах [4-8], однако стоит отметить, что в большинстве этих работ ионизационный член аппроксимируется с математической точки зрения и не обосновывается физически.

В данной работе сообщается о результатах численного исследования распределения параметров плазмы в тлеющем разряде на основе учета «предыстории» набора энергии электронами в коэффициенте Таунсенда.

В литературе ионизационные процессы Q определяются с помощью коэффициента Таунсенда α, который в простейшем случае табулируется как функция от параметра $E(x)$. Однако в прикатодной области поле сильно неоднородно, причем степень неоднородности может быть такой, что изменение поля на длине свободного пробега заряженной частицы сравнимо с величиной поля. В таком случае отсутствует установившееся дрейфовое движение зарядов. Поэтому коэффициент ионизации в точке с координатой x должен определяться истинным значением энергии электрона в данной точке. Если в однородном поле в дрейфовом приближении энергия электрона определяется значением $E(x)$, то в случае неоднородного поля необходимо учитывать набор энергии электроном на длине пробега между двумя ионизующими столкновениями. Поэтому, чтобы определить ионизацию в точке x необходимо учесть тот факт, что электрон, движущийся в прикатодной области тлеющего разряда, на длине пробега λ_i приобретает энергию, которая отлична от энергии, соответствующей локальному полю в этой точке.

Исходя из вышесказанного, учтем «предысторию» набора энергии заряженной частицей следующим образом: коэффициент Таунсенда α, определяющий ионизацию в точке x, запишем как функцию не от локального значения напряженности поля $E(x)$, а от «среднего» поля $\langle E \rangle$ на длине пробега электрона между двумя ионизующими столкновениями с нейтральными частицами газа. В первом приближении, считая $E(x)$ линейной функцией от координаты x, можно принять $\langle E \rangle = E - \frac{dE}{dx}\frac{\lambda_i}{2}$. При таком определении ионизационная способность электрона в точке с координатой x будет определяться значением электрического поля E в точке с координатой $x - \frac{\lambda_i}{2}$, т.е. будет учитываться набор энергии электроном на длине пробега перед столкновением с атомом или молекулой.

Таким образом, ионизационный коэффициент Таунсенда запишется в виде:

$$\alpha_{ion}^{*} = \alpha\left(\langle E \rangle\right) = Ap\exp\left(-\frac{Bp}{\left|E - \frac{dE}{dx}\lambda_i\right|}\right) \tag{1}$$

Рассмотрим два приближения для длины пробега электрона между ионизационными столкновениями. В первом случае бралась средняя длина свободного пробега:

$$\lambda_i = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma N}, \tag{2}$$

где $N = p/kT$ − концентрация нейтральных частиц при температуре $T = 300\,\mathrm{K}$. Во втором случае предполагалось, что до набора электроном энергии, достаточной для ионизации молекулы газа, столкновения носят упругий характер. Поэтому длина пробега электрона должна определяться расстоянием, на котором он набирает энергию, равную потенциалу ионизации нейтральных частиц газа φ_i,

то есть $\varphi_i = \varphi(1) - \varphi(2) = E \cdot \lambda_i$, где $\varphi(1) - \varphi(2)$ − разность потенциалов в точках 1 и 2, находящихся друг от друга на расстоянии λ_i. Поэтому

$$\lambda_i = \lambda(E) = \frac{\varphi_i}{E}, \tag{3}$$

Система уравнений, описывающая дрейфовую модель тлеющего разряда с учетом нелокальной ионизации в одномерном приближении, состоит из уравнений непрерывности для электронного и ионного токов, а так же уравнения Пуассона для электрического поля:

$$\frac{dj_e}{dx} = \alpha^*_{ion} q_e n_e \mu_e E - q_e \beta_{rec} n_e n_p, \tag{4}$$

$$-\frac{dj_p}{dx} = \alpha^*_{ion} q_e n_e \mu_e E - q_e \beta_{rec} n_e n_p, \tag{5}$$

$$\frac{dE}{dx} = \frac{q_e}{\varepsilon_0}\left(n_e - n_p\right). \tag{6}$$

Здесь приняты следующие обозначения: n_e, n_p и μ_e - концентрации и подвижности электронов и положительно заряженных ионов, соответственно; q_e - заряд электрона; ε_0 - электрическая постоянная; β_{rec} - коэффициент электронно-ионной рекомбинации. Электронный j_e и ионный j_p токи определяются, соответственно:

$$j_e = q_e n_e v_v = q_e n_e \mu_e E, \; j_p = q_e n_p v_p = q_e n_p \mu_p E. \tag{7}$$

Граничные условия на катоде и аноде определяются:

$$j_e\big|_0 = \frac{\gamma j}{(\gamma + 1)}, \tag{8}$$

$$j_e\big|_L = j, \tag{9}$$

где γ - коэффициент вторичной электронной эмиссии с катода.

Учитывая, что полная плотность тока сохраняется, то есть $j_e + j_p = const$, можем исключить из системы уравнение для концентрации ионов, а затем, учитывая (4), исключим из уравнения Пуассона n_e. В итоге получим однородное дифференциальное уравнение второго порядка, которое удобнее рассматривать относительно E^2:

$$\frac{d^2E^2}{dx^2} - \left(\frac{\beta_{rec}\varepsilon_0}{q_e(\mu_e + \mu_p)}\right)\frac{1}{2E^2}\left(\frac{dE^2}{dx}\right)^2 - \left(\frac{\beta_{rec} j(\mu_p - \mu_e)}{q_e \mu_e \mu_p (\mu_e + \mu_p)E^2} + \alpha^*_{ion}\right)\left(\frac{dE^2}{dx}\right) - \\ - \frac{2\alpha^*_{ion} j}{\varepsilon_0 \mu_p} + \frac{2\beta_{rec} j}{q_e \varepsilon_0 \mu_e \mu_p (\mu_e + \mu_p)E^2} = 0 \tag{10}$$

Граничные условия на катоде и аноде преобразуются, соответственно, к виду:

$$\left.\frac{dE^2}{dx}\right|_0 = \frac{2j \cdot \left(\gamma\mu_p - \mu_e\right)}{\varepsilon_0 \mu_e \mu_p (\gamma + 1)} \tag{11}$$

$$\left.\frac{dE^2}{dx}\right|_L = \frac{2j}{\varepsilon_0 \mu_e} \qquad (12)$$

Таким образом, вместо задачи (1)-(9) имеем задачу (10)-(12). В такой постановке плотность полного тока получается величиной заданной, а разность потенциалов между электродами определяется после решения задачи.

Для решения этого нелинейного дифференциального уравнения применяется метод квазилинеаризации Ньютона-Канторовича.

Суть состоит в следующем. Наше нелинейное уравнение (16) имеет вид:

$$U'' = F(U', U) \qquad (14)$$

Соответствующее линеаризованное уравнение, полученное разложением правой части (17) в ряд Тейлора в окрестности точки (U'_n, U_n), где под индексом n подразумевается номер приближения, запишется:

$$U''_{n+1} - \left(\frac{\partial F}{\partial U'}\right)_n U'_{n+1} - \left(\frac{\partial F}{\partial U}\right)_n U_{n+1} = -\left(\frac{\partial F}{\partial U'}\right)_n U'_n - \left(\frac{\partial F}{\partial U}\right)_n U_n + F(U'_n, U_n) \qquad (15)$$

Полученное дифференциальное уравнение является линейным уравнением второго порядка относительно U_{n+1}.

В результате мы решаем последовательность краевых задач. На каждой итерации уравнение (18) аппроксимируется конечно-разностной схемой с центральными разностями, а производные присутствующие в граничных условиях аппроксимируются односторонними разностями.

Полученная после конечно-разностной аппроксимации система линейных алгебраических уравнений с трехдиагональной матрицей решается методом прогонки.

Для примера расчета предполагалось, что тлеющий разряд поддерживается в молекулярном азоте между параллельными пластинами при давлении p =5 Торр. Значения электрофизических параметров брались из [4].

Результаты численного эксперимента отображены в виде графиков, представленных на рис. 1 и 2.

Из графиков, приведенных на рисунках видно, что при учете «предыстории» заряженной частицы в коэффициенте ионизации и учете электрон-ионной рекомбинации в прикатодной области тлеющего разряда выделяются области:

1) Отрицательного свечения, в котором происходит интенсивное размножение заряженных частиц и их концентрация достигает максимума, благодаря электронам, которые приходят из катодного слоя с энергией достаточной для ионизации нейтральных молекул. Напряженность электрического поля в этой области достигает минимума и поэтому приток энергии к электронам приближается к нулю.

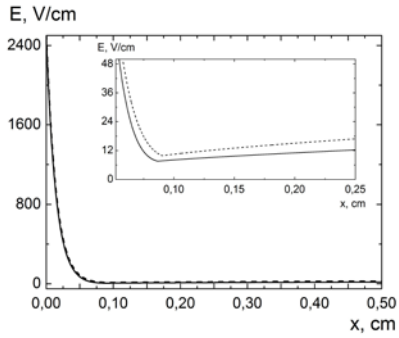


Рис.1. Пространственное распределение напряженности электрического поля (сплошная линия для соотношения (2), штриховая – для (3)).

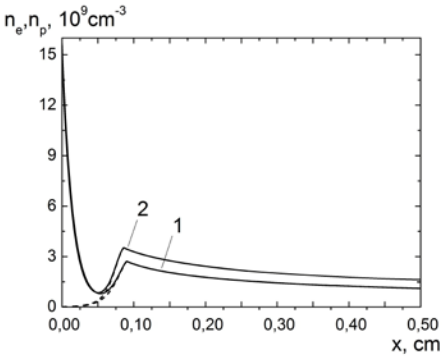


Рис.2. Пространственное распределение электронов (штриховая линия) и ионов (сплошная линия) для двух зависимостей пробега электрона между ионизационными столкновениями (1 – соотношение (2), 2 – соотношение (3)).

2) Фарадеева темного пространства, в котором концентрация электронов и ионов начинает уменьшаться, благодаря тому, что средняя энергия электронов очень мала и существенную роль начинает играть электронно-ионная рекомбинация.

Напряженность электрического поля, достигнув минимума, начинает слабо возрастать в сторону анода.

При сравнении двух соотношений для длины ионизационного пробега, видно, что они качественно достаточно хорошо описывают образование области отрицательного свечения. Однако при учете соотношения (9) для длины пробега электрона между ионизационными столкновениями по сравнению с (8) наблюдается более резкий рост концентрации электронов, что более точно соответствует экспериментальным данным, в которых говорится, что между катодным слоем и областью отрицательного свечения наблюдается четкая граница. При этом образуется большее значение максимума электронов и меньшее значение минимума напряженности электрического поля в области отрицательного свечения.

Таким образом, учет нелокальной зависимости коэффициента ионизации за счет электронных ударов позволяет точно описать наблюдаемые экспериментальные распределения концентраций электронов, ионов и напряженности электрического поля в прикатодной области тлеющего разряда.

Данная модель позволит в дальнейшем понять механизмы воздействия плазмы на материалы и влияние параметров плазмы на синтез фуллеренов.

Литература

1. V.V. Rybkin, V.A. Titov, T.G. Shikova, T.A. Ageeva, O.A. Golubchikov, H.S. Choi Study on the application possibilities of an atmospheric pressure glow discharge with liquid electrolyte cathode for the modification of polymer materials// Surface and Coatings Technology.-2005 Vol.199, No 2-3, PP. 231- 236

2. Д. В.Афанасьев, Г.А.Дюжев, В.И.Каратаев. Влияние заряженных частиц на процесс образования фуллеренов// Письма в ЖТФ.-1999 Том 25, вып.5, 35-40

3. A. von Engel, Steenbeck M. Electrische Gasentladungen. Ihre Physik und technik // Springer, Berlin, 1934, vol. II

4. Райзер Ю.П. Физика газового разряда // М. Наука, 1992. 536 с.

5. Грановский В.Л. Электрический ток в газе // М., Наука, 1971, 543 с.

6. Кудрявцев А.А., Морин А.В., Цендин Л.Д. Роль нелокальной ионизации в формировании коротких тлеющих разрядов // ЖТФ, 2008, Том 78, №8 с.7182.

7. Даутов Г.Ю., Тимеркаев Б.А. Генераторы неравновесной газоразрядной плазмы // Казань, Фэн, 1996, 198 с.

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

Е.И. Коптяева[1], Р.Х. Мударисова[2],
[1]ГУ «Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений АН РБ», г. Уфа,
[2]Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук, г. Уфа, Республика Башкортостан

Аннотация. Проведен механохимический синтез комплексов полисахарида хитозана с гербицидом хлорсульфуроном, исследованы спектральные характеристики соединений. Показано повышение биологической активности, растворимости, изучены некоторые свойства продуктов реакции.

Annotation. Mecanochemical synthesis of complexes of polysaccharide chitosan with herbicide chlorsulfuron was conducted, spectral characteristics of compounds were investigated. Increase of biological activity, solubility was shown, some properties of the products of reaction were studied.

Ключевые слова: механохимия, хитозан, гербициды, комплексные соединения.

Одной из важнейших проблем современного сельскохозяйственного производства является защита растений от сорняков. До сих пор для защиты растений в основном применяются химические методы, среди которых преобладает обработка гербицидами. Гербициды обладают высокой эффективностью, но вместе с тем имеют ряд недостатков, таких как вредное воздействие на окружающую среду, способность аккумулироваться в тканях растений, низкая растворимость в воде [1,2]. Для уменьшения негативного влияния применяется модификация гербицидов природными полимерами. Новые соединения могут обладать низкой токсичностью, повышенной биодоступностью, что приводит к снижению дозы препарата. Кроме того распределение гербицида в матрице полимера позволяет повысить скорость растворения за счет стабилизации дисперсного состояния, удерживанию вещества в аморфном виде. Среди биогенных полимеров, которые могут быть использованы для этой цели, значительный интерес представляет хитозан (ХТЗ), обладающий разнообразной биологической активностью, нетоксичностью, способностью к биодеградации [3]. Для исследования был выбран гербицид избирательного действия хлорсульфурон (ХСТ), широко применяемый для послевсходовой обработки посевов пшеницы, ржи, ячменя, овса, льна.

В данной работе используется твердофазный механохимический метод синтеза комплексов с ХСТ. Обработка смеси реагирующих веществ ударно-истирающими воздействиями осуществляется в специальных мельницах – механохимических активаторах. Такой способ является перспективным, поскольку позволяет получать целевые продукты без участия растворителей, в одну технологическую стадию.

Целью работы является изучение взаимодействия природного полисахарида ХТЗ с ХСТ в процессе механохимической обработки, определение растворимости и скорости растворения продуктов реакции. Механохимическая активация проводилась в планетарной мельнице МАС-1-2-0.1 в течение 10 минут, соотношение полисахарид : ХСТ = 20:1.

Спектральными методами установлено образование комплексного соединения. УФ-спектр ХСТ при его концентрации в смеси метанола и воды (3:7) $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л характеризуется наличием одного максимума поглощения при 235 нм. В электронном спектре не обработанной смеси ХТЗ+ХСТ не происходит значительных изменений. В спектрах растворов активированных смесей наблюдается значительное увеличение интенсивности полосы поглощения, что может говорить о происходящем взаимодействии между биополимером и гербицидом и образовании комплексного соединения.

В ИК-спектре активированного ХТЗ происходит сдвиг полосы поглощения 1078 $см^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям C-N связей, на 4 $см^{-1}$ в длинноволновую область. Совместная механохимическая обработка ХТЗ с ХСТ приводит к еще более значительным изменениям. В диапазоне частот валентных колебаний гидроксильных групп (3000 – 3600 $см^{-1}$) наблюдается сдвиг максимума полосы поглощения в коротковолновую область на 4 $см^{-1}$ до 3408 $см^{-1}$ и изменяется ее контур, что может свидетельствовать о нарушении межмолекулярных водородных связей гидроксильных групп в молекуле ХТЗ. Появляются полосы поглощения, характерные для валентных колебаний карбонильной группы (1716 $см^{-1}$), бензольного кольца (1595 $см^{-1}$) и карбаматной группы (1458 $см^{-1}$) молекулы ХСТ. Кроме того, изменяется контур полосы поглощения, соответствующей деформационным колебаниям амино-группы ХТЗ. Наибольшие изменения наблюдаются в области 900-1200 $см^{-1}$ (валентные колебания C-O, C-N и C-C связей) - меняется контур полосы поглощения, сигнал эфирной группы смещается на 4 $см^{-1}$ в сторону больших частот. Таким образом, полученные спектральные данные могут свидетельствовать об образовании межмолекулярных комплексов биополимер - ХСТ в процессе механохимической обработки смеси индивидуальных веществ посредством образования водородных связей между гидроксильными, гликозидными и аминогруппами полисахарида и гербицида.

Таблица 1.

Некоторые свойства ХСТ после механохимической обработки

Образец	Растворимость, мг/мл	dC/d ,мкг/мл*мин	Угол вращения
ХСТ исх	0,09	0,34	+9
ХСТ акт		0,55	+8
ХТЗ исх			-5
ХТЗ акт			-16
ХТЗ+ХСТ	0,42	2,76	+4

Растворимость ХСТ определяли методом ВЭЖХ (табл.1). В комплексе, полученном механохимической активацией, растворимость гербицида значительно повышается, что показывает высокую эффективность хитозана в качестве комплексообразователя. На растворимость образцов влияют конформационные и конфигурационные изменения в полисахариде. Об этом могут свидетельствовать изменения углов вращения активированных образцов (табл.1).

Была определена скорость растворения исходного, активированного ХСТ и его комплекса с ХТЗ. Из таблицы 1 видно, что механическая обработка ХСТ в присутствии полисахарида приводит к значительному повышению скорости растворения, чем диспергирование чистого ХСТ. Основная причина повышения скорости растворения гербицида может быть связана не только с уменьшением размеров частиц образцов при их механической обработке и нарушением кристалли-

ческой структуры ХСТ, но и с образованием молекулярных комплексов между гербицидом и полимером.

Таким образом, показана возможность твердофазного механохимического синтеза комплекса малорастворимого гербицида ХСТ с природным полисахаридом ХТЗ, обладающего повышенной растворимостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП Госконтракт №02.740.11.0648.

Литература

1. Макеева-Гурьянова Л.Т., Спиридонов Ю.А., Шестаков В.Г. // Агрохимия. 1987. №2. С.115
2. Кузнецов В.М. Химико-технологические основы разработки и совершенствования гербицидных препаративных форм. Москва. Химия. 2006
3. Chitin and Chitosan: Sources, Chemistry, Biochemistry, Phisical Properties and Application *Ed. T. Anthonsen*. London. N.-Y. Elsevier Applied Science. 1990. 830 p.

МОДЕЛЬ ОЛИГОМЕРНОГО МОДИФИКАТОРА ДЛЯ КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТЫХ ТЕЛ

С.С. Глазков, Е.В. Снычева, Ю.С. Альбинская, О.Б. Рудаков,
Воронежский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Воронеж

Аннотация. Предложена структура и функциональность реакционноспособного олигомера, которая оценивалась с позиций теорий адгезии, когезии, диффузии. Размеры и молекулярно-массовые показатели молекулы модификатора рассчитаны с использованием закономерностей адсорбции макромолекул на пористых носителях и анализа капиллярно-пористой системы древесины.

The summary. The structure and functionality reactive oligomer which was estimated from positions of theories of adhesion, cohesion and diffusion is offered. The sizes and molecul-mass parameters of a molecule of the modifier are calculated with use of laws of adsorption of macromolecules on porous carriers and the analysis of capillary-porous system of wood.

Ключевые слова: моделирование, олигомер, синтез, пора

Придание древесным материалам стабильных размеров в условиях эксплуатации с переменной влажностью является несомненно актуальной задачей [1].

Поэтому расширение ассортимента модификаторов древесины, синтез новых на основе отходов нефтехимии и изучение их свойств отвечает возникшим приоритетам в данной области [2,3].

В настоящей работе стояла задача создания модели полимерного модификатора термопластичного характера с использованием мономерных соединений кубовых остатков производства синтетического каучука.

При взаимодействии твердого тела с жидким пропитывающим раствором адгезия будет определяться, как и в случае контакта твердых тел, следующими зависимостями

$$\Delta G_{ij}^{a} = f(R_0, m, S_{ист}, h, D), Дж \quad (1)$$

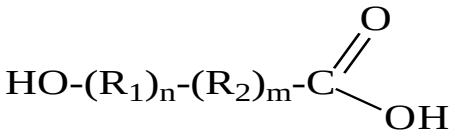
$$F_{ij}^{a} = f(N_0, m, S_{ист}, h, D), H \quad (2)$$

где N_0 и R_0 – сила (Н) и энергия (Дж) взаимодействия, отнесенная к одной точке контакта при тесном максимальном сближении; m – число точек контакта, приходящееся на единицу истинной поверхности контакта тел (на 1м^2); $S_{ист}$ – истинная площадь контакта (м^2), которая может значительно отличаться от удельной площади контакта, принимаемой за единицу измерения при определении сил или энергии адгезии или аутогезии; h – расстояние между точками контакта (м), так как силы N_0 или энергия R_0 являются функцией расстояния между контактами; D – диэлектрическая проницаемость среды, так как сила N_0 является также функцией D.

Зависимость (1) позволяет сделать следующие предположения. Одинарные связи в основной цепи, при минимальных толщине макромолекулы и количестве боковых ответвлений, обеспечат легкую сегментальную подвижность макромолекулы и повысят тем самым вероятность достижения минимальных расстояний

контакта h, увеличение числа контактов m и удельной площади контакта $S_{уд}$. Присутствие полярных групп будет способствовать росту силы взаимодействия N_0. Линейный характер макромолекулы низкомолекулярного модификатора позволяет получать более плотную упаковку макромолекул в пленке и поровом пространстве КМ, что положительно влияет на физико-механические показатели пленкообразующего и КМ в целом.

Предложенную структуру олигомерного модификатора можно выразить в следующем общем виде:



где R_1 и R_2 - структурные звенья мономеров различной природы.

При моделировании структуры, состава и функциональности макромолекулы олигомерного модификатора исходили из основных поперечных размеров проводящей системы различных природных типов КМ на макро - и микроуровне (таблица 1).

Таблица 1 – Средние внутренние диаметры основных проводящих элементов различных природных КМ, Å

КМ	Капилляры I рода			Капилляры II рода		
	трахеиды	сосуды	волокна либриформа	микропоры в матриксе	межфибриллярные промежутки	отверстия в межклеточных порах
КМС	$2{,}4\cdot10^5$	-	-	50 - 400	50 - 100	200
КМБ	-	$7\cdot10^5$	$1{,}6\cdot10^5$	$2{,}8\cdot10^5$	0,32	-
КМД	-	$3\cdot10^6$ - $3{,}5\cdot10^7$	$5{,}0\cdot10^4$	$6\cdot10^5$	-	-

Известно, что основную роль в изменение линейных размеров природного композита несет клеточная стенка. Поэтому введение модификатора на уровень клеточной стенки способно обеспечить высокую формостабильность природных КМ и наполнителя на ее основе.

При расчете размеров макромолекул олигомерного модификатора, необходимых для достижения указанного клеточного уровня модифицированного лигноцеллюлозного композита, исходили из следующих положений.

В качестве длины мономерного звена принята $a_{зв}$ = 3,08Å,образующаяся при полимеризации 4-винилциклогексена-1(ВЦГ), содержащегося в кубовых остатках. Преобразуем формулу $R_F \approx a_{зв}\, N^{3/5}$ для расчета степени полимеризации N, обозначив в качестве размера полимерного клубка половину поперечного размера соответствующей поры, т. е. $R_F \approx Д_a/2$. Тогда

$$N = \left(\frac{Д_a}{2\cdot a_{зв}}\right)^{5/3}. \qquad (3)$$

где $Д_a$ – размер соответствующей поры, Å

Примем в качестве упрощенной модели вытянутую в цепь макромолекулу соолигомера, длина которой определится выражением

$$L_{мол} = a_{зв} N . \quad (4)$$

Проведены аналогичные расчетные операции для капиллярной системы между клетками и клеточной стенки. Ограничимся в расчетах поперечными размерами клеточного уровня КМС (таблица 2).

Таблица 2 – Молекулярные и термодинамические характеристики макромолекул модификатора в зависимости от поперечных размеров микропор КМС

Микропоры в матриксе, нм			Межфибриллярные промежутки, нм			Отверстия в межклеточной мембране, нм		
N	$L_{мол.}$, нм	ΔG_a, кДж/мол	N	$L_{мол.}$, нм	ΔG_a, кДж/мол	N	$L_{мол.}$, нм	ΔG_a, кДж/мол
37 - 817	117 - $2{,}5\cdot 10^3$	2,4 – 2,7	32 - 102	99 - 315	2,5 – 2,6	323	994	2,5

Анализ данных, представленных в таблице 2, позволяет утверждать, что самой низкой проницаемостью клеточной структуры обладают межфибриллярные промежутки, которые определяют необходимую степень полимеризации N = (n + m), находящуюся в интервале от 32 до 102 структурных единиц.

В результате теоретического анализа и проведенных расчетов были сформулированы требования к модели олигомерного модификатора:

– линейность макромолекулы и отсутствие разветвленности;

– насыщенность основной цепи или отсутствие кратных связей в основной цепи;

– оптимальная молекулярная масса $\overline{M}_n$, лежащая в пределах 1000…15000;

– наличие функциональных кислородсодержащих групп, в лучшем случае концевых гидроксильных и карбоксильных групп.

Для реализации модели олигомерного модификатора с заданным (постоянным) составом макромолекулы необходимо определить условия ведения процесса, основным из которых является необходимость поддерживать постоянство концентрации сомономеров. Последнее можно выразить в следующем виде

$$\frac{c_{M_1}}{c_{M_2}} = const = x, \quad (5)$$

где c_{M_1} и c_{M_2} - концентрации исходных мономеров в растворе, моль/л; x - заданное соотношение мономеров при бинарной сополимеризации.

Тогда отношение концентраций сомономеров c_{M_1n} и c_{M_1n} в продуктах сополимеризации можно определить следующим образом:

$$\frac{c_{M_1n}}{c_{M_2n}} = x\frac{r_1x+1}{r_2+x}. \quad (6)$$

Уравнения (7) и (8) следуют из теории сополимеризации, где активность каждого сомономера определяется величиной константы сополимеризации r_1,r_2. Рассматривая баланс сомономеров при сополимеризации, вытекающий из закона действующих масс для убыли сомономеров и их соотношений в процессе синтеза

x, используя (7) и (8) и проведя соответствующие преобразования, получим выражение

$$\Delta c_{M_1} = x c^o_{M_2}\left[\left(\frac{r_1 x + 1}{r_2 + x} - 1\right)\left(1 - e^{-k_{эф} t}\right)\right], \qquad (7)$$

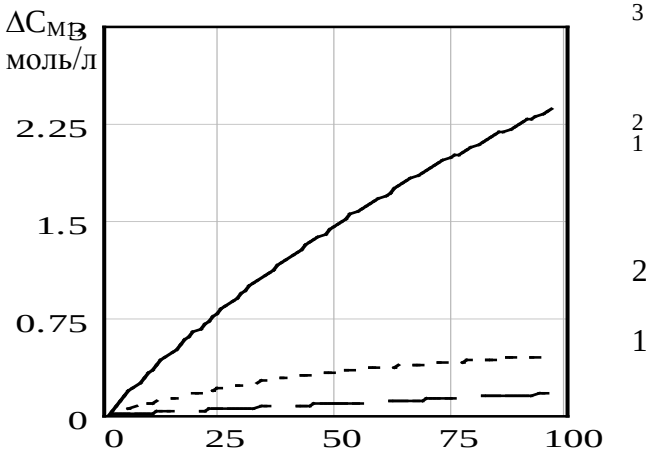
которое определяет, по какому закону во времени следует дозировать более активный мономер M_1.

Для преобразования уравнения (7) в рабочую форму были установлены основные кинетические характеристики радикальной полимеризации и сополимеризации (таблица 3) ВЦГ со стиролом, метакриловыми мономерами и малеиновым ангидридом.

Таблица 3 – Параметры кинетики сополимеризации и величины Q, e

Мономеры	Константы	$r_1 \cdot r_2$	Q	e	$k_{эф}$, ч$^{-1}$	x
ВЦГ (r_2)	0,26 ± 0,01	0,68	0,22	- 0,18	-	-
Стирол(r_1)	2,62 ± 0,01	-	1,00	- 0,80	0,009	2,33
ВЦГ (r_2)	0,15 ± 0,01	0,27	-	-	-	-
ММА (r_1)	1,77 ± 0,01	-	0,74	0,40	0,013	0,18
ВЦГ (r_2)	0,62 ± 0,01	0,00	-	-	-	-
МА (r_1)	0,00 ± 0,01		2,25	0,23	0,02	0,06
Примечание – $[M_2]$ = 1,0 моль/л						

Для указанной в таблице 3 последовательности сомономеров с ВЦГ наблюдается усиление тенденции к чередованию звеньев в сополимере, что подтверждается уменьшением величины произведения констант сополимеризации и удовлетворительно согласуется с величинами полярного фактора e и резонансной стабилизации Q.



Продолжительность, ч
1–МА, 2 – ММА, 3 – Ст

Рисунок 1 – Номограмма введения сомономера (M_1) в процесс сополимеризации

Показано, что активность ВЦГ при сополимеризации повышается с ростом полярности e и снижением резонансной стабилизации Q сомономера.

Расчетные зависимости для сомономеров, согласно уравнению (9), приведены на рисунке 1. Модель (9) позволяет использовать справочную информацию и выполняет функцию прогнозирования требуемых режимов синтеза.

Спектральными исследованиями (ИК-, ЯМР- и др.) установлено, что полимеризация ВЦГ и его сополимеризация с винильными мономерами протекает по двойной связи винильной группы с сохранением непредельной свя-

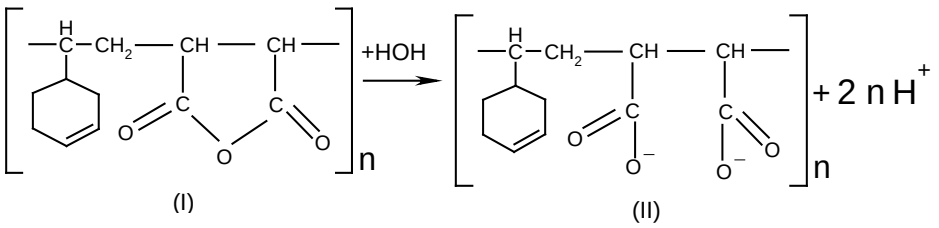
зи в боковом циклогексеновом кольце (бромное число – таблица 4).

Таблица 4 – Свойства и структура олигомерных модификаторов

Показатели	Тип олигомера-модификатора			
	СКТ-70*	ОБММА-15	ОБМА-6	ОБС-50
Содержание сомономера, % мас.	70±7	15±3	6±0,5	50±2
Бромное число, г Br/100 г	70,6±0,4	139,0±1,5	160,2±2,2	213,0±3,4
Кислотное число, мг КОН/г	0,0062±0,0003	0,0088±0,0005	0,09±0,01	0,0053±0,0004
Эфирное число, мг КОН/г	-	312,5±11	-	-
Температура каплепадения, ^{o}C	65±5	45±3	-	-
Плотность, кг/м^3	1064±12	1070±8	990±13	920±10
Молекулярная масса ($\overline{M}_n$)	3050…5650	5714…9164	800…1600	900…1200
* цифры означают содержание звеньев стирола – Ст, метилметакрилата – ММА, малеинового ангидрида – МА и серы соответственно				

Как следует из данных таблицы 4, опытные олигомеры обладают невысокой молекулярной массой, находящейся в рассчитанном оптимальном диапазоне. По структуре и свойствам в наибольшей степени отвечает модели соолигомер ОБМА-6, для которого характерно максимальное кислотное число, обусловленное присутствием звеньев малеинового ангидрида. Установлена высокая теплостойкость синтезированных сополимеров: уменьшение массы по данным дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) начинается около 400^{0}С.

Присутствие полос поглощения, характерных для двойных связей (что также подтверждается качественным анализом на двойные связи), позволяющих последующую модификацию (1640см$^{-1}$), дают основание утверждать, что образуется сополимер линейного строения следующей структуры (в ангидридном (I) или кислотном виде (II)).



Выбор состава сополимера для введения в композиции осуществляется в соответствии со свойствами, приведенными в таблице 4 и целями модификации

Литература

1. Sakano Koichi. New lightweight material: balsa wood-polymer composite based on EHMA / Koichi Sakano // J. Apply. Polym. Sci. – 1992. – № 48. – P. 224.

2. Бекетов В.Д. Тенденции и прогнозы развития производства листовых древесных материалов.- М.: ВНИПИЭИлеспром, 1990. - (обзорн. информ. Плиты и фанера, вып.7).- 64 с.

3. Расчетно-статистическая модель полимерного стабилизатора и процесса его совмещения с древесиной / С.С.Глазков, М.В.Енютина, Л.К.Семенова, Н.И.Шут // Механика композиционных материалов и конструкций, 2003. – Т.9. – № 1. – С.96-103.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗРУШЕНИЯ ПЕЧАТНЫХ НАНОПРОВОДНИКОВ

К.Ю. Ахсянов, И.Н. Русяев, Н.Н. Русяев,
ГОУ ВПО «Казанский государственный технический университет им. А.Н.Туполева»

Аннотация. Выполнен анализ механизма образования нанодефектов проводников на поверхности подложки при термоциклическом воздействии. Разработан ряд предложений по созданию стенда для экспериментального исследования их характеристик и параметров.

Abstract. How the nanodefects of the weirs can grow. Then how the processes examine and investigate. We design apparatus, which solves both. It causes a nanodefect grows and show his characters. Characters save in a computer's memory.

Ключевые слова: нанодефекты проводников их выявление, интегральные схемы.

Задача исследования процессов зарождения и роста нанодефектов плат различного конструкторского исполнения представляется актуальной. Решая ее можно получить результаты полезные для снижения брака в производстве изделий современной и ожидаемой электроники. Нанодефекты проводников представляют собой объекты исследования трудно обнаружимые, но влияние их столь велико и многозначно, что они заслуживают внимания и усилий на их изучение. Цель настоящей работы сформулировать задачу исследования нанодефектов проводников на подложке интегральной схемы средствами для макроскопического наблюдения и измерения.

Формулируемая задача разделена на две части генерацию нанодефектов и регистрацию их макроскопических проявлений. Нанодефекты отслоения проводника от поверхности подложки и нанотрещины в объеме проводника, как показано в докладе, поддаются обнаружению по их макроскопическим проявлениям на рефлектограммах в диапазоне КВЧ. Компьютерные модели таких нанодефектов построены и исследованы в программной среде AWRDE, средствами Microwave Office.

В экспериментальной части работы мы ускоряем процессы отслоения и образования нанотрещин, чтобы получить образцы с дефектами. Дефектные проводники на заведомо высококачественной плате получаем ее локальным циклическим нагревом и охлаждением. В результате многократного повтора циклов, создающих деформации и внутренние напряжения, происходит рост зародышей нанодефектов. Мы предполагаем их сосредоточенными на грани между поверхностью проводника и подложки. Этот процесс сопровождается ростом и накоплением внутренних усталостных напряжений.

Механизмы циклического увеличения и уменьшения размеров создают значительные переменные напряжения в теле диэлектрика и проводника, а на их поверхности вблизи границ между проводником и подложкой происходит сложное многоатомное взаимодействие.

В пограничном слое между проводником и подложкой сосуществуют две твердые фазы несоразмерного атомарно-молекулярного строения. Сдвиг поверхностей относительно друг друга создает перераспределение сил связей атомов поверхностного слоя, и сопровождается изменением геометрии связи. Релаксация

слоя, по общим физическим соображениям, должна создавать там кластеры и пустоты свободные от связей.

Механизм деформации проводника и подложки в пограничных слоях должен изучаться на атомарно-молекулярном уровне. Некоторые результаты по этому направлению даны в другом нашем докладе. В настоящем докладе рассмотрены вопросы создания и регистрации нанодефектов, накопления их, и построения аппаратуры для регистрации процессов развития нанодефектов.

По мере накопления усталостных напряжений идет рост нанодефектов. Их конкретный вид пока не известен, но есть основание полагать, что дефект разрыва проводника происходит не по всему его сечению, но лишь на малой части его. Далее называем этот нанодефект нанотрещиной. Возникает также дефект отслоения проводника, как образование зазора между поверхностью проводника и подложки. Толщина и площадь отслоения растут в процессе термоциклирования. Скорость их роста, по теоретическим оценкам, зависит от временных параметров цикла: нагрев, пауза, охлаждение, пауза, а также от скорости роста и снижения температуры. Сложность процессов образования и роста нанодефектов требует их экспериментального исследования.

Разработка комплекса для экспериментального исследования процесса изменения параметров нанодефектов является продолжением обсуждаемой задачи. Зародыши нанодефектов имеют атомарные масштабы. Обнаружить и измерить их параметры с помощью современной аппаратуры представляется возможным и целесообразным.

Какой чувствительности приборов современной аппаратуры достаточно для надежного обнаружения нанодефектов? Это основной вопрос в решении задачи макроскопического наблюдения и регистрации свойств нанодефектов. Ответ на него ищем в теоретическом и техническом планах. В теоретическом плане обнаружения и измерения параметров сигналов от нанодефектов той или иной природы достигнута определенная ясность, но имеется реальная проблема интерпретации экспериментальных кривых. В экспериментальном аспекте исследования нанодефектов мы применили метод рефлектометрии проводников. Используем прибор Р5-11 для измерения рефлектограмм. Его разрешающая способность по времени порядка 30 пс, что позволяет оценить интегрально совокупность нанодефектов на длине провода порядка 10 мм. Это минимальный размер исследуемых проводников.

Процесс роста нанодефекта проявляется на рефлектограмме в импульсе, в изменениях его высоты и характерной формы. Регистрация рефлектограмм с выхода прибора Р5-11 выполняется с помощью преобразователей. Выход прибора Р5-11 согласован с цепями входа USB-6008 делителями напряжений. Сигнал с выходов USB-6008 принимает виртуальный прибор.

Виртуальный прибор создан в среде Lab-View. Он управляет нагревом и охлаждением, он сохраняет результат каждого измерения рефлектограммы в памяти компьютера для последующей его расшифровки.

Нагрев и охлаждение короткого участка проводника генерирует элемент Пельтье. Он позволяет изменять локально температуру проводника в режиме нагрева и охлаждения, а питанием элемента Пельтье управляет виртуальный прибор через усилитель. Параметры температурного цикла устанавливаются в полях ввода виртуального прибора. Наш автоматизированный эксперимент обеспечивает накопление рефлектограмм. Получаемые в различных условиях термоциклирования на достаточно длительных интервалах наблюдения, они дают исходную информацию для построения и идентификации моделей.

Предложенный эксперимент испытания нанопроводников интегральных схем на усталость в термоциклических нагрузках требует разработки модели проявления нанодефектов на рефлектограммах. Такие модели есть у нас, они разработаны в двух вариантах компьютерного моделирования.

Первый вариант модели разработан на представлении нанодефектов как атомарной структуры. Использованы программы квантовой химии и средства "Виртуальной нано лаборатории". Результаты этого направления излагаются в другом нашем докладе.

Второй вариант моделей разработан на основе макроскопических КВЧ цепей с учетом электромагнитных волн, бегущих вдоль проводника. Модели созданы в программной среде "Микроволновой офис". Их параметры близки современной микроэлектронике. Они учитывают толщину, диэлектрическую проницаемость и диэлектрические потери подложки. В них учтена толщина проводника и его ширина. Толщина наноотслоения, а также длина и ширина нанотрещины являются параметрами нанодефектов. Этот список параметров нанодефектов в настоящее время представляется достаточным. Два класса моделей – это наноотслоение и нанотрещина.

Моделями обоих классов решается задача интерпретации изменений во времени рефлектограмм, получаемых последовательно от цикла к циклу. Ход изменений рефлектограмм корректно отображается изменениями значений параметров нанодефектов.

Сформулированная задача, методы ее экспериментального изучения и теоретического анализа дают ключ к исследованию эволюции нанодефектов во времени.

Накопление экспериментальных рефлектограмм, идентификация модели распределения нанодефектов вдоль проводника создает основу для поиска и выявления нанодефектов и совершенствования наноэлектронных устройств.

Литература

1. Русяев И.Н., Русяев Н.Н. Новые реалии в старой задаче проектирования проводников// Нелинейный мир. 2009. Т.7.№5. С.380-386.
2. Ахсянов К.Ю., Русяев И.Н., Русяев Н.Н. Развитие концепции волновой топологии нанопроводников РЭС// Нелинейный мир. 2010. Т.8.№5. С. 66-70.
3. Неволин В.К. Зондовые нанотехнологии в электронике. Изд. 2-е, испр. и доп. М.: Техносфера. 2006.
4. Псахье С.Г., Попов В.Л., Шилько Е.В. и др. Изучение поведения и диагностика свойств поверхностного слоя твердого тела на основе спектрального анализа// Нанотрибоспектроскопия. Физическая мезомеханика. 2009. Т.12.№4. С.27-42.
5. Русяев Н.Н., Насыров И.К. Информационные технологии проектирования радиоэлектронных средств в среде пакета Microwave Office: Учебно-методич. пособие. Казань: Изд-во Казанского гос. ун.-та. 2005.
6. http://www.labview.ru/

НАНОДЕФЕКТЫ ПЕЧАТНЫХ ПРОВОДНИКОВ, ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИХ РАННЕГО ВЫЯВЛЕНИЯ

И.Н. Русяев, Н.Н. Русяев, С.В. Спиридонов,
ГОУ ВПО «Казанский государственный технический университет им. А.Н.Туполева»

Аннотация. Проведён поиск ожидаемых проявлений нанодефектов в печатных нанопроводниках. Построены модели возможных нанодефектов с различной геометрией и структурой. Получены и интерпретированы характеристики для анализа проводящих свойств смоделированных нанодефектов. Изучено влияние перехода «проводник-дефект-проводник» на проводящие свойства структуры.

Abstract. Search of expect kinds of nanodefects in printed connection strips was spent, models of set possible nanodefects with various geometry and composition have been built. During work performance for analysis conduction characteristic were obtained and interpreted for modeled nanodefects. Influence of junction type “conductor-defect-conductor” on conduction properties of structure was studied.

Ключевые слова: проводники, дефекты, нанотехнологии, моделирование наноструктур.

В производстве электронных устройств высока вероятность образования нанодефектов, например, нанопроводов, угрожающих замыканиями, частиц технологических сред, нарушающих однородность диэлектриков и проводов, неравномерности геометрических параметров подложки и провода и т.д.

Проводник - это база, он входит в состав любого электронного устройства, а названные дефекты, как можно ожидать, влияют на электрические свойства проводников и на функционирование устройств, построенных из них.

Исследование возможных проявлений нанодефектов, изучение их влияния на характеристики проводников создает основы для выявления нанодефектов на ранних стадиях производства.

Цель: изучить возможные проявления нанодефектов проводников, моделируя нанопроводники, и исследовать возможность выявления нанодефектов по их проявлениям в свойствах и характеристиках проводников.

Для реализации цели исследования были поставлены следующие задачи:

1). Анализ ожидаемых видов дефектов в проводниках и моделирование структуры дефектов.

2). Исследование проводниковых свойств низкоразмерных проводников.

3). Исследование проводниковых свойств перехода проводник-дефект-проводник.

Для проведения расчётов использовались теоретические методы – EHT: Extended Huckel (расширенный метод Хюккеля), и метод Classic Potential (классических потенциалов). Все вычисления производились в программных продуктах Atomistix и Virtual Nano Lab.

Ход работы:

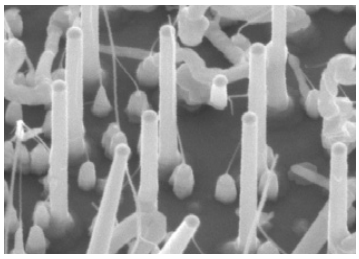
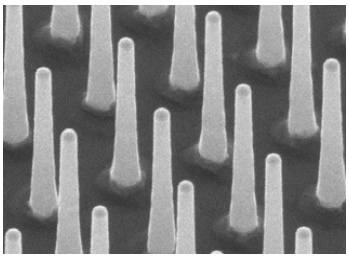
1) Рассмотрены современные технологические процессы производства никоразмерных проводников и проводниковых матриц. По литературе были выявлены следующие возможные типы дефектов:

- Дефекты геометрии (сужения, утолщения, искривления проводников),
- Дефекты позиционирования (смещения и изменения угла наклона),

- Образование нежелательных включений (дополнительных проводов в форме нитей, остаточные продукты технологического процесса),

- Изменение структурного состава проводников.

На рисунке 1, представлены дефекты, возникшие, при создании матрицы нанопроводников методом Imprint Litography.

а)  б) 

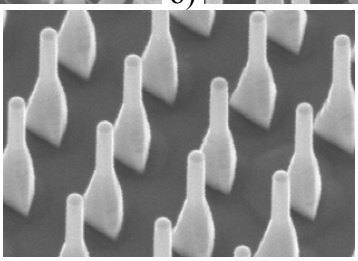
в) 

Рис. 1. Дефекты при выращивании нанопроводниковой матрицы методом (Imprint Litography); а) смещение проводников относительно начальной позиции и образование нитей нанопроводников; б) равномерное сужение толщины нанопроводников; в) утолщение основание нанопроводников.

В ходе исследования построены компьютерные модели цепочек атомов: меди (Cu), алюминия (Al), золота (Au) (Рис. 2). Пример единичной цепочки из атомов золота приведен на рис. 2.

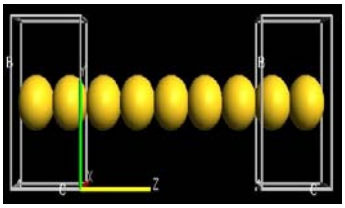


Рис. 2. Цепочка единичных атомов золота (а).

Также были построены модели структуры с множественными цепочками атомов. В качестве базового элемента были выбраны атомы золота, цепочка в ее исходном состоянии показана на рисунке 3. Подвергая деформациям цепь, исследовали ее равновесные состояния и зависимость их от параметра длины цепи. В результате получены границы устойчивости созданной цепочки при ее деформациях. Расчет выполнен методом классических потенциалов.

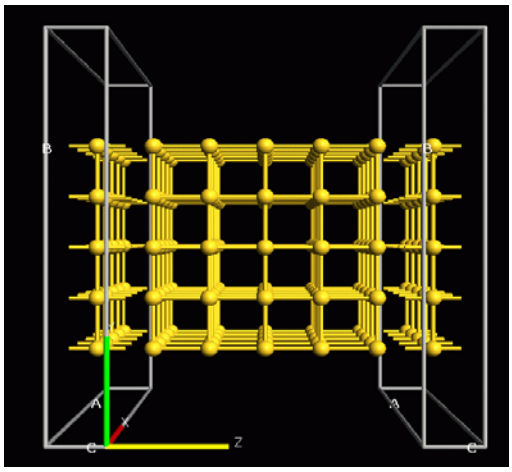


Рис. 3. Проводник, образованный множественными цепочками атомов золота.

Так при исследовании структуры с множественными цепочками атомов были рассчитаны пробные расстояния между атомами 2,6 Å; 2,7 Å; 2,8 Å; 2,9 Å; 3 Å; 3,5 Å; (что соответствует приращению расстояния по сравнению с исходным на 0,1Å; 0,2 Å; 0,3 Å; 0,4 Å; 0,5 Å; 1 Å) вдоль осей (X, Y, Z). Среди них получена структура с геометрическими параметрами наиболее близкими к правильному кристаллу, где расстояния между атомами по каждой из осей:

- вдоль оси X составляет 2,8Å
- вдоль оси Y составляет 2,6 Å
- вдоль оси Z составляет 2,6 Å

Было выявлено критическое расстояние между атомами (выше которого разрываются связи между атомами), оно составило 2,9 Å.

Исследование проводниковых свойств низкоразмерных проводников

Для анализа дефектов, связанных с образованием нитей атомов, введена упрощённая модель, в которой дефекты рассмотрены как проводники более низкой размерности, нежели исходный проводник. Исследование их влияния на свойства всей структуры в целом требует изучить электрические свойства образующихся проводников низкой размерности. Для исследования выбраны низкоразмерные проводники, образованные цепочками единичных атомов: меди (Cu), алюминия (Al), золота (Au).

Примеры цепочек единичных атомов представлены на рисунке 4:

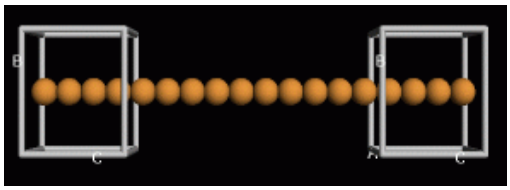
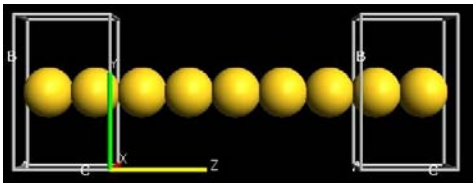
а)  б) 

Рис. 4. Цепочки единичных атомов меди (а), золота (б).

Для них получены характеристики:

- разность электронной плотности,
- разность электростатических потенциалов,
- молекулярные спектры,
- плотность молекулярных уровней,

• полная энергия и спектры передачи.

Исследование распределения разностей электронной плотности показало, что в цепочках атомов алюминия, меди и золота, что плотность электронов вдоль проводника градиентно перераспределена, что свидетельствует о возможной электрической проводимости. О том же и распределение электростатических потенциалов. Внешний потенциал, приложенный к цепочкам, составлял 2V.

Анализ молекулярно энергетических спектров показал, что во всех случаях при подаче разности потенциалов на электроды, наблюдается равномерное снижение уровней энергии, как в зоне проводимости, так и в валентной зоне.

Полученные спектры передачи и вольтамперные кривые свидетельствуют о линейной связи приложенного к электродам потенциала и тока, проходящего вдоль проводника для всех образцов исследованных проводников.

Исследование свойств перехода проводник-дефект-проводник.

Получены характеристики проводимости переходах массивного проводника – тонкого дефекта - массивного проводника «проводник-дефект-проводник». В качестве исследуемых структур были взяты структуры из золота с разными геометрическими параметрами проводников. Модифицированная структура, показанная на рис. 5, моделирует дефект сужения проводника.

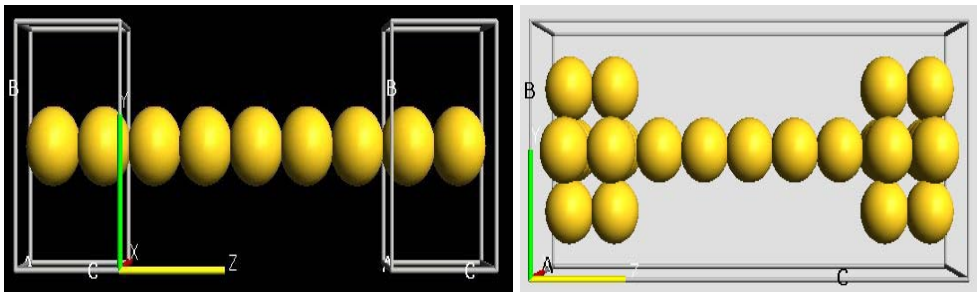


Рис. 5. Цепочка из единичных атомов золота с однородной толщиной вдоль длины проводника (слева), цепочка с дефектом в виде сужения толщины проводника (справа).

В случае однородной толщины проводника распределение электронной плотности и электростатических потенциалов остаётся равномерным, тонкий проводник в центральной (суженной) области имеет увеличение электронной плотности (до $1{,}5^{-3}$Å^{-3}) вблизи перехода, а в области с равномерной толщиной проводника происходит снижение плотности. Исследование распределения электростатических потенциалов показало заметное увеличение потенциала в центральной области ($7{,}5^{-1}$ eV).

Такая картина отражает следующий эффект: при появлении дефекта по типу сужения образуется двойной потенциальный барьер на границе между проводником исходной толщины и суженной областью.

Анализ молекулярно энергетических спектров однородного проводника и сужения показал разницу энергией между уровнем Ферми и ближайших к нему уровней: в случае проводника с однородной толщиной она в два раза меньше, чем в случае проводника с сужением.

Исследование нанодефектов проводников интегральных схем методами компьютерного моделирования на атомарно-молекулярном уровне показало возможность получения надежной информации о свойствах характеристиках и параметрах нанодефектов.

Полученные знания создают основу для разработки методов раннего выявления нанодефектов проводников интегральных схем и способствуют, таким образом, повышению надежности интегральных схем.

Литература

1. Карлов Н.В., Кириченко Н.А. Начальные главы квантовой механики. –М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 360 с. – ISBN 5-9221-0538-8

2. Квантово-химическое моделирование молекулярной структуры, физико-химических свойств и реакционной способности [электронный ресурс]: Учебно-методические материалы по программе повышения квалификации «Новые материалы электроники и оптоэлектроники для информационно-телекоммуникационных систем» / С.К. Игнатов. - Электрон. текстовые и граф. дан. (82 стр.). - Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского: 2006 год. - Часть 1. Обзор современных методов электронной структуры и теории функционала плотности

3. Atomic-scale simulation software for nanoscience [электронный ресурс]. — Электрон. дан./ QuantumWise A/S.- 2008-2011. - Режим доступа: www.quantumwise.com, свободный

4. Electronic and Transport Properties of Artificial Gold Chains [электронный ресурс]: статья / Arrigo Calzolari, Carlo Cavazzoni, Marco Buongiorno Nardelli . — Электрон. текстовые и граф. дан. (4 стр.). - Physical review letters, 17 мая 2004 (опубликовано онлайн: 27 августа 2004). - DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.096404. - Vol 93, Num 9

5. First-principles modeling of electron transport [электронный ресурс]: статья / K Stokbro . — Электрон. текстовые и граф. дан. (7 стр.). - stacks.iop.org/JPhysCM/20/064216: , 4 сентября 2007 (опубликовано онлайн: 24 января 2008). - doi:10.1088/0953-8984/20/6/064216; J. Phys.: Condens. Matter 20 (2008) 064216 (7pp)

6. Generic nano-imprint process for fabrication of nanowire arrays [электронный ресурс]: статья / Aur´elie Pierret, Mo¨ıra Hocevar, Silke L Diedenhofen, Rienk E Algra1, E Vlieg, Eugene C Timmering Marc A Verschuuren, GeorgeW G Immink, Marcel A Verheijen1, Erik P A M Bakkers — Электрон. текстовые и граф. дан. (7 стр.). - stacks.iop.org/Nano/21/065305: Nanotechnology, 4 ноября 2009 (опубликовано онлайн: 8 января 2010). - doi:10.1088/0957-4484/21/6/065305; 21 (2010) 065305 (6pp)

7. 7). Nanowires [электронный ресурс] статья / M. S. Dresselhaus, Y.M. Lin, O. Rabin, M.R. Black, G. Dresselhaus. . — Электрон. текстовые и граф. дан. (88 стр.). - Department of Physics, Massachusetts Institute of Technology, MIT, Cambridge; Department of Electrical Engineering and Computer Science, MIT, Cambridge; Department of Chemistry, MIT, Cambridge; Francis Bitter Magnet Laboratory, MIT, Cambridge: 2 января 2003

8. Self-powered nanowire devices [электронный ресурс]: статья / Sheng Xu, Yong Qin, Chen Xu, Yaguang Wei, Rusen Yang, Zhong Lin Wang . — Электрон. текстовые и граф. дан. (8 стр.). - www.nature.com/naturenanotechnology: Nature Nanotechnology, Май 2010 (опубликовано онлайн: 28 марта 2010). - DOI: 10.1038/NNANO.2010.46. – Vol 5

9. Short linear atomic chains in copper nanowires [электронный ресурс]: статья / E PMAmorim, A J R da Silva, A Fazzio, E Z da Silva — Электрон. текстовые и граф. дан. (4 стр.). -stacks.iop.org/Nano/18/145701: Nanotechnology, 30 ноября 2006 (опубликовано онлайн: 6 марта 2007). - doi:10.1088/0957-4484/18/14/145701; 18 (2007) 145701 (4pp)

10. Structural and electronic properties of Al nanowires: an ab initio pseudopotential study [электронный ресурс]: статья / Jin-Cheng Zhenga, Hui-Qiong Wangb, A. T. S. Wee, C. H. A. Huan. — Электрон. текстовые и граф. дан. (11 стр.). - Department of Physics, National University of Singapore: International Journal of Nanoscience, 2002. – 1(2): 159-169

СОСТОЯНИЕ ПРАВОВОЙ ОХРАНЫ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОБЪЕКТОВ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ В РЕСПУБЛИКЕ ТАТАРСТАН

(2005-2010 ГОДЫ)

В.П. Горячкин, генеральный директор ГУП РТ «Татарстанский ЦНТИ»,
Р.И. Салимов, заместитель генерального директора ГУП РТ «Татарстанский ЦНТИ»,
Д.В. Хилалова, начальник управления «Учет и управление РНТД» ГУП РТ «Татарстанский ЦНТИ»
420029, Россия, Республика Татарстан,
г. Казань, ул. Восьмого марта, д.13 А

Аннотация. В аналитическом отчете приводятся основные сведения о состоянии правовой охраны и использования объектов промышленной собственности в Республике Татарстан за 2005–2010 годы.

Анализ правовой охраны и использования объектов промышленной собственности в Республике Татарстан произведен по годовым отчетам Федеральной службы по интеллектуальной собственности (Роспатент) [1-6], сведениям официального бюллетеня Роспатента «Изобретения. Полезные модели» за 2005-2010 годы, результатам аналитических исследований, проведенных специалистами Татарстанского ЦНТИ.

Ключевые слова. Интеллектуальная собственность, учет и управление результатами интеллектуальной деятельности, объекты интеллектуальной собственности, объекты промышленной собственности.

1. Изобретательская активность в Республике Татарстан

1.1. Изобретательская активность Республики Татарстан на фоне регионов Российской Федерации

Республика Татарстан стабильно занимает ведущие позиции в Российской Федерации и в Приволжском Федеральном округе (ПФО) по количеству поданных заявок на изобретения, и входит в 15 регионов Российской Федерации с наибольшим количеством ежегодно подаваемых заявок на изобретения. Так по Российской Федерации – это: 4-е место в 2005 г., 5-е место в 2006 и 2007 гг., 6-е место в 2008 г., 5-е место в 2009 и 2010 гг.) [3–9].

Динамика изобретательской активности регионов Российской Федерации с наибольшим количеством заявок в 2005–2010 гг. приведена в таблице 1 и на рис. 1.

Таблица 1

Динамика изобретательской активности
регионов Российской Федерации с наибольшим количеством заявок в 2005–2010 гг.

Регион РФ	**Место в рейтинге РФ и количество заявок на изобретения (от юридических лиц / от физических лиц) по годам**											
	2005		**2006**		**2007**		**2008**		**2009**		**2010**	
г. Москва	1	6318 (3000/3318)	1	7393 (3312/4081)	1	8317 (3355/4962)	1	8700 (3438/5262)	1	8480 (3464/5016)	1	10358 (3628/6730)
г. Санкт-Петербург	2	1689 (1110/579)	3	1794 (1251/543)	2	1876 (1252/624)	2	1895 (1324/571)	2	1648 (1247/401)	2	1597 (1132/465)
Республика Дагестан	-	120 (104/16)	-	143 (119/24)	-	277 (249/28)	13	574 (548/26)	6	621 (596/26)	3	1418 (1247/171)
Московская обл.	3	1540 (870/670)	4	1443 (812/631)	3	1501 (838/663)	3	1608 (796/812)	3	1228 (708/520)	4	1329 (727/602)
Республика Татарстан	**4**	**698 (531/167)**	**5**	**744 (566/178)**	**5**	**760 (574/186)**	**6**	**659 (516/143)**	**5**	**660 (512/148)**	**5**	**837 (658/179)**
Ростовская обл.	7	609 (422/187)	6	678 (473/205)	11	601 (386/215)	4	725 (428/297)	4	758 (450/308)	6	658 (399/259)
Ивановская обл.	15	125 (106/19)	2	2575 (95/2480)	4	1022 (106/916)	12	577 (88/489)	7	614 (101/513)	7	658 (82/576)
Республика Башкортостан	10	541 (396/145)	9	612 (425/187)	6	715 (544/171)	9	619 (467/152)	8	592 (426/166)	8	594 (383/211)
Воронежская обл.	-	540 (462/78)	12	555 (486/69)	8	679 (575/104)	10	615 (539/76)	15	423 (332/91)	9	551 (435/116)
Новосибирская обл.	9	555 (376/179)	8	625 (451/174)	10	625 (428/197)	8	633 (489/144)	10	523 (397/126)	10	539 (427/112)
Краснодарский край	8	581 (429/152)	10	596 (426/170)	12	552 (381/171)	11	598 (394/204)	12	443 (279/164)	11	536 (354/182)
Свердловская обл.	5	639 (422/217)	11	588 (445/143)	7	689 (500/189)	5	692 (496/196)	9	534 (407/127)	12	500 (393/107)

Регион РФ	Место в рейтинге РФ и количество заявок на изобретения (от юридических лиц / от физических лиц) по годам											
	2005		2006		2007		2008		2009		2010	
Самарская обл.	6	620 (339/281)	7	650 (342/308)	9	628 (300/328)	7	639 (308/331)	11	501 (315/186)	13	495 (317/178)
Пермский край	11	524 (394/130)	14	531 (395/136)	14	505 (388/117)	16	512 (405/107)	13	440 (336/104)	14	448 (347/101)
Красноярский край	-	368 (305/63)	-	424 (346/78)	-	399 (314/85)	15	523 (364/159)	14	439 (319/120)	15	380 (324/56)
Челябинская обл.	12	504 (332/172)	13	540 (396/144)	15	486 (338/148)	14	551 (393/158)	-	543 (413/130)	17	367 (254/113)
Нижегородская обл.	13	476 (339/137)	-	438 (325/136)	-	405 (299/106)	17	417 (306/111)	-	358 (288/70)	19	348 (230/118)
Волгоградская обл.	14	397 (279/118)	15	454 (289/165)	13	512 (360/152)	18	387 (228/159)	-	376 (278/98)	-	79 (45/34)

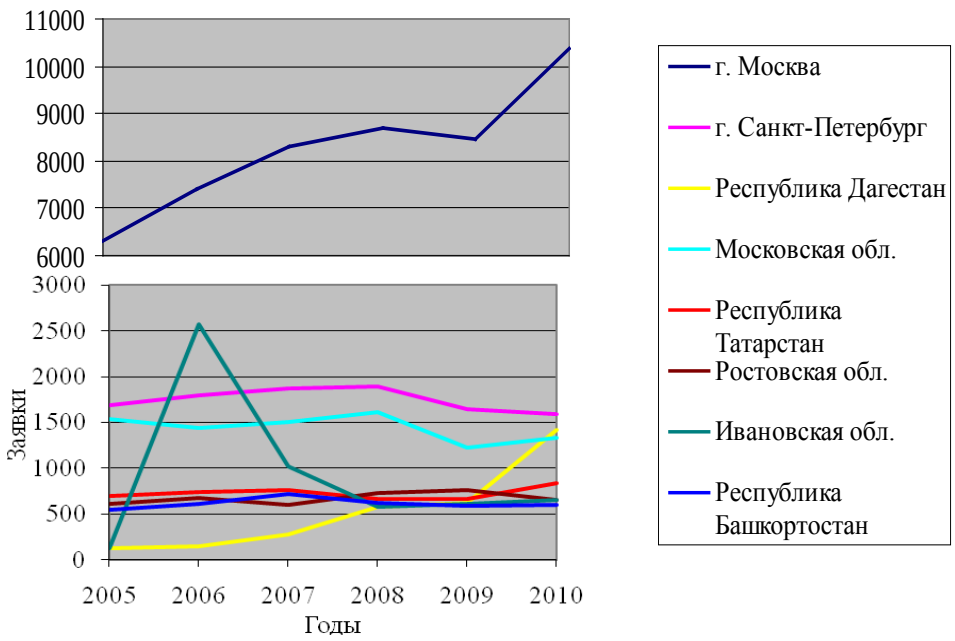


Рис. 1. Динамика изобретательской активности регионов Российской Федерации с наибольшим количеством заявок в 2005–2010 гг.

Согласно приведенным данным таблицы 1 г. Москва традиционно занимает доминирующее положение по количеству поданных заявок на изобретения в целом по Российской Федерации, значительно опережая по указанному показателю г. Санкт-Петербург и промышленно-развитую Московскую область.

Как видно, в рейтинге регионов обнаружены два феномена.

Во-первых, по показателям изобретательской активности Ивановская область совершила прорыв – с 15 места в 2005 году переместилась на 2–е место в 2006 году (уступив лишь г. Москве!) и на 4–е место в 2007 году. Количество поданных заявок на изобретения возросло с 125 в 2005 г. до 2575 в 2006 г. (в 20 раз!) и до 1022 в 2007 г. В 2010 году этот показатель составил 658 заявок на изобретения (7-е место). Основу успеха составили заявки от физических лиц.

Во-вторых, в 2010 г. заметно отличилась Республика Дагестан – с 13-го места в 2008 году переместилась на 6-е место в 2009 г. и на 3-е место в 2010 году, опередив Республику Татарстан (отставание составило 1,7 раза) и Московскую область. Количество поданных заявок на изобретение увеличилось с 621 в 2009 г. до 1418 в 2010 г., более чем в 2 раза.

Эти показательные прорывы говорят о возможности, пусть и скрытой, для реализации интеллектуального потенциала регионов, в т.ч. и Республики Татарстан (рост изобретательской активности Республики Татарстан пока ещё носит эволюционный характер).

Динамика изобретательской активности Республики Татарстан по объектам интеллектуальной собственности (изобретения, полезные модели, товарные знаки, промышленные образцы) за 2005-2010 гг. представлена в табл. 2.

Таблица 2

Динамика изобретательской активности Республики Татарстан
за период 2005-2010 гг. (Подача заявок на объекты интеллектуальной собственности в Роспатент)

Заявка на объект ПС	**2005**			**2006**			**2007**			**2008**			**2009**			**2010**		
	Место в рейтинге		**Кол.**	**Место в рейтинге**		**Кол.**	**Место в рейтинге**		**Кол.**	**Место в рейтинге**		**Кол.**	**Место в рейтинге**		**Кол.**	**Место в рейтинге**		**Кол.**
	РФ	**ПФО**		**РФ**	**ПФО**		**РФ**	**ПФО**		**РФ**	**ПФО**		**РФ**	**ПФО**		**РФ**	**ПФО**	
Изобретения	4	1	698	5	1	744	5	1	760	6	1	659	5	1	660	5	1	837
Полезные модели	5	2	410	3	1	539	4	1	467	6	2	394	6	2	370	5	1	401
Товарные знаки	10	4	302	10	3	383	11	4	396	11	4	432	7	1	386	7	1	503
Промышленные образцы	9	3	36	15	5	30	16	6	24	13	5	36	21	7	22	6	3	53

По данным табл. 2 в 2010 году Республика Татарстан занимает ведущие места по количеству поданных заявок на объекты промышленной собственности. Наибольший рост по объектам промышленной собственности наблюдается по поданным заявкам на промышленные образцы (с 21 места по Российской Федерации в 2009 году на 6 место в 2010 году).

На рис. 2 представлена динамика изобретательской активности Республики Татарстан (включая сведения по изобретениям, полезным моделям, товарным знакам и промышленным образцам) за период с 2005 по 2010 гг.

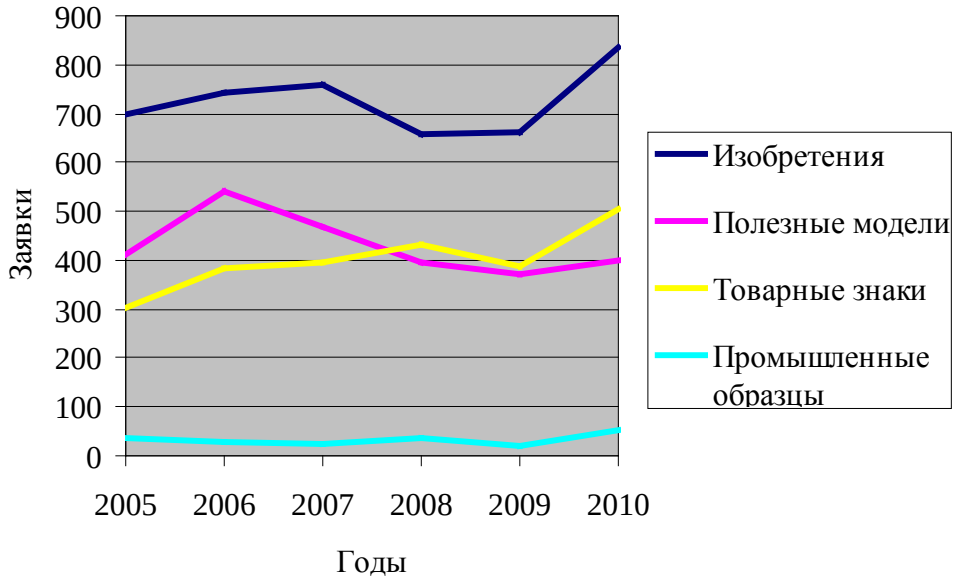


Рис. 2. Динамика изобретательской активности Республики Татарстан за период 2005-2010 гг.

Относительным показателем изобретательской активности является коэффициент изобретательской активности [6]. Он включен в один из целевых индикаторов реализации Стратегии развития науки и инноваций в Российской Федерации на период до 2015 года [7] [12]. Стратегия предполагает увеличение коэффициента изобретательской активности в Российской Федерации 4,0 к 2010 г. и 5,5 к 2015 г.

По Республике Татарстан и Российской Федерации этот показатель в 2005-2010 гг. представлен в таблице 3 и на рис. 3.

Целевой индикатор «Коэффициент изобретательской активности», предусмотрен также и Стратегией развития научной и инновационной деятельности в Республике Татарстан [8] [13] и ориентирован на показатель – 2. В то же время, как видно из таблицы 3, этот показатель республикой уже достигнут в 2007 году. В среднем по Российской Федерации этот показатель, как отмечалось, по прогнозам должен был составить к 2010 году – 4, но как видно из таблицы 3 настоящий показатель существенно отличается от прогнозируемого.

---

[6] Коэффициент изобретательской активности – это число поданных заявок на изобретения в расчете на 10 тыс. человек населения

[7] Стратегия развития науки и инноваций в Российской Федерации на период до 2015 года утверждена Межведомственной комиссией по научно-инновационной политике при Министерстве образования и науки Российской Федерации 15 февраля 2006 года.

[8] Стратегия развития научной и инновационной деятельности в Республике Татарстан до 2015 года утверждена Указом Президента Республики Татарстан от 17.07.2008 года № УП-293.

Таблица 3

Сопоставимые показатели
изобретательской активности в Республике Татарстан и в Российской Федерации
в 2005-2010 годах

Показатель	**2005**	**2006**	**2007**	**2008**	**2009**	**2010**	**Прогноз целевого индикатора**	
							2010 г.	**2015 г.**
Коэффициент изобретательской активности в Республике Татарстан	**1,8** (698/377.93)	**1,98** (744/375.88)	**2,02** (760/375.85)	**1,75** (659/376.28)	**1,75** (660/376.86)	**2,22** (837/377.85)	**2,0**	**не предусмотрен**
Коэффициент изобретательской активности в Российской Федерации	**1,66**	**1,96**	**1,94**	**1,95**	**1,8**	**2,0**	**4,0**	**5,5**

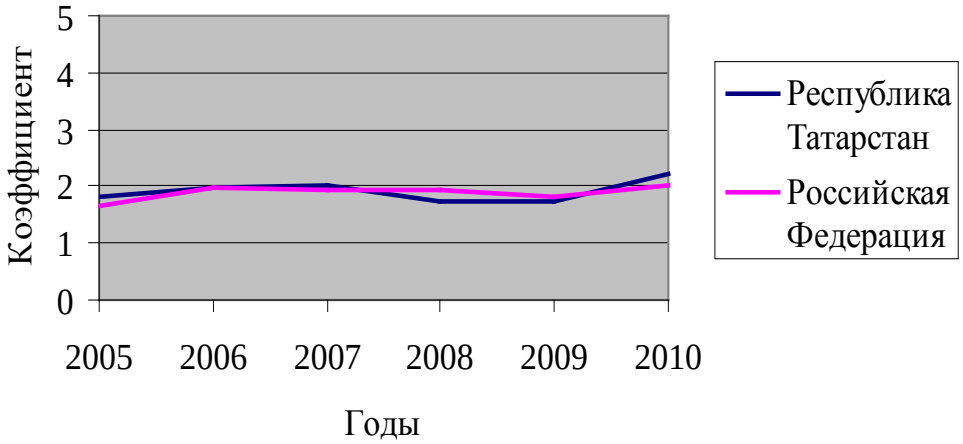


Рис.3. Динамика изобретательской активности в Республике Татарстан и в Российской Федерации за период 2005-2010 гг.

Сопоставимые показатели изобретательской активности зарубежных стран приведены в таблице 4 [12].

1.2. Изобретательская активность Республики Татарстан на фоне регионов Приволжского федерального округ

Приволжский федеральный округ – один из ведущих районов нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, электроэнергетики, разностороннего машиностроения, производства строительных материалов и продуктов питания.

Таблица 4

Сопоставимые показатели изобретательской активности
зарубежных стран в 2002-2003 годах

Показатель	Сопоставимые показатели зарубежных стран (2002-2003 гг.)				
	США	Япония	Германия	Республика Корея	В среднем по ЕС
Коэффициент изобретательской активности	17,6	24,3	7,9	7,5	8,3
Источник: Стратегия развития науки и инноваций в Российской Федерации на период до 2015 года [18]					

По данным Роспатента Республика Татарстан не только в рейтинге регионов Российской Федерации, но и в рейтинге Приволжского федерального округа (ПФО) по итогам за 2005-2010 гг. занимала по количеству поданных заявок на объекты интеллектуальной собственности (изобретения, полезные модели, промышленные образцы, товарные знаки) ведущие места (см. таблицу 2).

Данные по количеству поданных заявок в Роспатент заявителями из Приволжского федерального округа в 2005–2010 гг. приведены в таблицах 5-8.

Таблица 5

Количество поданных российскими заявителями заявок на изобретения
в 2005-2010 гг. в регионах Приволжского федерального округа

Регион	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Республика Татарстан	**698**	**744**	**760**	**659**	**660**	**837**
Республика Башкортостан	541	612	715	619	592	594
Самарская область	620	650	628	639	501	495
Нижегородская область	476	438	405	417	386	348
Пермский край	524	531	505	512	440	448
Саратовская область	361	345	337	297	313	310
Удмуртская Республика	191	137	155	169	107	114
Ульяновская область	367	270	255	254	260	340
Кировская область	94	104	97	75	95	79
Пензенская область	160	531	146	165	162	180
Чувашская Республика	107	131	141	158	125	133
Оренбургская область	105	110	108	113	117	125
Республика Марий Эл	163	141	139	163	141	97
Республика Мордовия	29	36	45	39	42	38
Итого	**4436**	**4403**	**4436**	**4279**	**3941**	**4138**

Таблица 6

Количество поданных российскими заявителями заявок на полезные модели в 2005-2010 гг. в регионах Приволжского федерального округа

Регион	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Республика Татарстан	**410**	**539**	**467**	**394**	**370**	**401**
Республика Башкортостан	120	154	177	194	165	208
Самарская область	521	474	458	451	389	394
Нижегородская область	270	235	236	287	286	306
Пермский край	193	189	174	199	186	198
Саратовская область	178	210	204	192	176	161
Удмуртская Республика	79	71	89	77	103	150
Ульяновская область	127	216	121	183	190	161
Кировская область	68	36	48	49	57	97
Пензенская область	24	23	74	71	95	111
Чувашская Республика	59	58	61	82	108	122
Оренбургская область	66	47	58	52	51	50
Республика Марий Эл	19	17	15	26	36	66
Республика Мордовия	34	29	32	54	64	71
Итого	**2168**	**2298**	**2214**	**2311**	**2276**	**2496**

Таблица 7

Количество поданных российскими заявителями заявок на промышленные образцы в 2005-2010 гг. в регионах Приволжского федерального округа

Регион	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Республика Татарстан	**36**	**30**	**21**	**36**	**22**	**53**
Самарская обл.	138	139	157	107	105	139
Нижегородская обл.	93	66	79	76	58	51
Пермский край	19	20	20	7	4	9
Пензенская обл.	26	30	51	61	28	66
Республика Башкортостан	33	27	46	45	20	28
Саратовская обл.	28	32	46	34	29	10
Кировская обл.	7	17	24	10	9	17
Удмуртская Республика	19	35	30	17	28	14
Ульяновская обл.	34	21	23	25	35	46
Оренбургская обл.	8	0	4	5	2	1
Чувашская Республика	10	15	24	16	13	18
Республика Мордовия	1	1	2	4	-	4
Республика Марий Эл	14	20	8	12	15	11
Итого:	**466**	**453**	**535**	**455**	**368**	**467**

Таблица 8

Количество поданных российскими заявителями заявок на регистрацию товарных знаков в 2005-2010 гг. в регионах Приволжского федерального округа

Регион	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Республика Татарстан	**302**	**383**	**396**	**432**	**386**	**503**
Самарская обл.	382	482	560	440	385	403
Нижегородская обл.	441	510	583	506	363	434
Пермский край	384	327	532	477	268	288
Пензенская обл.	131	111	147	159	217	325
Республика Башкортостан	216	248	260	201	204	239
Саратовская обл.	156	256	282	323	190	194
Кировская обл.	174	261	269	222	180	173
Удмуртская Республика	94	192	118	128	130	132
Ульяновская обл.	49	53	97	117	67	105
Оренбургская обл.	72	64	85	70	44	61
Чувашская Республика	49	55	108	67	43	58
Республика Мордовия	70	142	51	56	42	51
Республика Марий Эл	27	35	49	55	27	33
Итого:	**2547**	**3119**	**3537**	**3253**	**2546**	**2999**

По показателям в сфере объектов промышленной собственности в Приволжском федеральном округе за 2005-2010 годы лучшие показатели имеют: Республики Татарстан и Башкортостан, Самарская область и Пермский край. Они вошли в рейтинг 15 регионов Российской Федерации с наибольшим количеством заявок на изобретения.

При этом в 7 регионах округа (Кировская, Оренбургская, Пензенская области, Республики Марий Эл, Чувашская, Удмуртская) количество заявок на изобретения значительно ниже. Самые низкие показатели в Республике Мордовия.

1.3. Изобретательская активность Республики Татарстан на фоне субъектов Российской Федерации – членов Ассоциации инновационных регионов России

Ассоциация инновационных регионов России создана в 2010 году, в неё входят Республики Татарстан и Мордовия, Новосибирская, Томская, Иркутская, Калужская области, Пермский и Красноярский края, а также организации – ОАО «РОСНАНО», Академия народного хозяйства при Правительстве Российской Федерации и Российская венчурная компания.

Динамика подачи заявок на изобретения российскими регионами – членами Ассоциации инновационных регионов России за последние три года (2008-2010 годы) представлена в таблице 9 и на рисунке 4.

Согласно приведенным данным таблицы 9 на протяжении последних трех лет Республика Татарстан занимает первое место по количеству поданных заявок на изобретения среди других членов Ассоциации инновационных регионов России.

Таблица 9

Подача заявок на изобретения субъектами Российской Федерации – членами Ассоциации инновационных регионов России в 2008-2010 г.

Регион России	**Место в рейтинге регионов – членов Ассоциации инновационных регионов России и количество заявок (от юридических лиц / от физических лиц) по годам**					
	2008		**2009**		**2010**	
Республика Татарстан	**1**	**659 (516/143)**	**1**	**660 (512/148)**	**1**	**837 (658/179)**
Новосибирская область	2	633 (489/144)	2	523 (397/126)	2	539 (427/112)
Пермский край	4	512 (405/107)	3	440 (336/104)	3	448 (347/101)
Красноярский край	3	523 (364/159)	4	439 (319/120)	4	380 (324/56)
Томская область	5	356 (274/82)	5	385 (315/70)	5	370 (319/51)
Иркутская область	6	252 (199/53)	6	233 (189/44)	6	257 (219/38)
Калужская область	7	150 (85/65)	7	133 (66/67)	7	118 (74/44)
Республика Мордовия	8	39 (33/6)	8	42 (36/6)	8	38 (33/5)

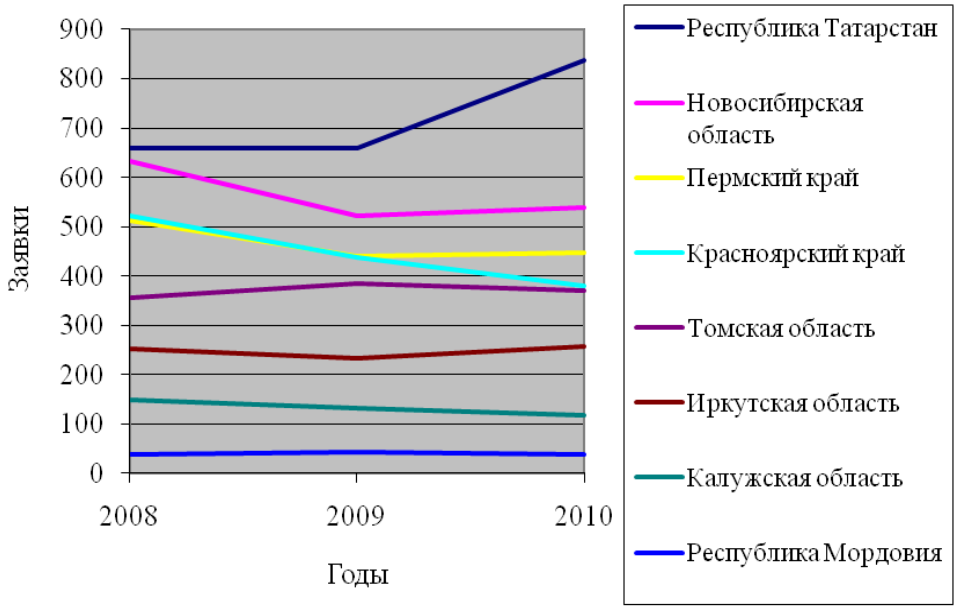


Рис. 4. Динамика подачи заявок на изобретения субъектами Российской Федерации – членами Ассоциации инновационных регионов России в 2008-2010 гг.

Распределение в рейтинге регионов Российской Федерации (РФ) и регионов – членов Ассоциации инновационных регионов России (АИРР) по количеству поданных заявок на объекты промышленной собственности (ПС) по итогам трех лет представлено в таблице 10. Сопоставимые показатели изобретательской активности (включая коэффициент изобретательской активности) в Российской Федерации и в регионах – членах Ассоциации инновационных регионов России таблице 11 и на рисунке 5.

Таблица 10

Динамика изобретательской активности Республики Татарстан на фоне регионов-членов Ассоциации инновационных регионов России в 2008-2010 г.

Заявка на объект ПС	**2008**			**2009**			**2010**		
	Место в рейтинге		**Кол.**	**Место в рейтинге**		**Кол.**	**Место в рейтинге**		**Кол.**
	РФ	**АИРР**		**РФ**	**АИРР**		**РФ**	**АИРР**	
Изобретения	6	1	659	5	1	660	5	1	837
Полезные модели	6	1	394	6	1	370	5	1	401
Товарные знаки	11	3	432	7	2	386	7	2	503
Промышленные образцы	13	3	36	21	5	22	6	1	53

Таблица 11

Сопоставимые показатели изобретательской активности в Российской Федерации и в субъектах Российской Федерации – членах Ассоциации инновационных регионов России в 2008-2010 гг.

Регион России	**Место в рейтинге субъектов Российской Федерации – членов Ассоциации инновационных регионов России и коэффициент изобретательской активности по годам**					
	2008		**2009**		**2010**	
Российская Федерация	-	1,95	-	1,8	-	2,0
Томская область	1	3,44 (356/103.49)	1	3,7 (385/103.85)	1	3,54 (370/104.38)
Республика Татарстан	**5**	**1,75** (659/376.28)	**3**	**1,75** (660/376.86)	**2**	**2,22** (837/377.85)
Новосибирская область	2	2,4 (633/263.56)	2	1,98 (523/263.99)	3	2,03 (539/264.99)
Пермский край	3	1,88 (512/271.82)	4	1,62 (440/270.84)	4	1,66 (448/270.12)
Красноярский край	4	1,8 (523/289.03)	5	1,52 (439/288.98)	5	1,3 (380/289.39)
Калужская область	6	1,49 (150/100.43)	6	1,33 (133/100.29)	6	1,18 (118/100.16)

Регион России	Место в рейтинге субъектов Российской Федерации – членов Ассоциации инновационных регионов России и коэффициент изобретательской активности по годам					
	2008		2009		2010	
Иркутская область	7	1 (252/250.77)	7	0,93 (233/250.56)	7	1,02 (257/250.27)
Республика Мордовия	8	0,46 (39/84.04)	8	0,5 (42/83.30)	8	0,45 (38/84.06)

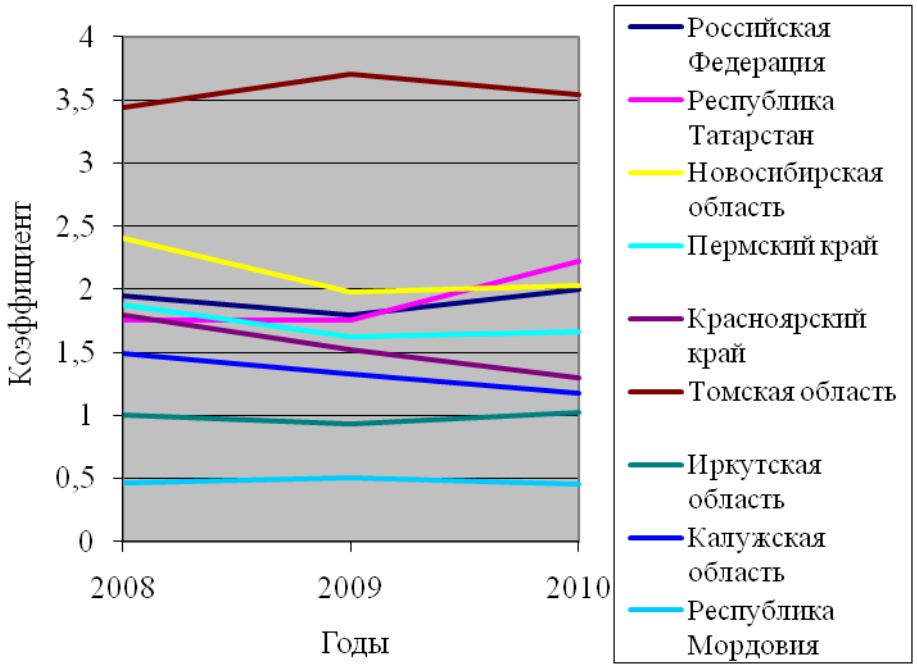


Рис.5. Коэффициент изобретательской активности в Российской Федерации и в регионах – членах Ассоциации инновационных регионов России в 2008-2010 гг.

По коэффициенту изобретательской активности в 2010 году Республика Татарстан уступает лишь Томской области, правда существенно - примерно в полтора раза.

2. Патентная ситуация в Республике Татарстан

2.1. Сведения о полученных патентах на изобретения

В 2010 год субъектами Республики Татарстан получено 602 патента на изобретения, из них 476 – получено юридическими лицами: 117 – вузами; 96 – научными организациями [9]; 263 – предприятиями; 126 патента получили физические лица. Из 602 патентов: количество патентов патентообладателей г. Казань составляет 326, количество патентов заявителей других городов и районов Республики Татарстан – 276 патента.

Динамика получения субъектами Республики Татарстан патентов на изобретения в 2005-2010 гг. приведена в таблице 12 и на рисунке 6.

[9] Научные организации – научно-исследовательские институты, научно-исследовательские, научно-технические, научно-производственные центры.

В соответствии с таблицей 12 в 2010 году, по сравнению с предыдущими годами, снизилось количество выданных патентов на изобретения среди научных организаций, предприятий и физических лиц. В то же время этот показатель вырос среди вузов.

Ведущие разработчики-патентообладатели среди вузов представлены на рисунке 7. В 2010 г. лидирующую позицию по количеству полученных патентов на изобретения занимает государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Казанский государственный технический университет им. А.Н. Туполева (30 патентов), государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет» (21 патент), на третьем месте – федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Государственный архитектурно-строительный университет» (14 патентов).

Таблица 12

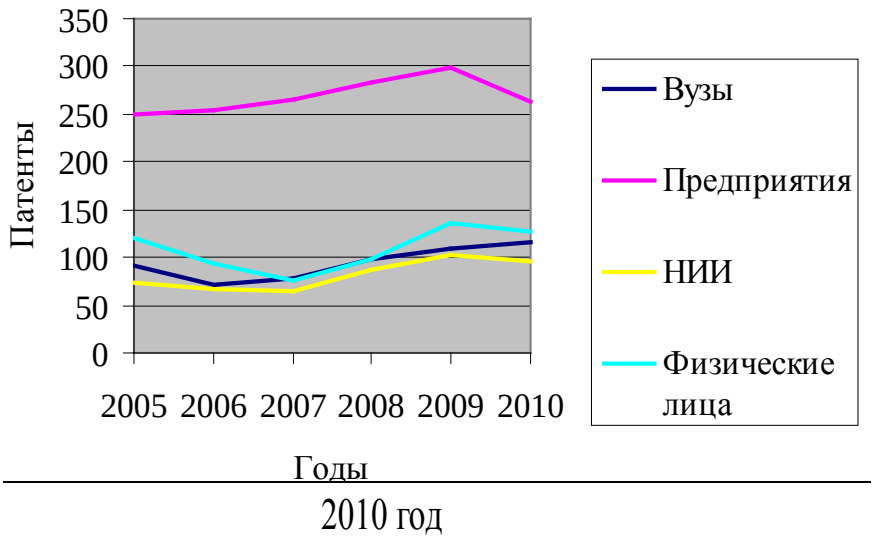
Динамика получения субъектами Республики Татарстан патентов на изобретения в 2005-2010 гг.

Выдано патентов	**Количество полученных патентов по годам**					
	2005	**2006**	**2007**	**2008**	**2009**	**2010**
Всего:	**533**	**485**	**521**	**566**	**646**	**602**
Юридические лица, в т.ч.:	**413 (77,5%)**	**392 (80,8%)**	**408 (84,5%)**	**467 (82,5%)**	**511 (79,1%)**	**476 (79,1%)**
Вузы	91 (22%)	71 (18,11%)	79 (19,4%)	97 (20,77%)	110 (21,5%)	117 (24,6%)
Научные организации	73 (17,7%)	67 (17%)	64 (15,7%)	87 (18,63%)	103 (20,2%)	96 (20,2%)
Предприятия, в т.ч.:	249 (60,3%)	254 (64,8%)	265 (65%)	283 (60,6%)	298 (58,3%)	263 (55,3%)
г. Казань	78	44	48	62	63	42
др. города и районы РТ	171	210	217	221	235	221
в т.ч. ОАО «Татнефть им. В.Д. Шашина»	107	150	182	172	157	185
Физические лица, в т.ч.:	**120 (22,5%)**	**93 (19,2%)**	**75 (14,4%)**	**99 (17,5%)**	**135 (20,9%)**	**126 (20,9%)**
г. Казань	91 (75,8%)	81 (87,1%)	59 (78,7 %)	51 (51,5%)	83 (61,5%)	93 (73,8%)
др. города и районы РТ	29 (24,2%)	12 (12,9%)	16 (21.3%)	48 (48,5%)	52 (38,5%)	33 (26,2%)

Среди предприятий Республики Татарстан по количеству полученных в 2010 году патентов лидирует Открытое акционерное общество «Татнефть» им. В.Д. Шашина (185 патентов), далее – ОАО «Нижнекамскнефтехим» (7 патентов) и ОАО «КАМАЗ» (5 патентов). Распределение среди предприятий Республики Татарстан по количеству полученных патентов представлено на рисунке 8.

Среди научных организаций Татарстана в 2010 году по количеству полученных патентов на изобретения в первую тройку вошли: государственное учрежде-

ние Научно-исследовательский центр Татарстана «Восстановительная травматология и ортопедия» (ГУ «НИЦТ «ВТО») (21 патент), федеральное казённое предприятие «Государственный научно-исследовательский институт химических продуктов» (ФКП «ГосНИИХП») (12 патентов), учреждение Российской академии наук Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук (ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН) (10 патентов). Распределение среди научных организаций Республики Татарстан по количеству полученных патентов представлено на рисунке 9.



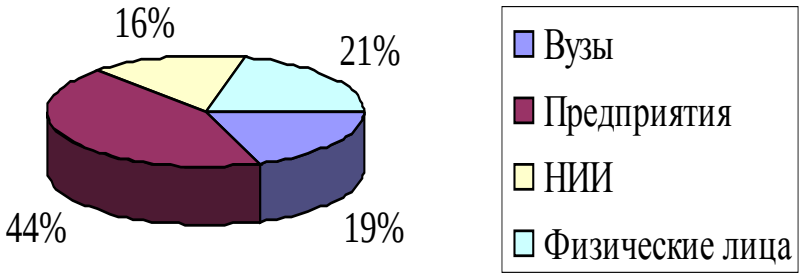


Рис. 6. Динамика получения субъектами Республики Татарстан патентов на изобретения в 2005-2010 гг

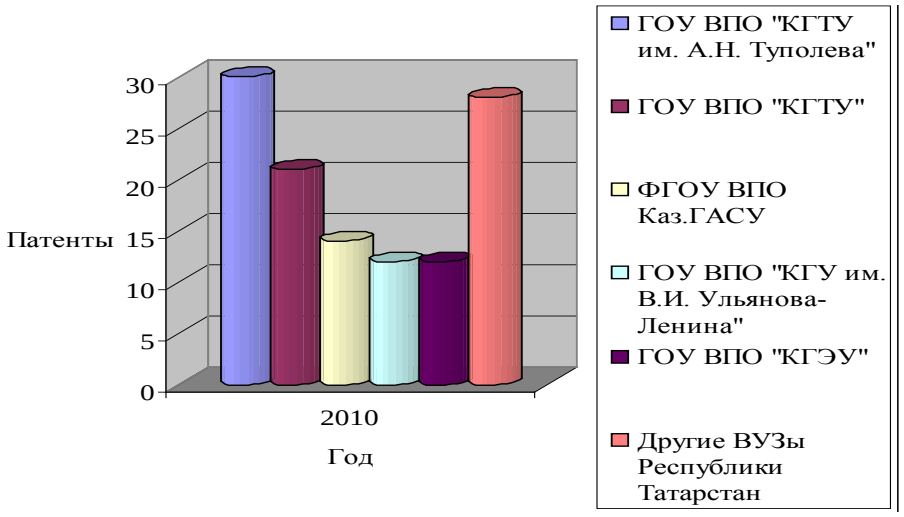


Рис. 7. Количество патентов на изобретения, полученные вузами Республики Татарстан в 2010 г.

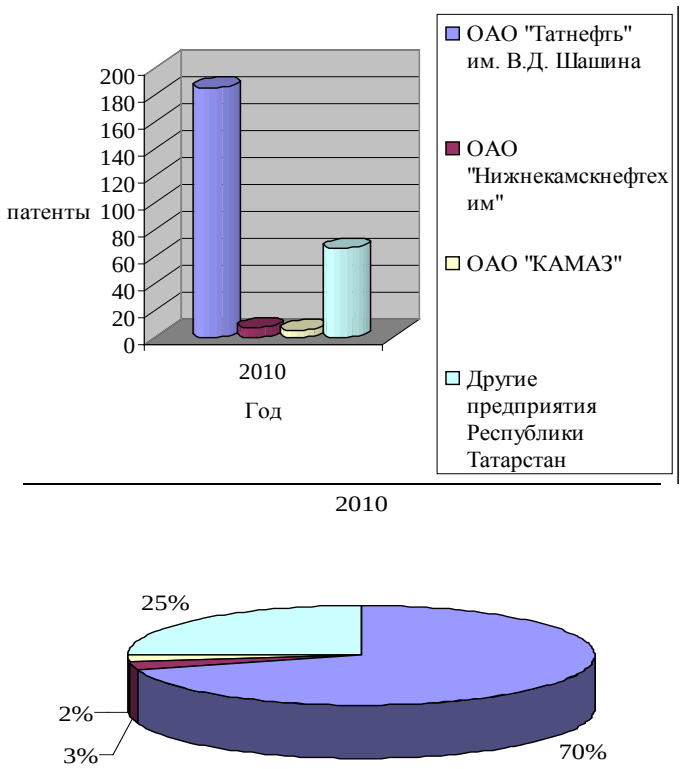


Рис. 8. Количество патентов на изобретения, полученные предприятиями Республики Татарстан в 2010 г.

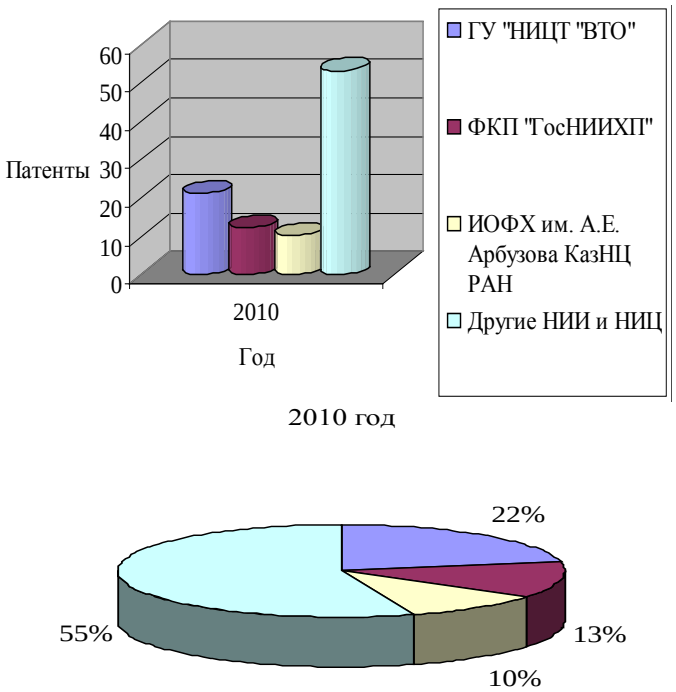


Рис. 9. Количество патентов на изобретения, полученные научными организациями Республики Татарстан в 2010 г.

В то же время многие выданные патенты не поддерживаются в силе их патентообладателями (в том числе, авторами изобретений), т.е. технические решения, защищенные данными патентами не получили коммерческого применения. Среди научных организаций и вузов количество патентов, прекративших действие, достигает 75-ти и более процентов. Причина – отсутствие необходимости (потребности, желания) в их коммерциализации, т.е. вовлечения их в хозяйственный оборот вследствие несовершенства действующего налогового законодательства. Исключение составляют промышленные предприятия, и в первую очередь ОАО «Татнефть», которые в современных условиях развития российской и международной экономики должны иметь конкурентоспособную продукцию.

2.2. Сведения об использовании объектов промышленной собственности в Республике Татарстан

Количество используемых патентов на изобретение патентообладателей Республики Татарстан увеличилось с 389 в 2009 году до 562 в 2010 году. Рост использования патентов на изобретение за один год составил 44,5%.

По статистическим данным формы федерального государственного статистического наблюдения №4-НТ (перечень) Республика Татарстан в 2005-2010 гг. заняла места в рейтинге регионов Российской Федерации по использованию объектов промышленной собственности, представленные в таблице 13, а динамика их использования объектов промышленной собственности в Республике Татарстан представлена на рисунке 10.

В соответствии с приведенными данными таблицы 13 количество используемых объектов промышленной собственности в Республике Татарстан с каждым годом увеличивается, что говорит о повышении экономической эффективности от их использования.

Таблица 13

Динамика использования объектов промышленной собственности в Республике Татарстан
(по статистическим данным формы федерального государственного
статистического наблюдения №4-НТ (перечень))

Объект ПС	2005			2006			2007			2008			2009			2010		
	Место в рейтинге		Кол.	Место в рейтинге		Кол.	Место в рейтинге		Кол.	Место в рейтинге		Кол.	Место в рей-тинге		Кол.	Место в рейтинге		Кол.
	РФ	ПФО		РФ	ПФО		РФ	ПФО		РФ	ПФО		РФ	ПФО		РФ	ПФО	
Изобретения	4	2	407	6	3	380	7	2	427	8	2	426	9	3	389	6	2	562
Полезные модели	3	3	110	6	3	153	6	3	171	10	5	123	4	2	201	3	1	266
Промышленные образцы	7	3	40	19	9	18	15	6	33	11	5	43	15	5	25	10	5	45

Примечание. Товарные знаки не подлежат статистическому учету по форме №4-НТ (перечень).

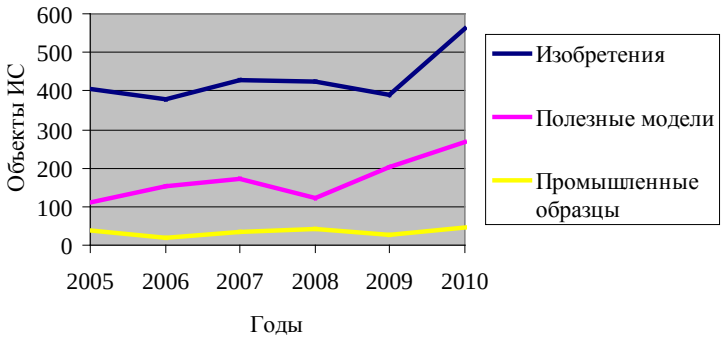


Рис. 10. Динамика использования объектов промышленной собственности в Республике Татарстан в 2005-2010 годах

2.3. Сведения об использовании объектов промышленной собственности в регионах Российской Федерации – членах Ассоциации инновационных регионов России

Место Республики Татарстан в рейтинге регионов Российской Федерации – членов Ассоциации инновационных регионов России по количеству используемых объектов промышленной собственности по итогам трех лет представлено в таблице 14.

Таблица 14

Использование объектов промышленной собственности в Республике Татарстан на фоне других членов Ассоциации инновационных регионов России в 2008-2010 гг.

(по статистическим данным формы федерального государственного статистического наблюдения №4-НТ (перечень))

Объект ПС	**2008**			**2009**			**2010**		
	Место в рейтинге		**Кол.**	**Место в рейтинге**		**Кол.**	**Место в рейтинге**		**Кол.**
	РФ	**АИРР**		**РФ**	**АИРР**		**РФ**	**АИРР**	
Изобретения	8	3	426	9	3	389	6	2	562
Полезные модели	10	3	123	4	1	201	3	1	266
Промышленные образцы	11	1	43	15	2	25	10	2	45
Примечание. Товарные знаки не подлежат статистическому учету по форме №4-НТ (перечень).									

Динамика использования патентов на изобретения российских регионов – членов Ассоциации инновационных регионов России в 2008-2010 г. представлена в таблице 15.

Таблица 15

Динамика использования патентов на изобретения российских регионов – членов Ассоциации инновационных регионов России в 2008-2010 гг. (статистические данные по ф. №4-НТ (перечень))

Количество используемых патентов	**Год**		
	2008	**2009**	**2010**
Пермский край	705	693	883
Республика Татарстан	**426**	**389**	**562**
Красноярский край	429	410	396
Иркутская область	180	219	216
Новосибирская область	92	79	145
Калужская область	73	72	81
Томская область	41	30	38
Республика Мордовия	16	14	15

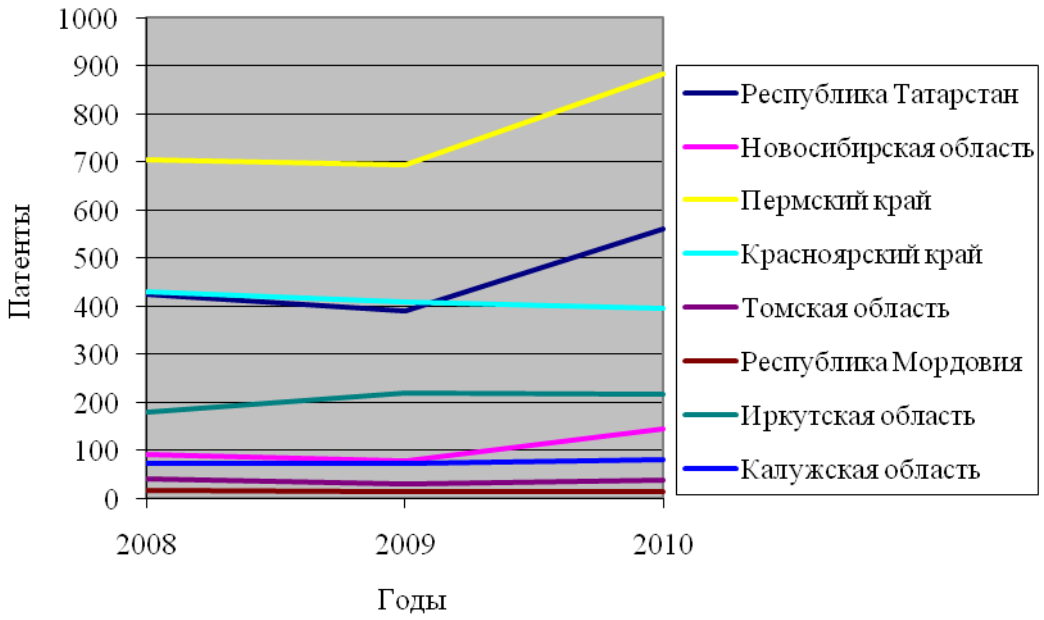


Рис. 11. Динамика использования объектов промышленной собственности (патенты на изобретения) российских регионов – членов Ассоциации инновационных регионов России в 2008-2010 гг.

Согласно приведенным данным таблицы 15 на протяжении трех лет Республика Татарстан занимает лидирующие позиции по использованию объектов промышленной собственности (патенты на изобретения) среди членов Ассоциации инновационных регионов России, уступая лишь Пермскому краю.

3. Сведения о патентно-лицензионной деятельности предприятий и организаций Республики Татарстан

Определяя понятие инновационной активности, как интенсивность осуществления экономическими субъектами деятельности по разработке и вовлечению новых технологий или усовершенствованных продуктов в хозяйственный оборот, то в данном направлении Республика Татарстан является развитым регионом.

В Республике Татарстан большое количество предприятий, научных организаций, вузов, которые в штате имеют собственных специалистов – патентоведов для выявления инновационных продуктов (Таблица 16).

Таблица 16

Сведения о патентно-лицензионных службах предприятий и организаций Республики Татарстан в 2010 году

№№ пп	**Наименование предприятия (организации) / Патентный орган**	**Количество работающих специалистов**
	Предприятия	
1.	ОАО «Татнефть» (г. Альметьевск) / ООО «» (г. Бугульма) Технический отдел	6
2.	ГАУЗ «Республиканская клиническая больница Министерства здравоохранения Республики Татарстан» / Отдел по патентно-изобретательской работе (патентный отдел)	6
3.	ОАО ОКБ "СОЮЗ" / Патентная служба	1
4.	ОАО «ТатНИИнефтемаш» / Патентная группа	1

№№ пп	Наименование предприятия (организации) / Патентный орган	Количество работающих специалистов
5.	ФГУП ««Федеральный научно-производственный центр «Радиоэлектроника» им. В.И. Шимко» / Патентное бюро	3
6.	КФ КБ ОАО «Туполев» / Исполняющий обязанности инженера по изобретательству и рационализаторству	1
7.	ОАО «Нижнекамскнефтехим» / Патентный отдел	4
8.	ОАО «Казаньоргсинтез» / Отдел патентной и изобретательской работы (ОПИР)	6
9.	ОАО «КАМАЗ» / «Бюро по патентно-лицензионной и изобретательской работе»	7
10.	ОАО «Нижнекамскшина» / Отдел управления активами	8
11.	ОАО «Казанское моторостроительное производственное объединение» / Отдел планирования новой техники	Информация не предоставлена
12.	ООО «Газпром Трансгаз Казань» / Технический отдел	1
13.	ОАО «Химзавод им. Л.Я.Карпова» / Технический отдел (ведущий инженер по рационализаторству и изобретательству)	1
14.	Федеральное казенное предприятие "Казанский государственный казенный пороховой завод" / Патентного отдела не существует. Этой работой занимается Главный специалист	1
15.	ОАО «Казанский медико-инструментальный завод" / Технический отдел. Этой работой занимается конструктор	1
16.	Открытое акционерное общество «Казанский электромеханический завод» / Отдела нет. Этой работой занимается Метролог.	1
17.	ОАО «Завод Элекон" / Патентная служба	1
18.	ОАО «Производственное объединение Елабужский автомобильный завод» / Штатной единицы нет. Этой работой занимается специалист из отдела департамента качества	
19.	ОАО «АЛНАС» / Бюро информации патентоведения и рационализации	2
20.	ЗАО «КВАРТ» / Научно-технический комплекс	18
21.	ОАО «Казанский завод “Электроприбор” / Подотдел инженерного центра «Новые разработки»	Информация не предоставлена
22.	ОАО «Казанский Завод Синтетического Каучука» / Патентно-лицензионный отдел	1 (всего по штатному расписанию 3 чел.)
23.	ОАО «Казанский завод компрессорного машиностроения» / Отдел научно-технической информации	Информация не предоставлена
24.	ОАО «Казанский вертолетный завод» / Бюро по учету результатов интеллектуальной деятельности и рационализации	3
25.	ОАО «Зеленодольский завод им. А.М.Горького» / Патентный отдел	1
26.	ООО «Научно-производственное предприятие «Авиагаз-союз плюс» / Отдела нет. Привлекают со стороны	Информация не предоставлена
	Технопарки	
27.	ЗАО «Инновационно-производственный технопарк «Идея» (г. Казань) / Отдела	-

№№ пп	Наименование предприятия (организации) / Патентный орган	Количество работающих специалистов
	нет.	
28.	Бизнес-инкубатор «Свияга» / Отдел управления интеллектуальной собственностью	1
29.	Инновационно-производственный Технопарк «Идея-Юго-восток» / Отдела нет. Разработками не занимаются	-
30.	Государственное автономное учреждение «Бизнес-инкубатор г. Набережные Челны» / Отдела нет.	-
31.	Технополис «Химград» / Соглашение с ООО «Ди энд Эл Оценка»	Информация не предоставлена
	Научные организации	
32.	ГУП Республики Татарстан «Татарстанский центр научно-технической информации» / Патентная служба	4
33.	Учреждение Российской академии наук Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН (ИОФХ им. А.Е.Арбузова КНЦ РАН) / Патентный отдел	5
34.	Федеральное казённое предприятие «Государственный научно-исследовательский институт химических продуктов» (ФКП «ГосНИИХП») / Отдел научно-технической информации	Информация не предоставлена
35.	ФГУП «ЦНИИгеолнеруд» / Патентная группа	1
36.	ОАО «НИИнефтепромхим" / Отдел патентно-лицензионной работы и информации	3
37.	ЗАО «НИИТурбокомпрессор" / Отдел сертификации и промышленной безопасности и патентов	Информация не предоставлена
	Вузы	
38.	ФГОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ» / Отдел интеллектуальной собственности и информационно-патентного обслуживания учебным процессом	5
39.	ФГОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет / Патентно-лицензионный отдел при УНИД	3
40.	ФГОУ ВПО «Казанская государственная академия ветеринарной медицины им. Н.Э. Баумана / Научно-информационный отдел	2
41.	ФГОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (КХТИ) / Отдел патентно-изобретательской деятельности	5
42.	ФГОУ ВПО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет» (КГАСУ) / Отдел патентной и изобретательской работы (ОПИР)	4
43.	ГОУ ВПО «Камская государственная инженерно-экономическая академия» (ИНЭКА) / Патентное бюро	3
44.	ФГОУ ВПО «Казанский государственный медицинский университет» (КГМУ) / Отдела нет. Этой работой занимается инженер по инновациям.	1
45.	ФГОУ ВПО «Казанский государственный энергетический университет (КГЭУ) / Патентно-информационный отдел	1
46.	ГОУ ДПО КГМА Федерального агентства по здравоохранению и социальному развитию / Научный отдел	3

4. Подготовка специалистов в сфере интеллектуальной собственности

По данным на 01.1.11.2011 на территории Республики Татарстан имеются следующие организации, выполняющие обучение специалистов в области интеллектуальной собственности:

- **Общество изобретателей и рационализаторов Республики Татарстан**, г. Казань: Курсы повышения квалификации по программе «Патентовед и организатор изобретательской и рационализаторской работы на предприятиях и в организациях» объемом 120 академических часов. Документ по окончанию обучения: свидетельство о повышении квалификации;

- **ГУП РТ «Татарстанский ЦНТИ»**, г. Казань: Семинары по вопросам интеллектуальной собственности;

- **ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»** (КФУ), г. Казань: При выборе гражданско-правовой специализации на Юридическом факультете КФУ студенты проходят курс «Интеллектуальная собственность». Отдельной специальности по интеллектуальной собственности на данном факультете не предусмотрено;

- **Институт экономики и финансов при КФУ:** В рамках магистратуры по программе «Экономика фирмы», студенты проходят курс по дисциплине: «Управление интеллектуальной собственностью»;

- **Казанский национальный исследовательский технологический университет**, г. Казань: При обучении на всех специализациях студенты проходят курс «Защита интеллектуальной собственности»;

- **Университет управления ТИСБИ**, г. Казань: При обучении на всех специализациях студенты проходят курс «Экономико – правовые основы интеллектуальной собственности»;

- **ГОУ ВПО «Камская государственная инженерно-экономическая академия»**, г. Набережные Челны: При обучении на всех специализациях студенты проходят курс «Патентоведение», «Защита интеллектуальной собственности», «Основы научно – технического творчества»;

- **Казанский социально-юридический институт**, г. Казань: При обучении на всех специализациях студенты проходят курс «Право интеллектуальной собственности».

В рамках реализации мероприятий, предусмотренных Соглашением о сотрудничестве между Федеральной службой по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам и Правительством Республики Татарстан № 396 от 18.03.2011, Роспатент оказывает помощь в подготовке и переподготовке специалистов организаций, зарегистрированных на территории Республики Татарстан, в сфере правовой охраны и коммерциализации интеллектуальной собственности.

ГОУ ВПО «Российская государственная академия интеллектуальной собственности» (РГАИС), г. Москва - подведомственная организация Роспатента - единственное образовательное учреждение, которое более 40 лет оказывает образовательные услуги в области интеллектуальной собственности. РГАИС предлагает различные образовательные программы обучения специалистов факультета повышения квалификации, профессиональной переподготовки и управленческого консультирования РГАИС.

ГУП РТ «Татарстанский ЦНТИ» совместно с Министерством экономики Республики Татарстан провели в сентябре-ноябре 2011 г. анкетирование на предмет заинтересованности предприятий в обучении в области интеллектуальной собственности. Опрос был проведен среди 123 предприятий Республики Татарстан.

Получены следующие сведения о заинтересовавших программах РГАИС и предполагаемом количестве специалистов: 28,6% предприятий, давших официальный ответ, заинтересованы в обучении 44 специалистов в области интеллектуальной собственности, 71,4% – интереса не проявили (основной причиной отказа в обучении является отсутствие потребности в подготовке специалистов по указанному перечню образовательных программ в области интеллектуальной собственности). Информация о заинтересовавших программах по опросу приведена в таблице 17.

Таблица 17

Сведения об образовательных программах в области интеллектуальной собственности, востребованных в Республике Татарстан в 2010 году

№№ пп.	**Название образовательной программы**	**Вид дополнительного образования**	**Количество специалистов, чел. (в %)**
1.	«Патентовед»	ПП	2 (4,5%)
2.	«Интеллектуальная собственность. Патентоведение»	ПП	7 (16%)
3.	«Коммерческое использование интеллектуальной собственности в экономической деятельности предприятий»	ПП	2 (4,5%)
4.	«Правовая охрана и защита интеллектуальной собственности»	ПП	1 (2,3%)
5.	«Интеллектуальная собственности в инновационной деятельности предприятия»	ПК	1 (2,3%)
6.	«Использование инновационных технологий в образовательном процессе»	ПК	3 (6,8%)
7.	«Актуальные вопросы правовой охраны интеллектуальной собственности (проблемный семинар)»	ПК	1 (2,3%)
8.	«Подготовка кандидатов в патентные поверенные (подготовка к сдаче экзаменов)» - изобретения и полезные модели	ПК	3 (6,8%)
9.	Семинар-лекция «Возможности правовой охраны изобретений и полезных моделей в свете Части IV ГК РФ»	ПК	2 (4,5%)
10.	Модульная программа «Интеллектуальная собственность в организации»	ПК	5 (11,4%)
11.	«Правовые аспекты взаимодействия инвесторов, авторов и менеджеров инновационного проекта» (авторская программа профессора И.С.Мухамедшина, РГАИС)	ПК	5 (11,4%)
12.	«Возможности правовой охраны компьютерного программного обеспечения» (авторская программа доцента О.В. Ревинского, РГАИС)	ПК	1 (2,3%)
13.	Семинары по направлению: «Правовая охрана объектов интеллектуальной собственности»	ПК	2 (4,5%)
14.	Особенности бюджетного учета ИС в свете нового законодательства	ПК	4 (9%)
15.	Бухгалтерский и налоговый учет НМА в коммерческих организациях	ПК	5 (11,4%)
Сокращения: ПП – профессиональная переподготовка; ПК – повышение квалификации.			

Список использованных источников

1. Годовой отчет о деятельности Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам (Роспатент). 2005 г. [электронный ресурс] / - М., Роспатент. – 2006. http://www.fips.ru.
2. Годовой отчет о деятельности Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам (Роспатент). 2006 г. [электронный ресурс] / - М., Роспатент. – 2007. http://www.fips.ru.
3. Годовой отчет о деятельности Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам (Роспатент). 2007 г. [электронный ресурс] / - М., Роспатент. – 2008. http://www.fips.ru.
4. Годовой отчет о деятельности Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам (Роспатент). 2008 г. [электронный ресурс] / - М., Роспатент. – 2009. http://www.fips.ru.
5. Годовой отчет о деятельности Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам (Роспатент). 2009 г. [электронный ресурс] / - М., Роспатент. – 2010. http://www.fips.ru.
6. Годовой отчет о деятельности Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам (Роспатент). 2010 г. [электронный ресурс] / - М., Роспатент. – 2011. http://www.fips.ru
7. Государственная политика Республики Татарстан в области управления интеллектуальной собственностью. Ибрагимов А.Э., Салимов Р.И. // «Научный Татарстан», Казань, 2006 г. – С. 60-62.
8. Государственная политика Республики Татарстан в области управления интеллектуальной собственностью. Ибрагимов А.Э., Салимов Р.И. Сборник материалов деловой программы VII Московского международного салона инноваций и инвестиций. Конференция «Национальные приоритеты развития России: образование, наука, инновации», 5-8 февраля 2007 г., Москва, Всероссийский выставочный центр. Под редакцией Гагарина Б.В., Лымаря А.М, Шишова В.П., Шмельковой Н.Г. [электронный ресурс] / - Электрон. дан. – М.: Изд-во ФГУ НИИ РИНКЦЭ, 2007. - 1 электрон. опт. диск (CD-R).
9. Патентный поиск на базе Республиканского фонда Татарстанского ЦНТИ. Горячкин В.П., Гурьянова И.А., Салимов Р.И. Материалы IV Международной научно-практической конференции «Автомобиль и техносфера», Казань, 14 – 16 июня 2005 г. Казань: Казан. гос. техн. университет им. А.Н. Туполева, 2005. – С. 316.
10. Постановление Правительства Российской Федерации от 4 мая 2005 года № 284 «О государственном учете результатов научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ гражданского назначения».
11. Ибрагимов А.Э., Салимов Р.И., В.А. Арсланов. Разработка системы учета и управления результатами научно-технической деятельности Республики Татарстан. Информация, инновации, инвестиции: Материалы международной научно-практической конференции (21–22 ноября 2007 года). – Уфа: Гилем, 2007.- С. 18–23. ISBN 978–5–7501–0875–6..
12. Стратегия развития науки и инноваций в Российской Федерации на период до 2015 года (утверждена Межведомственной комиссией по научно-инновационной политике при Министерстве образования и науки Российской Федерации (протокол от 15 февраля 2006 г. № 1)).
13. Стратегия развития научной и инновационной деятельности в Республике Татарстан до 2015 года (утверждена Указом Президента Республики Татарстан от 17.07.2008 года № УП-293.

14. Постановление Кабинета Министров Республики Татарстан от 18.05.2009 г. № 319 «О Плане мероприятий по реализации Стратегии развития научной и инновационной деятельности в Республике Татарстан на период до 2015 года».

15. Абдуллин А.Л., Дегтярев Г.Л., Мингалеев Г.Ф., Салимов Р.И. Методические аспекты оценки и освоения интеллектуального потенциала Республики Татарстан / А.Л. Абдуллин, Г.Л. Дегтярев, Г.Ф. Мингалеев, Р.И. Салимов // Научный Татарстан, Казань. – 2008. – № 3. – С. 33-41.

16. Салимов Р.И. Создание и развитие регионального рынка интеллектуальной собственности на примере Республики Татарстан. // Роль і значення інтеллектуально ї власності в інноваційному развитку економіки / Матеріали І Міжнародно ї науково практично ї конференції. – Хмельницький: ХмЦНТЕІ. 2009. – С. 239-240.

17. Салимов Р.И. Государственная система научно-технической информации Республики Татарстан, как инструмент государственной поддержки исследований и разработок в области наноиндустрии. // Материалы X Международной научной конференции «Нанотехнологии в промышленности» «Нанотех 2009», Казань, 8 – 11 декабря 2009 г., Казань: Изд-во Казан. гос. техн. ун-та, 2009. – С. 121-131.

18. Салимов Р.И. Роль научно-общественных организаций в формировании государственной системы научно-технической информации Республики Татарстан. // Материалы Международной научно-практической конференции «Роль неправительственных научно-общественных организаций в решении проблем, связанных с разработкой и внедрением инновационных технологий во всех сферах человеческой деятельности» (1 часть) / Вестник Академии информатизации Республики Татарстан и Академии государственного и муниципального управления при Президенте Республики Татарстан. – Казань: Изд-во «Центр инновационных технологий». 2009. – С. 59-64.

19. Адельшин А.Б., Бусарев А.В., Кордончик Д.М., Хисамеева Л.Р., Горячкин В.П., Салимов Р.И. Создание отраслевого информационного центра коллективного пользования для подготовки кадров высшей квалификации по специальности «Водоснабжение и водоотведение». Интеграционные процессы в современном профессиональном образовании. Материалы Международной научно-практической конференции (г. Казань, 22 апреля 2010 года./ Под общей редакцией д.п.н. Е.А. Корчагина; д.п.н. Р.С. Сафина. – Казань: КГАСУ, 2010. – С.54-56. ISBN 978-5-7829-0255-1.

20. Салимов Р.И. Освоение интеллектуального потенциала при реализации государственной политики Республики Татарстан в сфере создания государственной системы научно-технической информации Республики Татарстан. // Доклады IX Международной конференции «Развитие информатизации и государственной системы научно-технической информации» (Минск, 18 ноября 2010 г.). – Минск: ОИПИ НАН Беларуси, 2010. С. 43-48. ISBN 978-985-6744-64-1.

21. Салимов Р.И. Концептуальные положения развития регионального рынка интеллектуальной собственности на примере Республики Татарстан. // Труды XI Международной научно-практической конференции «Нанотехнологии в промышленности» «NANOTECH'2010». Т.I. Казань, 8 – 11 декабря 2010 г., Казань: Изд-во Казан. гос. техн. ун-та, 2010. – С. 288-294 (ISBN 978-5-7579-1533-1).

22. Горячкин В.П., Салимов Р.И. Состояние правовой охраны и использования объектов интеллектуальной собственности в Республике Татарстан. // Труды XI Международной научно-практической конференции «Нанотехнологии в промышленности» «NANOTECH'2010». Т.I. Казань, 8 – 11 декабря 2010 г., Казань: Изд-во Казан. гос. техн. ун-та, 2010. – С. 305-316 (ISBN 978-5-7579-1533-1).

23. Горячкин В.П., Салимов Р.И., Хилалова Д.В.Состояние правовой охраны и использования объектов интеллектуальной собственности в Республике Татарстан (2010 год). // Материалы VI Международной научно-практической конфе-

ренции «Автомобиль и техносфера» (ICATS’2011), Казань, 15-17 июня 2011 г. Казань: ЗАО «Мир без границ», 2011. С. 222. ISBN 978-5-901947-14-2. ([электронный ресурс] / - Электрон. дан. – Труды VI Международной научно-практической конференции «Автомобиль и техносфера» (ICATS’2011), Казань, 15-17 июня 2011 г. Казань: ЗАО «Мир без границ», 2011. ISBN 978-5-9638-0002-7.).

24. Горячкин В.П., Салимов Р.И., Багаутдинова Е.В., Хилалова Д.В. Принципы построения и функционирования республиканской системы научно-технической информации. // Международная конференция Информационное общество: Состояние и тенденции межгосударственного обмена научно-технической информацией в СНГ. – М.: ВИНИТИ РАН. 2011. С. 35-36. ISBN 978-5-94577-038-6.

25. Горячкин В.П., Салимов Р.И. К вопросу создания региональной государственной системы научно-технической информации. Международная конференция Информационное общество: Состояние и тенденции межгосударственного обмена научно-технической информацией в СНГ. – М.: ВИНИТИ РАН. 2011. С. 37-39. ISBN 978-5-94577-038-6.

26. R.I. Salimov, G.F. Mingaleev. The Regional Policy of Industrial IPM Services for the Development of Knowledge Potential in Russia. // Implementing International Services. A Tailorable Method for Market Assessment, Modularization, and Process Transfer (Eds. T. Böhmann, W. Burr, T. Herrmann, H. Krcmar). Gabler Verlag. Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, 2011. pp. 423-435. ISBN 978-3-8349-1577-1.

Секция 5

НАНОТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

РАЗРАБОТКА НАНОАДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ МИКОТОКСИНОВ

А.В. Иванов, М.Я. Тремасов, Э.И. Семёнов, Н.Н. Мишина, А.Р. Валиев, Л.Р. Валиуллин,
Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности (ФЦТРБ-ВНИВИ), г. Казань

Аннотация. Разработан наноадсорбент для нейтрализации микотоксинов на основе полисахаридсодержащего растительного сырья с фиксированными наночастицами.

Annotation. The nanosorbent is developed for neutralization of mycotoxins on a basis polysaccharide vegetative raw materials with the fixed nanoparticles.

Ключевые слова: наноадсорбент, микотоксины

Загрязнение кормов и продовольственного сырья вторичными метаболитами микроскопических грибов – микотоксинами представляет как непосредственную опасность для здоровья человека и сельскохозяйственных животных и птиц, так и является причиной экономического ущерба. Поскольку микотоксины являются бичом животноводства и птицеводства, то для снижения риска поступления микотоксинов человеку через мясо, молоко и яйцо, необходимо предотвращать потребление недоброкачественных кормов животными и птицей. Однако если токсичные корма исключаются из рациона, слаботоксичные все же скармливаются животным. Для снижения риска поступления микотоксинов в организм животных и птиц в корма и для исключения перехода токсинов в продукцию применяют различные адсорбенты (Тремасов М.Я. с соавт., 2002; Иванов А.В., 2008).

Применение нано адсорбентов является перспективным и заманчивым направлением. Высокая удельная поверхность (в расчете на единицу массы) наноматериалов увеличивает их адсорбционную емкость, химическую реакционную способность и каталитические свойства. Но при этом, возможна адсорбция на наночастицах различных контаминантов и облегчение их транспорта внутрь клетки, что резко увеличивает токсичность последних.

Во ФГБУ «Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности» (г Казань) разработан наноадсорбент микотоксинов. Он создан на основе кислотодетергентного полисахаридсодержащего растительного сырья, очищенного от крахмалистых углеводов и белковых соединений. Повышение удельной поверхности адсорбента, позволяет применять его в гораздо меньших количествах. Особенностью нового наноадсорбента является то, что методом карбонизации и специальной обработки, получили фиксированные наночастицы углерода на матрице волокон, что позволило получить адсорбент сочетающего в себе положительные свойства органических пищевых волокон и неорганического адсорбента, с фиксированными наночастицами.

Однако нельзя упускать из виду и влияние на адсорбционные свойства по отношению к микотоксинам структурных свойств волокон и наночастиц углерода, которые на сегодня во взаимосвязи с адсорбционными свойствами по отношению к микотоксинам не изучены.

Цель работы – определение взаимосвязи адсорбции Т-2 токсина наноадсорбентов на основе растительных полисахаридов.

Результаты. Для получения адсорбентов с различными структурными свойствами растительные полисахариды обрабатывались в различных условиях. Полученные адсорбенты оценивались по содержанию сырого протеина (методом Кьельдаля) и белка (методом Барнштейна) по ГОСТ 20083-74

У образцов определялось удельная поверхность методом Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ) – по адсорбции азота (Nelsen F.M., Eggertsen F.T., 1958). Метод БЭТ применяется для определения удельной поверхности адсорбентов, высушенных до постоянной массы. Методом ЯМР-релаксации на резонансной частоте 19 МГц производили измерения протонных магнитных релаксационных сигналов. Измерения производили на приборе Спин-Трек, производства ООО «Резонансные системы». Используя значения амплитуд и времен ядерной магнитной релаксации, вычислены удельная поверхность, общий объем пор, количество активных центров методами, изложенными в работах (Грунин Ю.Б., 1989; Гогелашвили Г.Ш., 1996).

Ниже приведены краткие характеристики понятий, используемых в данной работе.

Удельная поверхность - отражает площадь поверхности, которую занимает монослой адсорбата – воды (по методу ЯМР) либо азота (по методу БЭТ).

Общий объем микропор - отражает суммарный объем сорбированной воды порами клеточной стенки при условии точки росы (p/ps=1).

Активные адсорбционные центры – это центры взаимодействия, расположенные на поверхности адсорбента, образующие водородные связи с молекулами воды. Показатель отражает адсорбционные свойства клеточной стенки по отношению к молекулам воды.

Адсорбцию Т-2 токсина проводили при температуре 38 °С, pH 7,0 и соотношении токсин : адсорбент 1 : 1000; количественное определение остаточных количеств Т - 2 токсина проводили согласно существующим ГОСТ.

Полученные результаты представлены в таблице 1-2

Таблица 1. Влияние способов и условий обработки волокон полисахаридов растительного сырья на абсолютно сухой остаток.

Способ обработки биомассы	Краткие условия обработки биомассы	Выход, %
Схема 1. Растительные полисахариды	Инактивация при температуре 105 °С до постоянной массы	100
Схема 2. Спец. обработка с карбонизацией	При 160^0С. Сушка до постоянной массы.	69,7
Схема 3. Спец. обработка с карбонизацией	При 160^0С, Трехкратная промывка. Сушка до постоянной массы.	58,3
Схема 4. Спец. обработка с карбонизацией	При 90^0С. Сушка до постоянной массы	76,9
Схема 5. Спец. обработка с карбонизацией	При 90^0С. Трехкратная промывка. Сушка до постоянной массы.	65,7
Схема 6. Ферментативный гидролиз, спец. обработка с карбонизацией	12 часов при pH 8,5, трехкратная промывка, сушка до постоянной массы	47,8
Схема 7. Двустадийный ферментативный гидролиз, спец. обработка с карбонизацией	1 стадия -11 часов, 2 стадия – 12 часов при pH 8,5. Трехкратная промывка осадка. Сушка до постоянной массы	36,7

Как видно из результатов, представленных в таблице 1, все способы обработки приводят к потере массы. Однако, как видно из результатов, представленных в таблице 2, воздействие ферментов на белки растительных волокон и другие компоненты, присутствующие в растительных волокнах, неоднозначно. Анализ этих результатов позволяет сделать вывод о том, что примененные методы обработки приводят к существенному изменению химического состава полученных адсорбентов, их структурных и адсорбционных свойств неадекватных выходу продукта.

Таблица 2. Влияние структурных свойств обработанных полисахаридов на адсорбцию Т-2 токсина

Показатель	Схема обработки						
	1	2	3	4	5	6	7
Содержание сырого протеина, %	24,3	19,6	19,1	22,3	20,4	14,8	6,5
Содержание белка, %	21,6	17,3	16,9	19,7	17,8	13,6	5,2
Удельная поверхность (метод БЭТ), $м^2$/ г	0,104	1,1	0,95	0,97	0,84	0,9	0,85
Удельная поверхность(метод ЯМР), $м^2$/ г	42,33	3651,8	3004,9	3237,2	2916,3	3831,4	3548,6
Количество активных центров, х 10^{20}/г	4,05	31,8	29,4	27,4	24,8	51,3	58,4
Общий объем микропор (по методу ЯМР), $м^3$/г	0,24	2,64	2,37	2,41	2,24	2,19	2,31
Эффективность адсорбции Т-2 токсина, %	34,9	81,4	73,6	77,4	68,5	99,3	95,4

Специальная обработка с последующей карбонизацией увеличивает на порядок удельную поверхность и количество активных центров. Трёхкратная промывка снижает эти показатели незначительно, однако позволяет избавиться от нефиксированных частиц углерода. Обработка при 90^0С предпочтительней, так как при этом лучше сохраняются свойства волокон.

Ферментативный гидролиз позволяет эффективно удалять азотсодержащие вещества, о чем можно судить по значению показателей белка и сырого протеина в адсорбенте. Наблюдается снижение удельной поверхности, определенной методом БЭТ. В тоже время количество активных адсорбционных центров выше, при этом общий объем микропор ниже, чем у адсорбентов, полученных без ферментативной обработки. При этом адсорбция Т-2 токсина этим адсорбентом увеличивается до 99%.

Представленные результаты эксперимента показывают, что удаление белков приводит к увеличению адсорбции токсина. Общий объем микропор в адсорбенте, полученным двухстадийным способом обработки выше, чем в адсорбенте, полученным одностадийным способом обработки биомассы. Видимо, на адсорбцию

Т-2 токсина повлияли эти параметры структуры, увеличив доступность Т-2 токсина к активным центрам полисахаридов.

На основании проведенных исследований по определению структурных свойств наноадсорбентов на основе растительных полисахаридов, эффективности адсорбции ими Т-2 токсина можно сделать следующие выводы:

1. На доступность центров адсорбции Т-2 токсина наноадсорбентом влияет общий объем микропор и удельная поверхность.

2. Для получения эффективного наноадсорбента Т-2 токсина на основе полисахаридов необходимо как снижение содержания в нём белка, так и увеличение объема микропор и удельной поверхности.

Литература

1. Гогелашвили Г.Ш. Исследование надмолекулярной структуры материалов на основе целлюлозы импульсным методом ЯМР. Йошкар-Ола, Канд. дисс. 1996, с.140.

2. Грунин Ю.Б. Анализ системы целлюлоза-вода модифицированными методами протонного резонанса. Доктр. дисс.- Рига: 1989. с.486.

3. Nelsen F.M., Eggertsen F.T. Adsorption Measurements by a Continuous Flow Method // Analytical Chemistry - Vol.30, №.8, 1958 – P. 1387-1390

4. Иванов, А.В. Микотоксикозы животных (этиология, диагностика, лечение, профилактика) / А.В. Иванов, М.Я. Тремасов, К.Х. Папуниди и др. – М.: Колос, 2008 – 177 с.

5. Тремасов, М.Я. Профилактика микотоксикозов животных в России / М.Я. Тремасов // Ветеринария. – 2002. - №9. – с. 3-8.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОАДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ МИКОТОКСИНОВ

А.В. Иванов, М.Я. Тремасов, Э.И. Семёнов, Э.И. Губеева, А.Р. Валиев, Л.Р. Валиуллин, С.А. Танасева,
Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности (ФЦТРБ-ВНИВИ), г. Казань

Аннотация. Разработан наноадсорбент для нейтрализации микотоксинов на основе полисахаридсодержащего растительного сырья с фиксированными наночастицами. Изучена его эффективность при микотоксикозах.

Annotation. The nanosorbent is developed for neutralization of mycotoxins on a basis polysaccharide vegetative raw materials with the fixed nanoparticles.

Ключевые слова: наноадсорбент, микотоксины

Микотоксины относятся к одной из доминирующих в последние годы групп биогенных ядов, загрязняющих как корма, так и продукты питания. При потреблении таких кормов и продуктов питания у животных и человека возникают отравления - микотоксикозы (Кузнецов А.Ф., 2001; Иванов А.В. с соавт., 2008; Fink –Gremmels J., 2006; Trevor K., 2006).

Для снижения риска поступления микотоксинов в организм животных и птиц, и для исключения перехода токсинов в продукцию применяют различные адсорбенты. Из множества существующих мер профилактики микотоксикозов: аграрных, правильного хранения кормов, обработке препаратами химического и биологического происхождения и т.д., в последнее время, все большее распространение находят энтеросорбенты растительного происхождения (в частности из полисахарид сырья) из-за совокупности свойств предъявляемых, к профилактическим препаратам: экономичность, физиологичность, безвредность, низкий процент вводимости в рацион, избирательность сорбции и т.д (Тремасов М.Я. с соавт., 2002).

Несмотря на успешное применение растительных энтеросорбентов при отравлении животных тяжелыми металлами, ПХБ, нитрозаминами и другими токсическими соединениями экзогенного и эндогенного происхождения (Kritchevsky D.,1985; Olsen M. et al, 1991), исследования их действия при микотоксикозах единичны (Тутельян В.А. и др., 1994; Кравченко Л.В., Л.И. Авреньева, 2002, Марковский Ю.И., 2007; Косинкова И.А., 2008; Carson and Smith, 1983), и совершенно отсутствуют данные о полисахаридсодержащих нано-адсорбентах.

Применение нано адсорбентов является перспективным и заманчивым направлением. Высокая удельная поверхность (в расчете на единицу массы) наноматериалов увеличивает их адсорбционную емкость, химическую реакционную способность и каталитические свойства. Общепризнано, что наноматериалы могут обладать совершенно иными физико-химическими свойствами и биологическим (в том числе токсическим) действием, чем вещества в обычном физико-химическом состоянии, в связи с чем, их и относят к новым видам материалов и продукции. Так, из-за своей высокоразвитой поверхности наночастицы обладают свойствами высокоэффективных адсорбентов, то есть, способны поглощать на единицу своей массы во много раз больше адсорбируемых веществ, чем макроскопические дисперсии. Но при этом, возможна адсорбция на наночастицах различных контаминантов и облегчение их транспорта внутрь клетки, что резко уве-

личивает токсичность последних. Многие наноматериалы обладают гидрофобными свойствами или являются электрически заряженными, что усиливает как процессы адсорбции на них различных токсикантов, так и их способность проникать через барьеры организма.

Во ФГБУ «Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности» (г Казань) разработан наноадсорбент микотоксинов. Он создан на основе кислотодетергентного полисахаридсодержащего растительного сырья, очищенного от крахмалистых углеводов и белковых соединений. Повышение удельной поверхности адсорбента, позволяет применять его в гораздо меньших количествах. Особенностью нового наноадсорбента является то, что методом карбонизации и специальной обработки, получили фиксированные наночастицы углерода на матрице волокон, что позволило получить адсорбент сочетающего в себе положительные свойства органических пищевых волокон и неорганического адсорбента, с фиксированными наночастицами.

Цель эксперимента: изучить эффективность наноэнтеросорбента микотоксинов при алиментарном микотоксикозе, с исследованием гематологических, биохимических и гистологических показателей организма.

Материалы и методы. Для экспериментов использовались самцы нелинейных белых крыс массой тела 180-200 г. Были сформированы 3 группы животных по 20 крыс в каждой. Первой группе животным скармливали вволю естественно контаминированный микотоксинами корм, содержащий Т-2 токсин в концентрации 138,2 мкг/кг, НТ-2 токсин в концентрации 184,7 мкг/кг и афлатоксин B_1 в концентрации 84,5 мкг/кг корма. Второй группе крыс давали этот же корм, тщательно смешанный с энтеросорбентом микотоксинов в количестве 0,5 г/кг корма. Третьей группе – чистый корм без токсинов (группа биологического контроля). Кормление животных и наблюдение за ними вели в течение 30 сут, регистрировали выживаемость. В конце опыта провели отбор крови для гематологических и биохимических исследований, диагностическое вскрытие и отбор органов для патоморфологических исследований. Гематологические исследования проводили по общепринятым методам, биохимические показатели сыворотки крови (общий белок, глобулины, глюкоза, активность ферментов – щелочной фосфатазы, аспартатаминотрансферазы, аланинаминотрансферазы) определяли на биохимическом анализаторе. Материал для гистологических исследований фиксировался в 10% водном растворе нейтрального формалина. Уплотнение исследуемого материала проводилось заливкой в парафин по схеме Волковой-Елецкова (1996), срезы органов окрашивались гематоксилин-эозином по Ганзену (Меркулов Г.А., 1996) для проведения микроскопических исследований в проходящем свете. После подготовки объектов они исследовались посредством микроскопии с последующим фотографированием.

Цифровой материал подвергался статистической обработке общепринятым методом вариационной статистики по Стьюденту.

Влияние энтеросорбента микотоксинов на гематологические и биохимические показатели крыс представлено в таблице 1.

Таблица 1 - Гематологические и биохимические показатели сыворотки крови белых крыс при микотоксикозе на фоне применения сорбента (M±m, n=10).

Показатель	Группа животных / Время исследования, сут						
	Фон	1		2		3	
		15	30	15	30	15	30
Эритроциты, $x10^{12}$/л	4,67 ±0,18	4,32 ±0,23	4,08* ±0,25	4,55 ±0,21	4,38 ±0,26	4,62 ±0,21	4,54 ±0,22
Лейкоциты, $x10^{9}$/л	10,06 ±0,43	7,48* ±0,34	5,47* ±0,38	10,73 ±0,41	9,82 ±0,23	9,8 ±0,48	9,54 ±0,31
Гемоглобин, г/л	16,94 ±3,74	16,45 ±3,67	15,88 ±4,51	16,85±4 ,06	16,74 ±3,95	16,8 ±3,97	16,65 ±4,27
Общий белок, г/л	75,3 ±3,05	70,03 ±3,85	64,5* ±3,42	74,2 ±4,08	73,7 ±4,11	75,52 ±4,53	75,9 ±4,36
Глюкоза, ммоль/л	3,92 ±0,14	3,38* ±0,29	2,75* ±0,31	3,85 ±0,25	3,26* ±0,16	3,96 ±0,19	4,01 ±0,24
Активность: АЛТ, е/л	70,17 ±4,70	106,5* ±7,6	149,34 *±8,40	89,6 ±6,37	116,62* ±5,98	74,3 ±5,64	74,58 ±2,12
АСТ, е/л	134,44 ±6,58	169,4* ±9,3	214,9* ±8,10	148,6 ±9,34	171,87* ±8,65	141,4 ±9,90	144,72 ±9,2
Щелочная фосфатаза, е/л	121,35 ±5,56	166,6* ±6,64	154,5* ±9,07	136,9 ±3,79	141,08* ±8,65	120,16± 5,79	123,5 ±5,76

*- $p \leq 0,05$.

Животные первой группы (токсический контроль) во вторую половину опыта были малоподвижны, плохо поедали корм или отказывались от него, наблюдалось затруднённое дыхание, регистрировалась гибель животных при вскрытии павших животных отмечались: кровоизлияния и катарально-геморрагическое воспаление желудочно-кишечного тракта, токсическая дистрофия печени, почки бледные, на разрезе корковый и мозговой слои сглажены, селезёнка сморщенная, отек легких и головного мозга, язва желудка. Оставшиеся животные были угнетены, малоподвижны, наблюдались рвота, диарея, отказ от корма и воды. К концу опыта в крови отмечалось достоверное снижение количества лейкоцитов на 42,6%, количества эритроцитов на 10,13%, концентрации глюкозы на 31,4%, общего белка на 7,89%, увеличение активности ферментов АЛТ и АСТ на 100,2 и 48,49% соответственно, щелочной фосфатазы на 25,1% в сравнении с группой биологического контроля, что свидетельствует о негативном действии микотоксинов на организм животных.

В группе животных, получавших наносорбент, за это же время гибели крыс не наблюдали, животные были угнетены, но более активны в сравнении с животными первой группы, подвижны, признаки диареи выражены слабо, аппетит сохранен. Параметры крови во второй группе изменялись незначительно и были статистически недостоверны, кроме активности ферментов аланинаминтрансферазы, аспартатаминотрансферазы, которая увеличилась на 56,36 и 27,15% соответственно и содержание глюкозы крови снизившаяся на 18,7% по сравнению с группой биологического контроля, но эти изменения были значительно меньше, чем у животных получавших токсичный корм без энтеросорбента.

Гистоструктура внутренних органов крыс группы биологического контроля не имела каких-либо особенностей.

При потреблении корма с микотоксинами в течение 30 дней у животных развивались признаки нарушения сперматогенеза, сперматогенный эпителий был дистро-

фически изменен, плотность сперматогенного эпителия уменьшена, наблюдалась частичная его десквамация, в просвете канальцев содержались редкие спермии и детрит, дистрофия и десквамация эпителия кишечника, секреторные клетки были дистрофичные, апикальные части ворсин слущены, вакуольная дистрофия печени с некрозами единичных гепатоцитов, периваскулярные кровоизлияния в почках.

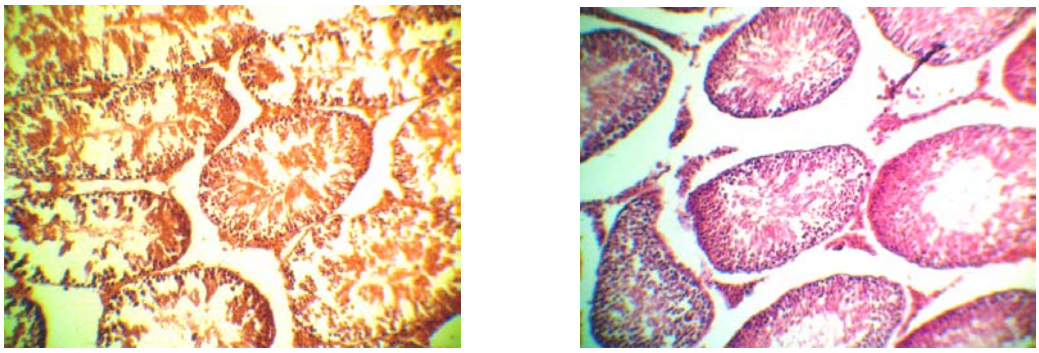


Рис. 1 - Семенники крысы, получавшей токсичный корм без сорбента (справа) и с сорбентом (слева).

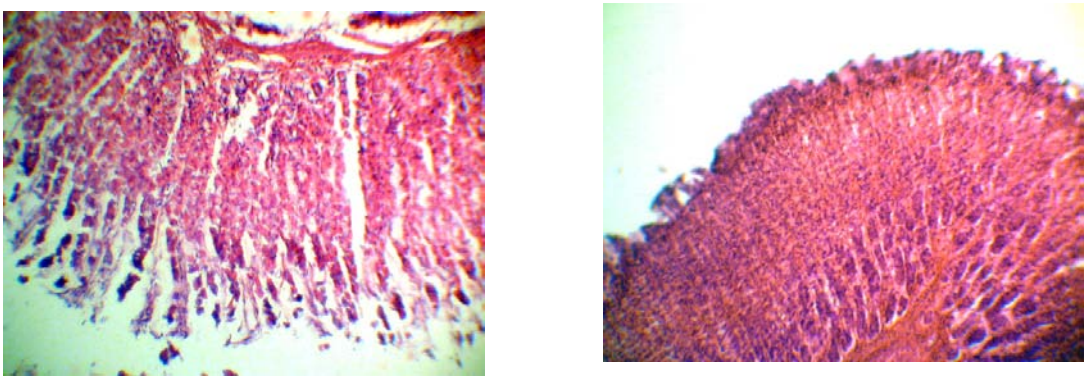


Рис. 2 Кишечник крысы, получавшей токсичный корм без наносорбента (слева) и с наносорбентом (справа).

Гистоструктура внутренних органов при одновременном добавлении с токсинами в корм сорбента не имела каких-либо особенностей, т.е. предотвращало токсическое действие микотоксинов.

Выводы. Наноэнтеросорбент микотоксинов, обладает профилактическим действием при алиментарных микотоксикозах и не оказывает негативного воздействия на организм.

Литература

1. Иванов, А.В. Микотоксикозы животных (этиология, диагностика, лечение, профилактика) / А.В. Иванов, М.Я. Тремасов, К.Х. Папуниди и др. – М.: Колос, 2008 – 177 с.
2. Кузнецов, А.Ф. Ветеринарная микология / А.Ф. Кузнецов // – СПб.: Лань, 2001. – 416 с.
3. Тремасов, М.Я. Профилактика микотоксикозов животных в России / М.Я. Тремасов // Ветеринария. – 2002. - №9. – с. 3-8.
4. Fink – Gremmels, J. Микотоксины в грубых и сочных кормах / J. Fink – Gremmels // Микотоксины и микотоксикозы. – М.: Печатный город, 2006. – с. 157-179.
5. Kritchevsky, D. Influence of dietary fiber on xenobiotics / Xenobiotic metabolism: nutritional effects / Kritchevsky D. // ACS, Washington. - 1985. – p. 51–60.

ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ И РАЗРАБОТКА НАНОТЕХНОЛОГИЙ ПО СОЗДАНИЮ ЭКСПРЕСС-ТЕСТОВ ИНДИКАЦИИ МИКОТОКСИНОВ

А.В. Иванов, М.Я. Тремасов, Э.И. Семёнов,
Л.Р. Валиуллин, А.Н.Чернов,
Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности (ФЦТРБ-ВНИВИ), г. Казань

Аннотация. В ФГБУ «ФЦТРБ-ВНИВИ» разрабатываются технологии получения кристаллических стандартов и наноконъюгатов по созданию экспресс-тестов индикации микотоксинов

Annotation. In Federal Government Institution « Federal center of toxicological, radiative and biological safety» technologies of reception of crystalline standards and nanoconjugate on creation of express tests of indication of mycotoxins are developed

Ключевые слова: наноконъюгаты, микотоксины, индикация

Проблема защиты животных и обеспечения населения Российской Федерации качественной продукцией сельскохозяйственного производства, является актуальной (Смирнов А.М., Таланов Г.А., Кононенко Г.П., 1999).. Одной из распространенных и приносящих большие убытки сельскому хозяйству и угрозу здоровью населения является проблема микотоксинов. Микотоксины относятся к одной из доминирующих в последние годы групп биогенных ядов, загрязняющих как корма, так и продукты питания (Фетисов Л.Н., 2006). По данным организации по продовольственной безопасности (ФАО ООН) более четверти всего производимого в мире продовольственного зерна поражено микотоксинами, кормовое сырьё более 40% (Иванов А.В. с соавт., 2008).

Микотоксины – это вторичные, низкомолекулярные метаболиты микроскопических плесневых грибов, обладающие выраженными токсическими свойствами. Они могут загрязнить продукты питания и корма, продовольственное сырье на всех этапах их производства, транспортировки, хранения и реализации. Кроме того, существует опасность применения микотоксинов в качестве биологического оружия (Тутельян, В.А., Кравченко Л.В., 1985).

Выявление микотоксинов при контроле качества продукции является проблемой для всего человечества. Из наиболее опасных токсинов микроскопических грибов в настоящее время выделяют: афлатоксин В1 и Т-2 токсин. Эти микотоксины относятся к первому классу опасности (сильнодействующие яды, канцерогены), обладают высокой устойчивостью к воздействию физико-химических факторов и не разрушаются даже при длительной термообработке. Несмотря на очевидную опасность микотоксинов, на практике часто ее недооценивают, отсюда огромные потери, экономические затраты, иногда невосполнимые для предприятий. Потери складываются из-за огромных убытков в результате массовых заболеваний и падежа животных, снижения продуктивности, возникновения факторных инфекций, утилизации огромных количеств некондиционных кормов, нарушения воспроизводительности животных и т.д. (Тремасов М.Я., 2002).

Для решения вышеперечисленной проблемы необходимо проведение масштабных скрининговых исследований кормов и продуктов питания на микотоксины. Своевременно предотвращать и диагностировать поражения животных микотоксинами, для снижения падежа и заболеваемости животных и недопустить переход микотоксинов в

продукцию животноводства: молоко, яйца, мясо, что может составлять потенциальную угрозу здоровью населения, особенно связанное с детским питанием. При этом, исследования необходимо проводить быстро и точно.

Регламентированные в РФ хроматографические методы несмотря на свою точность имеют ряд существенных недостатков – длительная и сложная подготовка, необходимость сложного дорогостоящего оборудования и высокой квалификации специалиста, невозможность использования для быстрого скрининга. С этой целью необходима разработка методов экспресс анализа индикации микотоксинов

Во ФГБУ «Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности» (г. Казань) проводятся исследования направленные на создание подходов на основе нанотехнологий по разработке экспрессных методов обнаружения микотоксинов.

В России в настоящее время нет чётко налаженной системы контроля за микотоксинами. Проблема обостряется в свете вступления России в ВТО, где к индикации микотоксинов уделяется особое внимание. Поэтому разработка методик и инструментов для мониторинга микотоксинов является приоритетным научным направлением по охране здоровья людей.

В России подобные технологии отсутствуют, нет отечественных стандартов микотоксинов и тест систем быстрого обнаружения микотоксинов отечественного производства

Российские испытательные лаборатории полностью зависимы от поставки дорогостоящих стандартов и подобных тест-систем из-за рубежа, что создаёт угрозу завоза как недоброкачественных продуктов питания, кормов, кормового и продовольственного сырья.

Создаваемые во ФГБУ «Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности» технологии по разработке экспрессных методов обнаружения микотоксинов предусматривают:

1. Отбор высокоэффективных грибов – продуцентов Т-2 токсина и афлатоксина В1, получение на их основе мутантов-суперпродуцентов

- Посевы образцов кормов и продуктов питания на спец. среды для выявления грибов продуцентов для пополнение коллекции штаммов-активных продуцентов микотоксинов

- Воздействие УФ и ионизирующего облучения на геном штаммов продуцентов для получение штаммов - мутантов

Скрининг штаммов по активности токсинообразования с последующим отбором штаммов – суперпродуцентов.

2. Разработка методики получения и наработка кристаллических микотоксинов Т-2 токсина и афлатоксина В1 для дальнейших исследований

- Определение оптимальных режимов термостатирования посевов культур грибов с целью получение токсинсодержащей фунгальной массы

- Экстрагирование фунгальной массы и получение экстрактов-концентратов микотоксинов

Очистка экстрактов с помощью хроматографических колонок для получения очищенных кристаллических микотоксинов

3. Разработка получения конъюгатов микотоксинов на основе нанотехнологии и гибридом

- Сшивка носителя токсина – нано-полимера с микотоксинами, отработка схем и режимов сшивки с целью получения устойчивых нанотехнологичных конъюгатов микотоксинов

- Подбор схемы иммунизации животных, определение антигенности конъюгатов с последующим отбором наиболее эффективных коньюгатов

Выделение спленоцитов от иммунизированных животных, культивирование, изучение антителообразующей активности и получение активных клонов – выделяющих антитела к микотоксинам

4. Разработка методики получения моноклональных антител

Введение животным клонов гибридом, получение асцитной жидкости, выделение и очистка антител, в результате получаем концентрированный раствор антител.

Очистка моноклональных антител методом афинной хроматографии, оценка чистоты и получение очищенныех моноклональных антител.

5. Разработка и испытание методики анализа Т-2 токсина и афлатоксина В1 в микропланшетах

- Выбор формата ИФА микотоксинов

- Приготовление планшетов к Т-2 токсину и афлатоксину В1 с разработкой регламента проведения анализа

- Разработка опытного образца тест-систем с испытанием тест-систем

Результатом разработок будет

- Создание нанотехнологий для экспресс тест-системы для количественного и качественного анализа микотоксинов на уровне наноконцентраций (Т-2 токсин и афлатоксин В1) в продуктах питания и кормах. Предположительная цена 1 тест-системы 5000 рублей, что от 3 до 5 раз (в зависимости от токсина) дешевле зарубежных тест-систем

- Разработка технологии полупромышленного и промышленного производства стандартов микотоксинов и обеспечение тест-системами для индикации микотоксинов и стандартами микотоксинов медицинских, ветеринарных и агрохимических лабораторий Российской Федерации.

- Внедрение результатов работы позволит снизить риск негативного воздействия микотоксинов, оградить от завоза некачественной продукции из-за рубежа и потенциальной возможности биотерроризма, заменить сложные хроматографические методы, громоздких и продолжительных в выполнении, требующих дорогостоящих приборов, реактивов, на быстрые доступные и недорогие технологии. В перспективе возможна реализация тест-систем за счёт относительной дешевизны в другие страны, где подобные собственные тест-системы отсутствуют.

Литература

1. Смирнов, А.М. Животноводству – безопасные корма / А.М. Смирнов, Г.А. Таланов, Г.П. Кононенко // Ветеринария. – 1999. - №1. – С.1-2.

2. Фетисов, Л.Н., Успехи медицинской микологии / Л.Н. Фетисов, В.А. Русанов, Н.А. Солдатенко - т. IX 2007 г. с. 201-220

3. Тутельян, В.А. Микотоксины / В.А. Тутельян, Л.В. Кравченко. – М.: Медицина, 1985. – с.320.

4. Иванов, А.В. Микотоксикозы животных (этиология, диагностика, лечение, профилактика) / А.В. Иванов, М.Я. Тремасов, К.Х. Папуниди, А.К. Чулков – М.: Колос, 2008. – 140 с.

5. Тремасов, М.Я. Профилактика микотоксикозов животных в России / М.Я. Тремасов // Ветеринария. – 2002. - №9. – с. 3-8.

РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ ИММУНОХИМИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ - И МОНОКЛОНАЛЬНЫХ АНТИТЕЛ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ВОЗБУДИТЕЛЯ ЛИХОРАДКИ КУ

А.В. Иванов1, Н.А. Хисматуллина1, Р.Х. Юсупов1, Р.Я Гильмутдинов[2],
[1]Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности (ФЦТРБ-ВНИВИ),
[2]ФГБОУ ВПО «Казанская государственная академия ветеринарной медицины им. Н.Э. Баумана», г. Казань

Аннотация. Разработаны иммуноферментные и иммунофлуоресцентные наборы препаратов на основе поли - и моноклональных антител к возбудителю лихорадки Ку. Эти диагностикумы позволяют идентифицировать возбудитель лихорадки Ку в патологическом материале и обнаруживать специфические антитела в сыворотках крови различных видов животных в лабораторных условиях и в природных очагах Российской Федерации (РФ).

Annotation. The aim of presentation is to provide an optimal scheme to produce poly-and monoclonal antibodies against Q fever causative agent and their implementation to produce immune fluorescent and immune peroxide preparation kits. The diagnostic kit is shown to provide reliable detection and identification of causative agent in pathological material and specific antibodies detection in sera from various animal species in laboratories and infected areas in Russian Federation.

Ключевые слова: лихорадка Ку, поли - и моноклональные антитела, иммуноферментные и иммунофлуоресцентные диагностикумы.

Лихорадка Ку – одна из опасных инфекционных болезней животных и людей, клиника которой характеризуется значительным полиморфизмом, что затрудняет диагностирование на основании клинического симптомокомплекса. По распространенности в мире в группе зоонозных риккетсиозов лихорадка Ку занимает одно из первых мест [2,4-6,8]. В России лихорадка Ку встречается в Саратовской, Волгоградской, Новосибирской, Ярославской областях, а также Алтайском крае.

В связи с вышеизложенным, а также учитывая бессимптомное течение болезни у сельскохозяйственных животных, важное значение приобретает постановка достоверного диагноза с использованием современных методов исследований. Применяемые в настоящее время средства и методы диагностики лихорадки Ку имеют определенные недостатки: низкую чувствительность и недостаточную специфичность (световая микроскопия), длительность получения результатов экспертиз и трудоемкость (биопроба).

Целью исследований явилась разработка и усовершенствование средств и методов диагностики лихорадки Ку на основе поли- и моноклональных антител с использованием иммуноферментного анализа и метода флуоресцирующих антител, а также комплексное проведение диагностических исследований в очагах этой инфекции.

В опытах применяли 2 штамма возбудителя лихорадки Ку: итало-греческий, референтный – “Грита”, фазы I-II, полученный из НИИЭиМ им. Н.Ф.Гамалеи РАМН и эпизоотический – “Барабинский”, выделенный из организма больной коровы профессором Р.Г. Госмановым и др. (1985), I фазы.

В работе использовали животных: овец (10), кроликов (30), морских свинок (50), крыс (30), белых мышей – беспородных (1000) и линии BALb/c (1000). В качестве исследуемого материала использовали паренхиматозные органы 2000 ла-

бораторных животных, экспериментально зараженных возбудителем лихорадки Ку, а также 62 пробы сывороток крови крупного рогатого скота и 423 пробы сывороток крови овец, доставленных из неблагополучных по заболеваемости лихорадкой Ку районов РФ. Отрицательными контролями служили суспензии или мазки - отпечатки селезенок белых мышей, а также иммуноглобулин (Ig) сывороток крови интактных животных; положительными - те же органы, полученные от животных, зараженных возбудителем лихорадки Ку.

В работе использовали флуоресцеинизотиоционат (ФИТЦ), фирмы MERCK, пероксидазу из корней хрена (ПХ) с RZ=3,0, удельной активностью 600-900 уд/мг (производства НПО “Биолар”, г. Олайне, республика Латвия.

Иммунизацию кроликов проводили по Л.А.Зильберу (1979) с нашими модификациями [9]; для получения высокоактивных антириккетсиозных сывороток использовали штаммы “Барабинской ” и “Грита” возбудителя лихорадки Ку (I и I-II фазы соответственно).

Выделение иммуноглобулинов из сывороток крови овец и кроликов проводили по методике, описанной нами ранее [9]. Активность полученных Ig определяли в РДСК [3]. Для получения гибридом, продуцирующих моноклональные антитела к возбудителю лихорадки Ку, использовали миеломные клетки Sp 2/0-Ag 4.1, и спленоциты белых мышей линии BALb/c, иммунизированных очищенным и концентрированным в градиенте сахарозы антигеном возбудителя лихорадки Ку, штамм ”Барабинский ” (эпизоотический, I фаза). Иммунизацию мышей проводили четырехкратно с интервалами в 30, 5 и 20 сут антигеном в смеси с полным адъювантом Фрейнда, в сочетании с внутрибрюшным и подкожным введением. Выделение лимфоцитов из селезенок мышей и последующее их слияние с миеломными клетками проводили по В.О. и Л.Херценбергу (1980) в соотношении 5:1, тестирование гибридных клонов - непрямым методом ИФА с применением гомологичного антигена [7,10].

Результаты и обсуждение. Разработка иммунохимических препаратов и методов диагностики лихорадки Ку на основе поликлональных антител.

Сравнительная оценка активности сывороток, полученных в результате иммунизации антигеном коксиелл Бернета различных видов животных – кроликов, морских свинок, овец, показала, что наиболее универсальным продуцентом риккетсиозных сывороток являются кролики. При этом титр комплементсвязывающих антител был максимальным и составлял 1:320, что позволило использовать их в серологических реакциях (РДСК, МФА и ИФА) для титрования антител и обнаружения антигена возбудителя лихорадки Ку. Для определения антигена возбудителя лихорадки Ку в исследуемых образцах использовали сэндвич-вариант ИФА.

Предварительно провели стандартизацию условий проведения различных вариантов ИФА для диагностики лихорадки Ку и титрования специфических к ней сывороток [9].

Разработанный прямой сэндвич - вариант ИФА позволяет обнаруживать антиген возбудителя лихорадки Ку в органах (селезенка, лимфатические узлы, печень) белых мышей, морских свинок и овец, экспериментально зараженных указанным возбудителем. При этом специфический антиген выявлен во всех исследованных органах, независимо от вида животного и штамма возбудителя, использованного при заражении. Так, показано достоверное обнаружение антигена возбудителя лихорадки Ку методом ИФА, начиная с 3-х сут после заражения в селезенке в титре 1:20 ($К_{сп}$≥2,1), а через 10 сут – в селезенке, печени, легких и лимфоузлах в титрах 1:40, 1:10, 1:40 и 1:20 соответственно. Максимальные титры антигена в органах больных

морских свинок достигали на 40-е сут после заражения и составили в селезенке – 1:640, в легких и печени – 1:160, а у овец – 1:160, 1:80 и 1:160 соответственно. Специфичность результатов подтверждена световой микроскопией и биопробой на белых мышах.

Метод флуоресцирующих антител (МФА) в риккетсиологии не получил распространения. В медицинской литературе имеются единичные сообщения о применении для этих целей непрямого МФА [1,12].

Целью дальнейших исследований было - изготовление флуоресцирующего антириккетсиального глобулина, оценка качества и возможности применения его для диагностики лихорадки Ку по МФА.

Флуоресцирующий антириккетсиальный глобулин изготавливали путем конъюгирования неконсервированной глобулиновой фракции антириккетсиальной сыворотки кроликов с ФИТЦ с последующим освобождением от избытка красителя путем диализа. Глобулиновую фракцию выделяли насыщенным раствором сульфата аммония из сывороток крови кроликов с титром комплементсвязывающих антител 1:80 - 1:160.

Установлена возможность применения флуоресцирующих антириккетсиальных глобулинов для выявления антигена возбудителя лихорадки Ку в патологическом материале от белых мышей, морских свинок и овец, зараженных эпизоотическим и вакцинным штаммами возбудителя лихорадки Ку.

Показано, что антиген коксиелл Бернета обнаруживается у овец через 7 суток после заражения в мазках-отпечатках из лимфатических узлов (глубокопаховых, брыжеечных, средостенных, нижнечелюстных), селезенки и печени. На 14-й сут исследования, кроме перечисленных органов, антиген выявлялся в надпочечниках, и повысилась интенсивность свечения препаратов из печени. При исследовании с помощью МФА проб органов морских свинок положительные результаты получены в 100% случаев.

В мазках-отпечатках из селезенки белых мышей положительные результаты получены в 96 случаях из 100 (штамм "Барабинский") и в 97 случаях из 100 (штамм "Грита").

Таким образом, полученные результаты показывают, что разработанный нами флуоресцирующий антириккетсиальный глобулин обеспечивает выявление антигена возбудителя лихорадки Ку в патологическом материале зараженных животных методом флуоресцирующих антител, независимо от штаммовой характеристики и рекомендуется для диагностики данного заболевания.

Основным лабораторным тестом для диагностики лихорадки Ку животных является реакция длительного связывания комплемента (РДСК).

Нами разработан непрямой метод ИФА для обнаружения специфического антигена и антител. Риккетсиальный антиген, штамм "Барабинский" или "Грита", очищенный и концентрированный дифференциальным центрифугированием, обработанный 0,1 М/л HCl, применяли в качестве контрольного положительного антигена [9].

Результаты исследований 138 сывороток крови иммунизированных и зараженных животных показали, что титр в ИФА варьировал в пределах от 1:800 до 1:204800 ($К_{сп}$ = 2,1 и более). Контрольные сыворотки крови от интактных животных давали отрицательные результаты.

Анализ данных по обнаружению антител к коксиеллам Бернета свидетельствуют, что из 138 положительных по ИФА сывороток РДСК выявлено 137 положительных проб. При этом чувствительность ИФА в 80…800 раз и более превышает таковую РДСК.

Установлена возможность обнаружения риккетсиальных антигенов в патматериале непрямым ИФА с применением антириккетсиозных глобулинов и использования этого метода для контроля активности Ку-риккетсиозных вакцин М-44 производства НИИЭМ им. Н.Ф. Гамалеи.

С использованием диагностических наборов, разработанных во ВНИВИ, проведены лабораторные исследования сывороток крови и патологического материала, взятых от животных в период карантинирования и их перегруппировке, а также из неблагополучных по лихорадке Ку хозяйств РФ, в том числе Саратовской, Волгоградской, Новосибирской, Ярославской областей, а также Алтайского края и даны соответствующие рекомендации по купированию неблагополучных очагов [2,8].

Разработка диагностических препаратов с использованием моноклональных антител. Для получения гибридом, продуцирующих МКА к возбудителю лихорадки Ку, использовали миеломные клетки Sp2/0 Ag 4.1 и спленоциты белых мышей линии BALB/c, иммунизированных очищенным и концентрированным в градиенте плотности сахарозы возбудителем лихорадки Ку, штамм "Барабинский " (1фазы) [7,9].

Активность сывороток крови мышей, полученных по оптимальной схеме, составила в РДСК 1:80, в ИФА - 1:3200 соответственно.

Установлена специфичность и активность пероксидазных конъюгатов (КГ), полученных на основе моноклональных антител (МКА), в прямом иммуноферментном анализе (ИФА). Показана фазовая специфичность полученных МКА при постановке диагноза на лихорадку Ку. Так, антириккетсиальные пероксидазные конъюгаты, изготовленные на основе МКА к возбудителю лихорадки Ку, штамм "Барабинский" (I фаза), выявляли гомологичный антиген 1 фазы в одинаково высоких титрах (1:1024), также как и конъюгат, изготовленный на основе поликлональных антител (ПКА). В то же время риккетсиальный антиген II-ой фазы выявлялся КГ сер. 2 в высоких титрах -1:5120, а КГ сер. C_7 в низких - 1:2, или не выявлялся вообще КГ сер. A_7, что свидетельствует о фазовой специфичности конъюгатов, изготовленных на основе МКА. Установленная фазовая специфичность МКА к возбудителю лихорадки Ку, штамм "Барабинский" (I фаза), позволяет проводить дифференциальную диагностику данного заболевания.

Таким образом, в результате исследований нами разработаны Наборы диагностикумов на основе высокоактивной антириккетсиальной сыворотки крови кролика, позволяющие проводить серологическую диагностику лихорадки Ку иммунофлуоресцентным и иммуноферментным методами, которые имеют преимущества перед существующими диагностикумами. Так, "Набор антигенов и сывороток для постановки РДСК при диагностике лихорадки Ку" позволяет обнаруживать специфические комплементсвязывающие антитела в сыворотке больных животных в течение 18-24 сут, а разработанный "Набор компонентов для выявления антител к возбудителю лихорадки Ку методом ИФА" - в течение 7-8 ч, что ускоряет время постановки диагноза. При этом чувствительность ИФА в 80...800 раз превышает таковую в РДСК.

Как известно, в природе циркулирует возбудитель лихорадки Ку 1 фазы и поэтому при постановке диагноза комплексное применение разработанных и усовершенствованных методов и средств диагностики лихорадки Ку на основе поли- и моноклональных антител (МФА, ИФА и РДСК) создаст более полную информацию об исследуемом материале, что будет способствовать эффективному проведению противоэпизоотических мероприятий.

Выводы:

1. Разработаны средства и методы диагностики лихорадки Ку на основе поли- и моноклональных антител, обеспечивающие достоверное обнаружение и идентификацию возбудителя болезни в патологическом материале, а также выявление специфических антител в сыворотках крови вакцинированных животных.

2. Установлено, что сэндвич-вариант ИФА и МФА позволяют обнаруживать антиген возбудителя лихорадки Ку в паренхиматозных органах, эксперимен-

тально зараженных животных не зависимо от штаммовой принадлежности в 100% случаев за 3-7 ч. и в 95-100% случаев за 2-3 ч. соответственно.

3. Впервые получены гибридомы, продуцирующие моноклональные антитела к возбудителю лихорадки Ку, штамм "Барабинский" (1 фазы), и показана возможность применения МКА в непрямых вариантах МФА и ИФА. Установлена фазовая специфичность иммуноферментных конъюгатов, изготовленных на основе МКА, что открывает перспективу для дифференциальной диагностики данного заболевания.

4. Созданные для практического применения Наборы препаратов для диагностики лихорадки Ку способствуют успешному проведению противоэпизоотических мероприятий и ликвидации этого зооноза.

Литература

1. Амосенкова Н.И., Кибардин С.А. и др. О выявлении антител к риккесиям Бернета при помощи иммунолюминесцентного метода // Тр. ин-та эпидемиологии и микробиологии им. Пастера.-1965.-Т.29.-С.195-205.
2. Госманов Р.Г., Юсупов Р.Х. и др. Оценка эпизоотического состояния лихорадки Ку // Сб.: Вопросы риккетсиологии.-М.-1985.-С.50-51.
3. Госманов Р.Г. Аллергическая и серологическая диагностика инфекционных болезней животных (ящур, болезнь Ауески, лихорадка Ку) // диссерт. докт. вет. наук. - Казань.-1986.-444с.
4. Дайтер А.Б., Тарасевич И.В. и др. Эпидемиология лихорадки Ку // Тр. института им. Пастера. Риккетсиозы.-Л.-1989.-С.5-36.
5. Здродовский П.Ф., Голиневич Е.М. Учение о риккетсиях и риккетсиозах.-М: Медицина . -1972.- С.333-496.
6. Лобан К.М. Лихорадка Ку (коксиеллез). - М: Медицина.-1987.
7. Хисматуллина Н.А., Курбанова И.А., Гильмутдинов Р.Я. и др. Получение гибридом, продуцирующих моноклональные антитела к возбудителю лихорадки Ку // Тез.докл. Всерос.научн-практ.конф. по вирусным болезням с.-х. животных.- Владимир.-1995.-С.210.
8. Хисматуллина Н.А., Юсупов Р.Х., Курбанова И.А. Комплексная диагностика лихорадки Ку в эпизоотическом очаге //Тез. докл. междун. коорд. совещания. - Воронеж.-1997.-С.366-367.
9. Хисматуллина Н.А. Разработка средств и методов иммунологического мониторинга и мер борьбы при бешенстве и лихорадке Ку животных: Автореф. дис…. докт.биол.наук.-Казань.- 2000.-45 с.
10. Хисматуллина Н.А., Курбанова И.А., Гильмутдинов Р.Я. и соавт. ТУ-9394-009-000080-96 к “Набору компонентов на основе моноклональных антител для лабораторной диагностики лихорадки Ку методом иммуноферментного анализа (ИФА)”, утв. ДВ МСХиП РФ 18.03.96 г.
11. Юсупов Р.Х.. Хисматуллина Н.А., Госманов Р.Г., Юсупов Р.Р., Курбанова И.А. Методические указания по лабораторной диагностике лихорадки Ку животных, № В.-6-2/600, утв. ДВ МСХиП РФ 13.05.96.г.
12. Яблонская В.А., Дюйсалиева Р.Г., Тарасевич И.В. и др. Выявление Coxiella burnetii в смывах шерсти естественно инфекционных коз с помощью иммунофлуоресцентного анализа // Риккетсиозы. - Л.-1989.-С.137-139.

НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ ЖИВОТНОВОДСТВА И ПТИЦЕВОДСТВА

А.В. Иванов, Л.Е. Матросова, М.Я. Тремасов,
Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности (ФЦТРБ-ВНИВИ), г. Казань

Аннотация. Показана эффективность, экономичность, безвредность переработки органических отходов биопрепаратом «Экос».

Summary. The efficience, economy and harmless technology of organic waste processing with biological preparation «Ecos» has been demonstrated.

Ключевые слова: почва, микроорганизмы, удобрение

Активизация хозяйственно-производственной деятельности человека в современных условиях и глобальные масштабы ее антропогенного воздействия на главные составляющие биосферы создают ситуацию острого экологического кризиса. Среди экологических факторов вызывающих загрязнение окружающей среды важное место занимает отходы животноводства и птицеводства. Высокая концентрация поголовья скота на небольших территориях, новая технология производства, широкое использование различных добавок в корма и ветпрепаратов обуславливают сложность научно обоснованного решения вопросов обеззараживания и утилизации отходов сельскохозяйственных предприятий.

Внесение навоза и помета в почву без предварительной обработки является неприемлемым в связи с возможным содержанием повышенного количества тяжелых металлов, пестицидов, радиоактивных веществ, семян сорных растений и др. К тому же, с фекалиями животных не исключается выделение возбудителей инфекционных и инвазионных болезней, которые относительно длительное время сохраняют жизнеспособность и вирулентность. По данным Всемирной организации здравоохранения навоз является источником передачи более 100 видов возбудителей болезней животных, в том числе опасных для человека (Романенко Н.А., 1981). Почва после внесения органических отходов в значительной степени обсеменяется микрофлорой, что создает определенную экологическую и санитарную опасность. Так, например, из проб почвы были выделены патогенные сероварианты эшерихии и бактерии рода сальмонелл. Общее микробное число в пахотном слое почвы (на глубине до 20,0 см) в зависимости от дозы внесения органических отходов составило от 2,3 ± 0,4 до 4,1 ± 0,6 млн. КОЕ/г, при коли-титре и титре энтерококов от 0,001 до 0,0001 (Тюрин В.Г., 2004).

Следует также отметить, что использование органических отходов животноводства без переработки нецелесообразно, поскольку при хранении в течение 2-3 месяцев потери азота в них могут составлять 50-60 %.

Сложившаяся в нашей стране ситуация в сфере обращения отходов способствует дальнейшему наращиванию уровня загрязнения окружающей среды, что представляет реальную угрозу здоровья населения.

Вопросы утилизации, обезвреживания и обеззараживания отходов во многом являются нерешёнными. Несмотря на разнообразие методов, и способов переработки органического сырья, многие из них имеют недостатки. Так, например физические (ультрафиолетовое облучение, действие ультразвука, ионизирующие излучение, высокотемпературная сушка и др.) и химические (обработка формальдегидом, аммиаком, карбамидоформальдегидной смолой и др.) в основном явля-

ются неэффективными, вследствие дефицита соответствующей аппаратуры и большого расхода дорогостоящих реагентов. Использование указанных методов не всегда обеспечивает полное обеззараживание органических отходов от патогенной микрофлоры. К тому же происходит загрязнение окружающей среды.

В этой возникшей дилемме важным для науки и практики является разработка биологических методов, основанных на современных био и нанотехнологических принципах, обеспечивающих организацию эффективных, безотходных и природоохранных технологий биоконверсии навоза и помета.

В «ФЦТРБ-ВНИВИ» более 10 лет занимаются проблемой утилизации органических отходов животноводческих и птицеводческих предприятий. В результате целенаправленного исследования и генетического отбора были получены новые штаммы эффективных микроорганизмов, изучена возможность их использования в технологии, предназначенной для переработки органических отходов животноводства и птицеводства. В основу разработанной технологии легли эффективные микроорганизмы и создан препарат, получивший название «ЭКОС», который применяется для утилизации сельскохозяйственных, бытовых отходов, повышения урожайности культур и реабилитации почвы.

Штаммы микромицетов, входящих в состав препарата, обладают выраженными антагонистическими свойствами в отношении патогенных и условно-патогенных микроорганизмов, а также микроскопических грибов, вызывающих болезни растений. Указанные штаммы обладают выраженной сахаролитической, протеолитической, каталазной, уреазной, амиллолитической, липолитической, целлюлозолитической активностью, не патогенны для животных. Микроорганизмы депонированы во «Всероссийской государственной коллекции штаммов микроорганизмов, используемых в ветеринарии и животноводстве» (ФГУ ВГНКИ).

Технология переработки органических отходов «ЭКОС» проста, не требует существенных производственных затрат и дорогостоящего оборудования. Подготовка органических отходов к переработке осуществляется с использованием обычных сельскохозяйственных машин (бульдозера, разбрасывателя, погрузчика). Технологический процесс переработки включает послойную закладку органических отходов на бетонированную площадку. Каждый слой при этом поливают препаратом «ЭКОС» (разведенным в рабочей концентрации). Затем на обработанную поверхность вновь закладывают субстрат и повторяют процедуру. В случае с жидким навозом, иловыми массами, сточными водами предусмотрено внесение препарата непосредственно в коллекторы, лагуны и т.п. Весь процесс ферментации занимает летом – 30-40; зимой – 40-60 суток. Причем, для ферментации пригодно любое органическое сырье: навоз крупного и мелкого рогатого скота, свиней, лошадей, пушных зверей, птичий помет, опилки, отходы растениеводства и т.д. Основным компонентом, содержащим микробное начало, является навоз. Остальные виды органического сырья (солома, опилки и т.п.) – углеродсодержащие добавки и влагопоглотители. С целью повышения качества получаемого субстрата, возможно комбинированное применение органического сырья: например свиной навоз с опилками, навоз крупного рогатого скота или лошадей с птичьим пометом. В результате обработки органических отходов ускорителем ферментации образуется темная, сыпучая, однородная масса, пригодная к транспортировке.

«ЭКОС» обладает высокой активностью, эффективно разлагает экскременты животных и птиц, превращая их в высококачественный гумус. Сущность процесса ферментации заключается в активизации деятельности микроорганизмов исходного субстрата, что вызывает ускорение процесса распада органического компонента и микробного синтеза. В результате биологических реакций происходит

резкое повышение температуры обрабатываемой массы, что приводит к гибели яиц гельминтов (аскарид, фасциол, трихоцефалюсов и т.д.), простейших, условно - патогенной и патогенной микрофлоры. Кроме того, в процессе ферментации повышается биологическая ценность удобрения за счет биохимических, структурных и микробиологических преобразований. В процессе ферментации также полностью удаляется резкий, неприятный запах; семена сорных растений теряют всхожесть.

Микроорганизмы, входящие в состав «ЭКОС» продуцируют антибиотические вещества, подавляющие рост фитопатогенных грибов и микроорганизмов, а также детоксицируют компостируемый субстрат, переводят ионы тяжелых металлов в нетоксичную для растений форму.

В результате обработки навоза и помета получается органическое удобрение, которое можно эффективно применять как в агропромышленном секторе, так и на приусадебных участках. Полученное удобрение при внесении его в почву положительно влияло на агрохимические свойства: увеличивалось содержание подвижного фосфора, обменного калия, снижалась величина гидролитической и обменной кислотности и повышалась сумма поглощенных оснований. По своему влиянию на эти агрохимические показатели почвы, получаемое в процессе ферментации органическое удобрение в количестве 3 т/га было идентично влиянию 20 т/га навоза. Полученное в процессе ферментации удобрение оказывало положительное влияние и на жизнедеятельность почвенных микроорганизмов, что проявлялось усилением биологической активности почвы. Применение данного удобрения повышает урожайность и качество сельскохозяйственных культур, включая зерновые, овощные, плодово – ягодные и другие. Так, например, применение данного удобрения в дозах 3; 6 и 9 т/га способствовало повышению урожая яровой пшеницы соответственно на 3,3; 7,4 и 11,6 ц/га или увеличивало урожай на 17; 38 и 60 %. Использование навоза в дозе 20 т/га увеличивало урожай на 5,8 ц/га или на 30 %. Применение минеральных удобрений в дозах соответствующие содержанию в них элементов в 6 тоннах органического удобрения, увеличивало урожай на 4,4 ц/га или на 23 %. Внесение 6 т/га исследуемого органического удобрения позволило получить урожай яровой пшеницы на 3 ц/га или на 13 % больше, чем внесение минеральных удобрений и на 1,6 ц/га или на 7 % чем внесение 20 т/га навоза. Под действием данного удобрения в зерне пшеницы повышалось содержание белка и клейковины.

Результаты использования «ЭКОС» впечатляют. Сразу после обработки исчезает неприятный запах. В обработанном конечном продукте отсутствовала патогенная микрофлора, яйца и личинки гельминтов, а также простейшие. Концентрация тяжелых металлов во всех отобранных образцах обработанных отходов не превышало ориентировочно допустимые уровни (ОДУ) химических веществ в почве (не более 32 мг/кг свинца, кадмия 0,5 мг/кг, меди 33,0 мг/кг, цинка 55,0 мг/кг). Содержание нитратов и нитритов в отобранных пробах не превышало ПДК данных азотсодержащих токсикантов для почв. Во всех отобранных образцах остатки хлорорганических пестицидов не обнаруживались.

Использование для обработки сточных вод «ЭКОС» позволяет улучшить органолептические, санитарно-гигиенические и химические показатели. Через 27 суток после обработки препаратом количество нитритов снизилось на 56,52 %, нитратов на 42,1 %, сульфатов на 60,8 %, хлоридов на 86,5 %, фосфатов на 98,8 % ($P<0,001$). В течение всего периода наблюдений водородный показатель сточных вод не претерпевал значительных изменений и находился в пределах ПДК. Содержание некоторых микроэлементов, в том числе тяжелых металлов в сточной

воде не превышает ПДК для воды хозяйственно-питьевого назначения и может использоваться для орошения без ограничений. В обработанном субстрате не обнаруживались патогенные микроорганизмы, возбудители кишечных инфекций, жизнеспособные яйца гельминтов (аскарид, тениид, власоглавов и т.п.) и цисты кишечных простейших.

В результате обработки навоза и помета получается органическое удобрение, которое можно эффективно применять как в агропромышленном секторе, так и на приусадебных участках.

Важным преимуществом технологии является то, что обработку органических отходов можно производить и при минусовых температурах, что является наиболее востребованным для нашей климатической зоны.

Высокая технологичность и эффективность предлагаемой технологии, экономичность (стоимость в 10-15 раз ниже зарубежных аналогов), простота использования и разнообразие обрабатываемых объектов (органические отходы животноводства и птицеводства, осадки сточных вод, нефтяные шламы и т.п.), широкий рабочий диапазон температуры окружающей среды (- 30^0С до + 30^0С), позволяет широкому ее внедрению для оздоровления почвы, окружающей среды, повышения урожайности сельскохозяйственных культур и сохранности здоровья населения и животных.

Литература

1. Романенко, Н.А. Санитарная культура животноводческих ферм и комплексов / Н.А. Романенко, В.И. Сурнин, Н.И. Хижняк и др. - Краснодар.: Кн. изд-во, 1981.- 117 с.

2. Тюрин, В.Г. Экологический мониторинг территорий животноводческих предприятий / В.Г. Тюрин// Материалы международной научно-практической конференции «Состояние и проблемы ветеринарной санитарии, гигиены и экологии в животноводстве». – Чебоксары. – 2004. – 240-243с.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОЗДАНИЯ АССОЦИИРОВАННОЙ ВАКЦИНЫ ПРОТИВ ПАРВОВИРУСНОЙ, РЕОВИРУСНОЙ, ГЕРПЕСВИРУСНОЙ ТИПА I ИНФЕКЦИЙ И ВИРУСНОЙ ДИАРЕИ – БОЛЕЗНИ СЛИЗИСТЫХ ОБОЛОЧЕК КРУПНОГО РОГАТОГО СКОТА

М.А. Ефимова, А.В. Иванов, Х.З.Гаффаров, Л.Ш. Дуплева, А.И. Яруллина,
Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности (ФЦТРБ-ВНИВИ), г. Казань

Аннотация. В работе представлены материалы, касающиеся разработки, методов и способов обеспечения качества ассоциированной вакцины против парвовирусной, реовирусной, герпесвирусной типа I инфекций и вирусной диареи - болезни слизистых оболочек крупного рогатого скота путем совершенствования ряда технологических параметров.

Annotation. Technological aspects of creation associated vaccines against parvovirus, reovirus, herpesvirus type I of infections and a viral diarrhea - illnesses of mucous membranes of cattle. M.A. Efimova, A.V. Ivanov, K.Z. Gaffarov, L.Sh. Dupleva, A.I.Yarullin

Materials concerning development, methods of maintenance of quality associated vaccines against parvovirus, reovirus, herpesvirus type I of infections and a viral diarrhea - to illness of mucous membranes of cattle by perfection of some technological parameters, are presented in this work.

Ключевые слова: вакцина, антитела, парвовирус, реовирус, герпесвирус, вирус вирусной диареи-болезни слизистых оболочек, крупный рогатый скот.

В структуре заболеваемости сельскохозяйственных животных в РФ наибольшее экономическое значение имеют респираторные и желудочно-кишечные инфекции телят и патология органов воспроизводства маточного поголовья крупного рогатого скота, связанные с ранней эмбриональной смертностью, абортами, доминирующими возбудителями которых являются вирусы, относящиеся к разным таксономическим группам. Среди них наряду с герпесвирусом и вирусом диареи – болезни слизистых оболочек (ВД – БС), наиболее значимы и мало изучены в РФ реовирусы и парвовирусы крупного рогатого скота и их разные сочетания [2, 5, 7, 10 – 12, 16, 17].

Парвовирусная инфекция крупного рогатого скота широко распространена среди естественно восприимчивых животных в США, Европе, Японии, Канаде, Алжире и РФ. Парвовирус способен проникать в ткани разных отделов кишечника и прилегающих к ним лимфатических узлов, а также преодолевать плацентарный барьер, вызывая эмбриональную смертность [8, 9].

Внимание исследователей привлекают также неизученные в нашей стране реовирусы, обусловливающие пневмоэнтериты у телят в первые 3 месяца жизни, проявляющиеся ринитом, лихорадкой, пневмонией и диареей. У взрослых животных реовирусная инфекция протекает латентно и сопровождается снижением удоев у молочных коров [13 – 15]. Доказано участие реовирусов в патологии плода и новорожденного [18].

Широкое распространение парво- и реовирусных инфекций в странах Западной Европы и высокая вероятность заноса их с импортным скотом привели к необходимости изучения нозогеографии данных болезней в РФ. Для этого мы предварительно исследовали 838 проб сыворотки крови крупного рогатого скота, полученные из 21 хозяйства 6 районов Республики Татарстан. Серопозитивность в ИФА к парвовирусному антигену типа I составляла 29,7 – 72,2 % и к реовирусному антигену типа I – 24,7 – 33,7

%. Более высокий процент положительно реагирующих животных наблюдали в хозяйствах, где был импортированный скот. Полученные результаты указывают на циркуляцию возбудителей парво- и реовирусных инфекций среди разных возрастных групп крупного рогатого скота.

Многие годы в нашей стране недооценивали роль парвовирусной и реовирусной инфекций в патологии крупного рогатого скота, что сдерживало разработку средств лабораторной диагностики и специфической профилактики этих болезней. Вместе с тем некоторые исследователи считают, что до сих пор созданные моновакцины только снижают заболеваемость, не обеспечивая решительного перелома и полной защиты от данных инфекций [1, 3]. Решение этой задачи во многом может быть достигнуто путем создания ассоциированных вакцин.

В то же время компания Hoecht Veterinär GmbH производит ассоциированные вакцины Lactovac, Bovigrip и Bovigrip plus, содержащие инактивированные антигены штамма Haden парвовируса крупного рогатого скота, штаммов Lang и Deiring реовирусов, которыми активно иммунизируют животных в странах Западной Европы. Причем вакцинируют как маточное стадо, так и молодняк разного возраста. В настоящее время отечественных аналогов вакцин, изготовленных на основе антигенов парвовируса типа I и реовируса типа I крупного скота, не существует.

Цель наших исследований – разработать и испытать эффективность ассоциированной вакцины, обеспечивающей защиту плода, новорожденных телят, молодняка периода доращивания и откорма, стельных коров и телок от инфицирования эпизоотическими (полевыми) штаммами парво-, рео-, герпесвирусов типа I и вируса ВД – БС, циркулирующих на территории РФ.

При разработке ассоциированной вакцины использовали парвовирус крупного рогатого скота типа I (штамм Parvo 32459), реовирус типа I (Reo-I Lang), герпесвирус типа I (ТКА (ВИЭВ)-В2), вирус вирусной диареи – болезни слизистых крупного рогатого скота (ВК-1).

Парвовирус крупного рогатого скота репродуцировали в первичной культуре клеток почек эмбриона коров (ПЭК), реовирус – в перевиваемой культуре клеток почек африканской зеленой мартышки (Vero) и перевиваемой культуре клеток почки поросенка (РК-15), герпесвируса типа I и вируса вирусной диареи – в перевиваемой культуре клеток почки теленка (MDBK). Вируссодержащие суспензии с инфекционной активностью не менее 5,0 – 7,0 lg $ТЦД_{50}$/мл, свободные от бактериальной микрофлоры и грибковой контаминации, очищали от клеточного детрита, инактивировали 1.2-аминоэтилазиридином, концентрировали, стандартизировали путем количественного определения специфического белка и соединяли с масляным адъювантом в эффективном соотношении. Готовый препарат контролировали в соответствии с требованиями ТУ.

Антигенную активность и эффективность ассоциированной вакцины изучали на кроликах в лаборатории и на крупном рогатом скоте в 6 хозяйств Республики Татарстан.

Полученные данные обрабатывали статистически методом вариационной статистики с применением критериев достоверности по Стьюденту.

Эффективность и масштабы применения вакцин зависят от четкого представления нозогеографии данных инфекций. Поэтому исследовали степень распространения парво-, реовирусной инфекций в некоторых районах Республики Татарстан. Полученные данные свидетельствовали о циркуляции парвовируса, реовируса как среди импортного, так и местного поголовья скота, что послужило основанием для разработки ассоциированной инактивированной вакцины.

В лабораторных условиях установили, что экспериментальные серии ассоциированной вакцины стерильны, безвредны и индуцируют образование антител у кроликов

в ИФА: к парвовирусу в титре 9,64±0,71$\log_2$, к реовирусу – 10,64±0,71$\log_2$, к герпесвирусу – 9,31±0,41$\log_2$, к вирусу вирусной диареи – 8,31±0,41$\log_2$ (P<0,05).

Серологические исследования в РТГА и ИФА естественного иммунного фона животных в тех хозяйствах, в которых планировали опыты, указывали на активную циркуляцию в них парво- и реовирусов. По результатам исследований сыворотки крови в каждом хозяйстве отобрали три группы животных по принципу аналога, серонегативных или имеющих низкий уровень антител в отношении парвовируса, реовируса, герпесвируса типа I и ВД – БС крупного рогатого скота.

В 6 хозяйствах трех районов республики вакцинировали 3 возрастные группы подопытных животных по 30 гол. в каждой: телят 10 – 20-дневного возраста в дозе 1см^3, телок случного возраста – в дозе 2 см^3, глубокостельных коров и нетелей – в дозе 2 см^3. Вакцину вводили внутримышечно в среднюю треть шеи двукратно с интервалом 21 – 30 дней.

Эффективность вакцины определяли по снижению уровня заболеваемости и гибели телят от респираторных, желудочно-кишечных инфекций, у коров и нетелей – по снижению процента проявления патологий репродуктивных органов, а также по уровню иммунного ответа у вакцинированных животных. Динамику нарастания титров специфических антител в сыворотке крови контролировали у всех групп животных до вакцинации, после первой и второй иммунизаций, а также через 6 мес после двукратной вакцинации. Пробы сыворотки крови и молозива исследовали на наличие антител к парвовирусу, реовирусу, к герпесвирусу типа I и к вирусу вирусной диареи в ИФА.

В период вакцинации за животными вели клиническое наблюдение. На месте введения препарата наблюдали небольшое уплотнение, которое самопроизвольно исчезало через 2 – 3 недели.

В сыворотке крови стельных коров, телок случного периода и телят после первой вакцинации отмечали достоверное повышение титров антител ко всем вирусным антигенам по сравнению с исходными (до вакцинации) (P<0,05).

Максимальный уровень противовирусных антител у животных регистрировали через 30 дней после второго введения вакцины у глубокостельных коров, нетелей в ИФА в пределах: к парвовирусу 2113,3±226,1 - 2400,0±151,1, к реовирусу – 2186,6±145,6-2426,6±158,3, к герпесвирусу – 2013,3±181,4-2133,3±142,4, к ВД-БС – 1920,0±138,4-2026,6,±149,7, в молозиве в ИФА в пределах: к парвовирусу 2266,6±217,5-233,3±195,1, к реовирусу – 2320,0±221,0-2453,3±150,7, к герпесвирусу – 2046,6±182,6-2293,3±149,7, к ВД-БС – 1953,3±166,0-2180,0±179,9 (P<0,05).

У телок случного возраста после двукратной иммунизации гуморальные антитела накапливались в титре в ИФА в пределах: к парвовирусу 2106,6±163,1-2306,67±162,8, к реовирусу – 2173,3±165,1-2466,6±163,3, к герпесвирусу – 2020,0±195,1-2186,6,±145,6 к ВД-БС – 1866,6±112,6-2133,3±142,4 (P<0,05). Специфические антитела у телят, вакцинированных в возрасте 10-20 дней, составили в ИФА в пределах: к парвовирусу 1286,6±87,0-1413,3±230,5 к реовирусу – 1293,3±77,2-1426,6±231,3 к герпесвирусу – 1240,0±132,8-1373,3±72,1 к ВД-БС – 1173,3±75,3-1293,3±84,3 (P<0,05).

Исследования сыворотки крови вакцинированных животных в отдаленные сроки показали, что специфические антитела у них ко всем вирусным антигенам сохраняются в течение 6 мес на достаточно высоком уровне.

Заболеваемость новорожденных телят, полученных от иммунизированных глубокостельных коров и нетелей, составила 0 – 3,3 % против 10,7 – 18 % в контрольной группе, где гибель достигала 3,2 – 10 %. Среди вакцинированных 10 – 20-дневных телят заболеваемость респираторно-кишечными инфекциями была в пределах 3,3 – 6,6 %, а в контрольной группе – 15 – 19 % с гибелью и выбраковкой до 9 – 11 %. У глубокостельных коров при введении ассоциированной эмульсионной инактивированной

вакцины каких-либо отклонений от физиологической нормы не отмечали. От всех вакцинированных животных получили здоровых, жизнеспособных телят, а от коров контрольной группы их получили на 4 – 8 % меньше.

Ассоциированная вакцина по комплексу вирусных антигенных компонентов она существенно отличается от имеющихся средств профилактики, производимых в настоящее время в нашей стране. Вакцина обладает широким спектром специфической защиты – плода, новорожденных телят, молодняка периода доращивания и откорма от респираторно-кишечных вирусных инфекций, а также стельных коров и телок от патологий репродуктивных органов. Она не имеет аналогов в РФ, патентоспособна (заявка на изобретение РФ №2010120755/20 приоритет от 26.03.2010 г.).

Литература

1. Глотов А.Г., Глотова Т.И., Нефедченко А.В. и др. Планирование программ вакцинации при вирусных респираторных болезнях крупного рогатого скота // Рекомендации РАСХН, Сиб. отд-ние, ГНУ ИЭВС и ДВ. – Новосибирск, 2006. 36 с.
2. Зудилина З.Ф., Михайлов П.Н., Жидков С.А. Выделение парвовируса крупного рогатого скота // Актуальные вопросы ветеринарной вирусологии. – Владимир,1976. 21 – 26.
3. Камалов Б.В., Хисамутдинов Ф.Ф., Хазипов Н.Н. // Рекомендации по совершенствованию ветеринарных и общехозяйственных мероприятий по защите от болезней крупного рогатого скота, ввезенного из-за рубежа. 2007. 23 с.
4. Мищенко В.А. и др. Особенности парвовирусной инфекции крупного рогатого скота // Ветеринария. 2000. № 5. 19 – 21.
5. Ритова В.В., Трофимов Н.М. Реовирусы и их роль в инфекционной патологии человека и животных // Вопросы вирусологии. 1977. № 2. 134 – 141.
6. Юров К.П., Третьякова И.А., Вечеркин А.С. Парвовирусная инфекция крупного рогатого скота // Ветеринария. 1994. № 5. 26 – 27.
7. Bachman P.A. Properties of a bovine parvovirus // Zbl. Vet., Med. 1971. 80 – 85.
8. Bodine A.B., Alberty C.F, Buck C.S. et al. Possible «immuno-protection» of the bovine parvovirus in the uterus: Preliminary communication //J. Possible Theriogenology. 1981. V.1 6. 201 – 206.
9. David Sandals W.C., Charles Povey R. and Alan H. Meek. Prevalence of Bovine Parvovirus Infection in Ontario Dairy Cattle // Can J. Vet. Res.1995. 59:81 – 86.
10. Durham P.J.K., Johnson R.H. Properties of an Australian isolate of bovine parvovirus type 1 // J.Veter.Microbiol. 1985. V.10. № 4. 335 – 345.
11. Elschner M. Untersuchungen zur Diagnostik von bovinen Parvoviren in Kotproben von Kalbern // Berl.u.munch.tierarztl.Wschr. 1994. Jg.108. H.7. 256 – 260.
12. Lamont P.H., Darbyshire J.H., Dawson et al. Pathogenesis and pathology of infection in calves with strains of reovirus types 1 and 2 //Veterinari Research Institute. 1968. 23 – 33.
13. Moreno-Lopez I. A serosurvey of viruses during outbreaks of acute respiratory and /or enteritis disease in Swedish cattle // Zbl. Vet. Med. Reihe B. 1979. 26. 8. 634 – 640.
14. Rosen L. Reoviruses in animals other than man // Ann. N.Y. acad. sci. 1962. 101. 461 – 465.
15. Storz J., Bates R. Parvovirus infections in calves // J.of the Amer. Vet. Med. Assn. 1973. 884 – 886.
16. Spahn G.J., Mohanty S.B., Hetrick F.M. Characteristics of hemadsorbing enteric (HADEN) virus // Canad. J. Microbiol. 1966. V.12. 653 – 660.
17. Wizigman G., Reinhardt G. Untersuchunen uber Reovirus-Infektionen beim Rind in der Bundesrepublik Deutschland. // Zbl. Vet. Med. B. 18. 1971. 564 – 567.

НАБОР ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ХЛАМИДИОЗА КРУПНОГО РОГАТОГО СКОТА МЕТОДОМ ИФА

В.В. Евстифеев, Д.Ю. Хисматова, Ф.М. Хусаинов, Л.А. Барбарова,
Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности (ФЦТРБ-ВНИВИ), г. Казань

Аннотация. В работе описаны основные этапы разработки набора для диагностики хламидиоза КРС в ИФА и приведены результаты его лабораторных и производственных испытаний. Установлено, что эффективность диагностики хламидиоза у КРС с применением разработанного набора для ИФА выше, чем в РСК.

Annotation. In work the basic development cycles of test-system for diagnostics of a Chlamydiosis of a cattle in ELISA-test have been described. Its results laboratorial and industrial test are resulted. Established that efficiency for diagnostics of a Chlamydiosis of the cattle with application the developed test-system twice above than in reaction fixation compliments.

Хламидиоз – инфекционное заболевание животных, птиц и человека, в том числе и крупного рогатого скота, которое имеет широкое распространение во всех регионах России.

Ущерб от хламидиоза складывается за счет потерь от абортов, мертво- и слаборождений, гибели молодняка, выбраковки производителей, недополучения продукции животноводства и многого другого. Кроме того, возбудитель хламидиоза представляет потенциальную угрозу здоровью человека. Всё это обуславливает необходимость постоянного эпизоотического контроля за этой инфекцией.

Наиболее доступными средствами проведения мониторинга хозяйств на хламидиоз являются серологические методы, из которых в ветеринарии, на сегодняшний день, основным остается реакция связывания комплемента с группоспецифическим хламидийным антигеном. К сожалению, этот метод имеет ряд недостатков, связанных с низкой чувствительностью, длительностью получения ответа и рядом других причин.

Наиболее перспективным диагностическим тестом является иммуноферментный анализ. Разработанный в 70-е годы прошлого столетия сегодня он получил широкое распространение в ветеринарной и медицинской диагностике благодаря своей высокой чувствительности, специфичности и быстроте получения результата.

Но практическое применение иммуноферментного метода для ретроспективной диагностики хламидиоза сельскохозяйственных животных в нашей стране, во многом сдерживается отсутствием доступных отечественных тест-систем. Проблема состоит в том, что для проведения ИФА требуются антигены с высокой степенью очистки, а технологии их получения, как правило, дорогостоящи и не обладают промышленным масштабом.

Ранее нами был усовершенствован способ изготовления специфического антигена хламидий, который позволял получать препараты с более высокой специфичностью и чувствительностью, чем коммерческий антиген, применяемый для РСК.

Исходя из этого, нам предстояло:

- испытать разработанный антиген для диагностики хламидиоза у крупного рогатого скота методом иммуноферментного анализа;

- отработать методику постановки ИФА с предлагаемым антигеном;

- разработать, на основе антигена, набор препаратов и испытать его для диагностики хламидиоза крупного рогатого скота.

Для оптимизации реакции, увеличения точности, чувствительности и уменьшения расхода реактивов, нами были установлены оптимальные разведения компонентов реакции, отработаны температурный и временной режимы проведения теста, а также выбраны рабочие растворы.

В ходе этих опытов было установлено, что:

- наиболее четкие результаты регистрировались при применении ФБР-Т на гипертоническом растворе NaCl;

- оптимальной для адсорбции антигена оказалась температура $+4^0$С, для сывороток – 60 минут при $+37^0$С и конъюгата – 40 минут при $+37^0$С.

- наилучшие результаты теста удается получать при концентрации белка 3,8 мкг/мл, что соответствует разведению антигена 1:256, разведении сывороток начиная с 1:200 и рабочем разведении конъюгата 1:12000.

При соблюдении этих параметров оптическая плотность отрицательных контролей была менее 0,2 ед., а значения положительных контролей всегда были больше 1,2 ед. ОП, при этом коэффициент специфичности достигал 11 единиц.

При испытании специфичности хламидийного антигена было установлено, что он не реагировал с гетерологичными сыворотками крови КРС, содержащими специфические антитела к возбудителям ПГ-3, ИРТ, лейкоза, сальмонеллеза и пастереллеза.

Отработанная методика постановки ИФА с предложенным хламидийным антигеном была использована в лабораторных условиях для диагностики хламидиоза у КРС из 29 неблагополучных хозяйств РТ и других регионов России. Всего исследованию было подвергнуто 700 сывороток крови КРС. Все пробы параллельно исследовались в РСК. При этом в РСК положительно реагировало 79 проб, что составило 11,3%, а в ИФА 126 (18%), что больше в 1,6 раза.

Учитывая положительные результаты лабораторных испытаний, на основе предложенного специфического хламидийного антигена был разработан «Набор препаратов для диагностики хламидиоза КРС методом ИФА» в состав которого вошли все необходимые компоненты для проведения анализа.

Для удобства использования и транспортировки контрольные сыворотки и пероксидазный конъюгат лиофилизировали, а растворы были концентрированны, расфасованы во флаконы из прозрачного стекла и закрыты резиновыми крышками с металлическими колпачками. Флаконы с ОФД и перекисью водорода были обернуты фольгой для предотвращения доступа света.

На производство, контроль и применение опытных серий Наборов были разработаны и утверждены соответствующие нормативно-технические документы: инструкция по изготовлению наборов, технические условия и инструкция по применению.

Производственные испытания проводились на базе ФГУ «Татарская межрегиональная ветеринарная лаборатория».

С применением экспериментальных серий «Наборов препаратов для диагностики хламидиоза КРС в ИФА» было исследовано более тысячи проб сывороток крови КРС из 4 не благополучных по хламидиозу животноводческих хозяйств РТ и других регионов РФ. Параллельно все сыворотки крови были исследованы в РСК.

В ходе проведенных испытаний установлено, что из 1008 проб в РСК реагировало положительно 60 проб, а в ИФА 123. Таким образом, в ИФА было выявлено в 2 раза больше положительных результатов, чем в РСК.

Следует отметить, что в сравнительных опытах результаты ИФА показали хорошую корреляцию с данными базовой реакции – РСК, хотя она и не была полной. Расхождения в результатах двух тестов, по-видимому, связаны с разными классами иммуноглобулинов выявляемых этими реакциями.

Также, очень важно подчеркнуть, что интенсивность проявления титров антител в серологических тестах напрямую зависела от интенсивности проявления клинических признаков заболевания у животных в неблагополучных хозяйствах, т.е. в хозяйствах, где течение хламидиоза носило острый характер, процент серопозитивности животных был значительно выше, чем в хозяйствах с латентной стадией течения хламидийной инфекции. В ряде случаев результаты серологических исследований подтверждены прямой реакцией иммунофлуоресценции и выделением возбудителя на развивающихся эмбрионах кур.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработан «Набор препаратов для серологической диагностики хламидиоза крупного рогатого скота методом иммуноферментного анализа» испытание которого показало, что компоненты набора обладают специфичностью, высокой чувствительностью и активностью, а также высокой эффективностью при диагностике хламидиоза КРС.

Внедрение разработанной тест-ситемы в широкую ветеринарную практику позволит планомерно и масштабно проводить диагностические исследования крупного рогатого скота на хламидиоз.

Литература

1. Митрофанов П.М. Меры борьбы с хламидиозом крупного рогатого скота. Ветеринария-1980., № 10., с.33-34

2. Курбанов И.А., Авзалов Ф.З. и др. Хламидиоз крупного рогатого скота. Ветеринария-1983., № 2., с. 36-38.

ЗНАЧЕНИЕ БИОТЕХНОЛОГИИ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ЛЕЧЕБНЫХ ПРЕПАРАТОВ

Г.В. Конюхов, Р.Н. Низамов, Н.Б. Тарасова, К.Н. Вагин,
Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности (ФЦТРБ-ВНИВИ), г. Казань

Аннотация. Благодаря успехам биотехнологии создан молекулярный «конструктор» - нанопрепарат бифункционального соединения, в котором есть нацеливающая часть и терапевтический агент, объединенные между собой в виде усовершенствованного модуля, способного действовать на поражаемую клетку-мишень. Эти составные части конструктора можно, независимо друг от друга, наработать в биотехнологических продуцентах - микроорганизмах.

Annotation. Thanks to successes of biotechnology molecular "designer" – nanopreparation bifunctional connection in which there is an aiming part and the therapeutic agent, united among themselves in the form of the advanced module capable to operate on the amazed cage-target is created. These components of the designer it is possible, independently from each other, to turn out in biotechnological producers - microorganisms.

Ключевые слова: биотехнология, микроорганизмы, продукты метаболизма, лечебные препараты

В последние годы значение биотехнологии возросло, т.к. она играет большую роль в обеспечении дальнейшего экологически устойчивого и экологически безопасного развития общества.

Биотехнология – это обеспечение необходимыми человеку и животным веществами, получаемыми при использовании бактерий, грибов, дрожжей с помощью культуры клеток животных, человека и растений. Кроме того, продукты жизнедеятельности микроорганизмов можно использовать при конструировании потенциальных лечебных препаратов.

В последние годы отечественными исследователями накоплен новый экспериментальный материал, свидетельствующий о способности веществ микробного происхождения повышать радиорезистентность организма млекопитающих (Иванов А.А. и др., 1991; Мальцев В.Н. и др., 1994; Андрущенко В.Н. и др., 1996). Это обусловлено тем, что вещества, выделенные из микроорганизмов, характеризуются высокой биологической активностью и, будучи введенными в организм, вызывают изменение функций ряда органов и систем, в частности, кроветворной и иммунной. В результате такой перестройки происходит усиление эндогенной продукции цитокинов, интерлейкинов (ИЛ-1, ИЛ-2, ИЛ-3, ИЛ-6), колониестимулирующего фактора (КСФ), туморнекротического фактора (ТНФ-2) и др., которые оказывают регулирующее действие на гемопоэз, обеспечивают преодоление миелодепрессии и повышение выживаемости летально облученных животных (Андрущенко В.Н. и др., 1996).

В «ФЦТРБ-ВНИВИ» были проведены исследования по изучению радиозащитных средств из веществ микробного происхождения, в результате которых сконструирован полиантигенный комплекс, включающий протективный антиген, анатоксин и радиотоксин из E.coli, однократное подкожное применение которых за 10 сут до летального облучения формирует в организме лабораторных и сельскохозяйственных животных радиорезистентность и обеспечивает 60-80 %-ную защиту их от радиационной гибели.

Однако в литературе мы не встретили данных по использованию продуктов метаболизма E.coli, выделяемых в культуральную жидкость при выращивании микроба на жидких питательных средах, в качестве радиозащитного средства.

С учетом перспективности и актуальности данной проблемы и ее не изученности, были проведены исследования, целью которых являлась разработка радиозащитного препарата на основе продуктов метаболизма E.coli. Выбор данного микроба был сделан исходя из общеизвестного факта о том, что E.coli – представитель нормальной микрофлоры кишечника и является основным возбудителем эндогенной инфекции при острой лучевой болезни. Поэтому представляло интерес в теоретическом и практическом плане определить возможности использования продуктов ее метаболизма с целью снижения тяжести течения ОЛБ. Для этого необходимо было определить оптимальные условия культивирования E.coli, обеспечивающие синтез продуктов метаболизма, изучить влияние микробных метаболитов на организм интактных и облученных животных, оценить эффективность метаболитов микроба на пораженный ионизирующим излучением макроорганизм и создать препарат, обладающий радиотерапевтическим и радиопрофилактическим свойствами.

Исходя из поставленных задач, проводили исследования по получению продуктов метаболизма E.coli. В качестве продуцента биологически активных веществ в работе использовали штамм E.coli «ПЛ-6», который является одним из основных компонентов для изготовления ассоциированной вакцины против рота-, корона-, герпесвирусной и эшерихиозной диареи телят и поросят. При конструировании радиозащитного полиантигена Мухаметшиным И.Р. (2002) в качестве основного компонента радиовакцины был использован именно этот штамм E.coli, обладающий всеми необходимыми биологическими свойствами, требуемыми для производственных штаммов-продуцентов биологически активных веществ. Несмотря на то, что основные характеристики штамма были изучены ранее, однако, согласно требованиям биотехнологии, каждый штамм-продуцент перед началом технологических процессов должен быть проверен на соответствие его качеств и свойств производственным.

Кроме того, чтобы получить полную биохимическую характеристику штамма-продуцента, способного или неспособного синтезировать широкий набор биологически активных веществ, обладающих ценными фармакологическими свойствами, традиционных методов иногда недостаточно. Поэтому наши исследования дополнительно включали определение дегидрогеназной, каталазной, ДНК-азной, β-галактозидазной и колициногенной активности тест-штамма.

В экспериментальных исследованиях по культивированию и изучению ферментативных свойств штамма-продуцента использовали жидкие (МПБ, бульон Хоттингера, среда ГПЭМ) и плотные (МПА, кровяной агар, набор питательных сред с лактозой, маннитом, глюкозой, сахарозой, желатином, цитратно-аммонийную среду и среду Симмонса, агар с сернокислым железом) питательные среды, рекомендованные Государственной фармакопеей XI издания (1990) и руководством по доклиническим методам исследования фармакологических веществ (2000).

В качестве потенциальных радиозащитных средств использовали 72 варианта культуральной жидкости, полученных из вышеперечисленных культуральных сред в различные сроки (через 18, 24 ч, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 сут) культивирования штамма-продуцента, а в качестве контрольных лечебно-профилактических препаратов - радиозащитный полиантиген и противорадиационный лечебно-профилактический иммуноглобулин.

Для моделирования радиационных поражений животных использовали облучательную технику.

Изучение радиорезистентности исходного радиорезистентного мутанта E.coli осуществляли согласно методике Wsiqlat S.J.L., Hill F.S. (1968) путем облучения тест-культуры различными дозами гамма-лучей ^{60}Co.

Для получения продуктов микробного метаболизма проводили культивирование штамма «ПЛ-6» E.coli на жидкой питательной среде в соответствии с методической и технической документацией.

Установлено, что изучаемый тест-штамм обладал типичными для эшерихий культурально-морфологическими, биохимическими, колициногенными, антигенными, энтеротоксическими свойствами, может быть использован в качестве продуцента биологически активных веществ и изготовления на его основе радиозащитного препарата. Установлено, что штамм не обладает способностью продуцировать важнейший фермент антиоксидантной защиты - каталазу. Но из данных литературы известно, что для эффективной защиты организма от супероксидных радикалов (HO^- анион - радикал, O_2 – кислород, H_2O_2 – перекись водорода), которые образуются в облученном организме, в системе антиоксидантной защиты необходимо присутствие как каталазы, так и супероксиддисмутазы, т.к. эти ферменты функционируют в паре каталаза + супероксиддисмутаза.

Как показали результаты наших исследований, изучаемая тест-культура не обладала способностью продуцировать антиоксидант - каталазу и важнейший фермент антиоксидантной защиты – супероксиддисмутазу. С целью модификации свойства продуцировать указанные ферменты при проведении исследований исходили из того, что в процессе искусственного повышения радиорезистентности микроорганизмов происходит изменение их метаболизма, сопровождающееся усилением синтеза серосодержащих аминокислот (цистина, цистеина) и ферментов (каталазы, супероксиддисмутазы), являющихся эндогенными радиопротекторами.

Наряду с изменением метаболизма E.coli под воздействием гамма-лучей, отмечались и структурные изменения, которые характеризовались увеличением формы и размера клеток - значительная их часть была в 3-7 раз длиннее таковых у исходного штамма.

Установлено, что содержание ее у радиорезистентного варианта E.coli превышает таковое исходной культуры в 1,8 раза ($P<0,05$). Указанные свойства полученного радиомодифицированного варианта исходного штамма, согласно литературным данным, должны были обеспечить синтез и продукцию комплекса биологически активных веществ в процессе культивирования тест-штамма на соответствующих питательных средах.

В соответствии со второй задачей исследований проводили опыты по получению продуктов метаболизма E.coli. При этом вначале необходимо было определить оптимальные условия культивирования штамма-продуцента и провести отбор оптимальных питательных сред, обеспечивающих синтез и экспрессию биологически активных веществ в культуральную жидкость.

Известно, что для производственного культивирования промышленных штаммов используют глубинный способ, при котором происходит стимуляция процессов роста и размножения, сокращается срок их выращивания, а также достигается максимальный выход биологически активных веществ в культуральную жидкость. Поэтому в опытах использовали метод выращивания тест-штамма на жидких питательных средах.

Результаты культивирования штамма - продуцента на 3 различных по составу питательных средах показали, что оптимальным оказался мясопептонный бульон, выращивание E.coli в котором в течение 48 ч обеспечивало максимальный выход биомассы ($10,2x10^9$м.к./см^3) при pH 8,12. Бульон Хоттингера и среда

ГПЭМ оказались менее подходящими, поскольку выход биомассы на этих средах при аналогичных условиях в 1,15-1,25 раза уступал таковому на МПБ.

Из данных литературы известно, что качественный и количественный состав биомассы и культуральной жидкости зависит от соотношения углерод-азот и углерод-фосфор (Ратникова И.А., 2010). Следовательно, изменяя указанное соотношение в питательных средах, можно регулировать как выход биомассы, так и состав культуральной жидкости. В нашем случае оптимальный количественный и качественный состав биомассы и культуральной жидкости был достигнут при использовании МПБ.

Таким образом, путем варьирования состава питательных сред можно изменить количественный и качественный состав компонентов (отдельных фракций) получаемого продукта метаболизма E.coli (биомассы и культуральной жидкости) т.е. путем определенных сочетаний: биомасса, культуральная жидкость, биомасса+микро-, наночастицы природных носителей-адсорбентов минерального происхождения, служащих в качестве носителей нацеливающих компонентов - биологически активных веществ, обладающих лечебно-профилактическими свойствами, можно усилить радиозащитные свойства продуктов метаболизма микроорганизма.

Учитывая то, что как отдельные фракции (биомасса, культуральная жидкость), так и их сочетания обладают антибактериальной, антигенной, ферментативной, лизоцимной активностью, а также содержат серусодержащую аминокислоту – цистеин, в следующей серии опытов изучали противолучевую активность полученных продуктов метаболизма E.coli для экстренной оценки противолучевой активности испытуемых продуктов метаболизма микроба. Для этого использовали модельную in vitro тест-систему «облученные в летальной дозе лимфоциты периферической крови + продукты метаболизма E.coli».

Установлено, что прединкубация лимфоцитов в присутствии в среде культивирования сурфактантов (биологически активных веществ культуральной жидкости) и постинкубация лимфоцитов оказывали на радиочувствительные клетки периферической крови радиозащитный эффект, обеспечивая выживаемость 73,5 % летально облученных клеток.

Результаты изучения биохимических, антигенных, антибактериальных, ферментативных и радиозащитных свойств продуктов метаболизма E.coli послужили основанием для следующего этапа исследований по конструированию радиозащитного препарата на основе продуктов метаболизма тест–микроба.

При этом руководствовались тем, что радиозащитные препараты пролонгированного действия должны содержать компоненты, которые обладают как *специфическим* (нейтрализация, дезактивация радиомодифицированных токсических радикалов с помощью антиоксидантных ферментов и радиопротекторов: каталазы, супероксиддисмутазы, формиатдегидрогеназы), так *антигенным* (энтеротоксин, анатоксин) свойствами, повышая устойчивость организма к радиотоксинам (начальная стадия радиационного поражения) и энтеротоксемии (финальная стадия радиационного поражения).

Благодаря успехам молекулярной биологии, в настоящее время создаются молекулярные «конструкторы» - нанопрепараты бифункциональных соединений, в которых есть нацеливающая (атакующая) часть и терапевтический (или диагностический) агент, объединенные между собой в виде усовершенствованного модуля, способного адресно действовать на поражаемую клетку-мишень. В качестве транспортной части в конструкторе могут выступать агенты различной природы: токсины, микрочастицы золота, алюминия, бентонита, квасцов и т.д., а в качестве нацеливающей – молекулы антител, специфических белков, ферментов, амино-

кислот и т.д. Эти составные части конструктора можно, независимо друг от друга, наработать в биотехнологических продуцентах - микроорганизмах.

Этот принципиально важный феномен - получение белково-минерального «наноконструктора», и был использован при разработке нового радиозащитного препарата на основе продуктов метаболизма E.coli (молекулы белков, ферментов, аминокислот, сурфактантов), полученных в результате культивирования микроба-продуцента в биотехнологическом процессе. надмолекулярные комплексы с бифункциональными свойствами.

В проведенных исследованиях в качестве базового компонента - нацеливающей части лечебно-профилактического «наноконструктора» использовали как клеточную, так и жидкую (культуральная жидкость) фракции полученного продукта, в качестве депонирующих, абсорбирующих и метаболизмрегулирующих компонентов - гидросиликат и гидроокись алюминия, в качестве нейтрализатора эндотоксина E.coli – 40 % раствор формальдегида.

Использование продуктов метаболизма E.coli в сочетании с природными минералами модифицирует течение острой лучевой болезни, корригируя функцию системы антиоксидантной защиты путем дисмутации супероксидных радикалов с помощью их перехватчиков - ферментов каталазы и супероксиддисмутазы, что в итоге приводит к повышению выживаемости облученных лабораторных животных.

Литература

1. Иванов, А.А. Противолучевые эффекты иммуноглобулинов /А.А.Иванов, Н.Н. Клемпарская, Г.А.Шальнова //М.: Энергоатомиздат, 1990. – С. 176.

2. Мальцев, В.Н. Влияние бактериальных препаратов на выживаемость облученных животных /В.Н.Мальцев, К.К.Гуценко, Н.В.Емченко //Радиац. биол. Радиоэкол. - 1994. - Т. 34, вып. 4-5. - С. 578-581.

3. Андрущенко, В.Н. Противолучевое действие веществ микробного происхождения /В.Н.Андрущенко, А.А.Иванов, В.Н.Мальцев //Радиац. биол. Радиоэкол. – 1996. – Т. 38, вып. 2. - С. 195-207.

4. Мухаметшин, И.Р. Изыскание средств для профилактики радиационных поражений животных: Дисс. канд. биол. наук. /И.Р.Мухаметшин - Казань, 2002. - 177 с.

5. Кудряшов, Ю.Б. Современные проблемы противолучевой химической защиты /Ю.Б.Кудряшов, Е.Н.Гончаренко //Радиобиология, радиоэкология. - 1999 - Т. 39. - № 2 - С. 197-211.

6. Ткаченко, Е.И. Эрадиационная терапия, включающая пробиотики /Е.И.Ткаченко, Е.Б.Аванцева, Ю.П.Успенский и др. //Клиническое питание. - 2005. - № 1. - С. 14-20.

7. Зароза, В.Г. Эшерихиоз телят /В.Г.Зароза. - М.: Агропромиздат, 1991. –239с.

8. Дуда, В.И. Радиозащитное действие спор некоторых анаэробных бактерий при лучевом поражении животных /В.И.Дуда, К.А.Калунянц, Г.П.Гоенко //Радиобиология. - 1980. - Т. 20, вып. 6. – С. 929-932.

9. Мальцев, В.Н. Влияние бактериальных препаратов на выживаемость облученных животных /В.Н.Мальцев, К.К.Гуценко, Н.В.Емченко //Радиац. биол. Радиоэкол. - 1994. - Т. 34, вып. 4-5. - С. 578-581.

10. Перт, С.Дж. Основы культивирования микроорганизмов /С.Дж.Перт. Пер. с англ. Под ред. И.Л.Работновой. - М.: Мир, 1978. - 331 с.

11. Ратникова, И.А. Биологические основы создания пробиотиков нацеленного действия для медицины, сельского хозяйства и перерабатывающей промышленности: Автореф. дис. д-ра биол. наук. – Алма-Аты, 2010. - 40 с.

ПРИМЕНЕНИЕ ЦИТОГЕНЕТИЧЕСКИХ И МОЛЕКУЛЯРНО-ГЕНЕТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ВИДОВОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПЕРЕВИВАЕМЫХ ЛИНИЙ КЛЕТОК

Е.Ю. Хамзина, Ю.М. Кириллова, А.В. Гильман, Р.Х. Хусаенов, Т.Х. Фаизов, Э.М. Плотникова,
Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности (ФЦТРБ-ВНИВИ), г. Казань

Аннотация. Используя цитогенетические и молекулярно-генетические методы, установлена видовая принадлежность неидентифицированной линии клеток. Объектом исследования служила немаркированная линия, а так же в качестве объектов для сравнения использовали перевиваемые линии клеток MDBK и Vero. В результате кариологического анализа было установлено модальное число хромосом и интервал изменчивости. Методом ПЦР и кариологическими исследованиями показано, что немаркированная клеточная линия является линией MDBK.

Summary. Previously non-identified cell line species were identified using cytogenetic and molecular-genetic methods. The object of research was non-tagged cell line and also established cell lines MDBK, Vero were using for comparison. Modal number and interval of variability were determined due to karyology analysis. It was shown that non-tagged cell line is a line MDBK in consequence of PCR and karyology analysis.

Ключевые слова: хромосомы, кариология, культура клеток, ПЦР

В настоящее время культуры клеток широко применяются в самых разнообразных областях экспериментальной биологии и медицины для изучения и решения кардинальных проблем общей и частной вирусологии, онкологии, биохимии, биотехнологии и т.д. Чистота и точная характеристика используемой модели, которой во многих случаях служат постоянные клеточные линии, являются абсолютно необходимым условием и требуют их надежной идентификации [1]. В условиях культивирования клетки различных видов животных морфологически трудно различимы. Кроме того, в результате технических ошибок персонала нередко возможно перекрестное заражение клетками разных линий, что происходит довольно часто [2]. Видовая идентификация является одной из основных процедур сертификации и паспортизации культур клеток при создании банка клеточных культур.

Наиболее распространенным методом определения видовой принадлежности является кариологический анализ, однако высокая кариотипическая изменчивость, которая отражается в изменении модального числа хромосом, появлением деревиатов и маркерных хромосом усложняет оценку кариотипа. В качестве альтернативного метода для видовой идентификации клеточных культур и выявлении факта возможной контаминации клетками иного видового происхождения используют молекулярно-генетические методы и, в частности, ПЦР с детекцией продукта амплификации в агарозном геле.

Данная работа направлена на применение цитогенетических и молекулярно-генетических методов для видовой идентификации немаркированной перевиваемой линии клеток, обнаруженной в ходе ревизии криобанка.

Объектом исследования служила не идентифицированная линия клеток, а так же в качестве объектов для сравнения использовали перевиваемые линии клеток MDBK (крупный рогатый скот, почка) и Vero (зеленая мартышка, почка), от-

носящиеся к разным видам животных и хранящиеся в одном контейнере с исследуемой культурой. Для приготовления препаратов брали суточные культуры клеток исследуемых линий, которые инкубировали в стандартных условиях [3]. Клетки культивировали на среде Игла МЕМ с 10% сыворотки крови крупного рогатого скота с добавлением антибиотиков (пенициллин, стрептомицин и канамицин) по 100 ед/мл. Приготовление препаратов осуществлялось по методу Мурхеда (1960) [4]. Подсчет числа хромосом в пластинках проводили под иммерсией с помощью микроскопа АУ-12. В ходе работы было подсчитано 100 метафазных пластинок.

Для получения образцов ДНК культуры трипсинизировали и ресуспендировали в STE-1 буфере (0,1 M NaCl, 00,1M трисHCl, 0,001M EDTA, pH 7,4). Выделение нуклеиновой кислоты проводили с помощью фенольно-хлороформной экстракции [5]. Для дифференциации культуры клеток и индикации использовали произвольный праймер №29 (3'-CCGGCCTTAC-5'). Полимеразная цепная реакция проводилась с использованием следующей реакционной смеси из расчета на 1 пробу объемом 13,5 мкл.: буфер для ПЦР 10-ти кратный с $MgCl_2$ - 2 мкл, вода деионизированная - 8,5 мкл, 0,2 mM dNTP - 1,5 мкл, Taq ДНК-полимераза (1,5 ед) - 0,5 мкл, праймер (1 мкМ) - 1 мкл, ДНК - 1 мкл, минеральное масло для ПЦР - 20 мкл. ДНК вносилась в последнюю очередь под слой минерального масла. Полимеразную цепную реакцию проводили на амплификаторе «Терцик» (Россия). Реакция ПЦР была выполнена для 40 циклов при следующих условиях: 94ºС 30 сек, 38ºС 30 сек, и 72ºС 40 сек. Продукты ПЦР анализировали с помощью 2% агарозного геля в ТВЕ буфере (1М трис, 0,9М борная кислота, 0,01М этилендиаминтетраацетиловая кислота), с последующим окрашиванием этидиум бромидом. В качестве маркера молекулярного веса использовался маркер М27 производства «СибЭнзим», с шагом в 100 пар нуклеотидов (100bp+1,5kb+3kb). Результаты электрофореза были визуализированы на трансиллюминаторе, задокументированы с помощью цифрового фотоаппарата и обработаны в программе Biorad Quantity One.

Вирусологические исследования по выявлению цитопатического действия (ЦПД) проводили с целью определения чувствительности исследуемой культуры клеток к вирусам, избирательно адаптированным к различным культурам перевиваемых линий. Для проведения этой части исследования использовали вирус инфекционного ринотрахеита (ИРТ) вакцинный штамм «ТК-А (ВИЭВ) - В2», адаптированный к росту на линии MDBK и реовирус тип 1 референтный штамм «Lang» к которому чувствительна линия Vero.

Согласно полученным данным по подсчету числа хромосом (рис.1) установлено, что предел изменчивости для исследуемой линии составлял от 26 до 59 хромосом. Модальное число соответствовало 36-40 хромосомам.

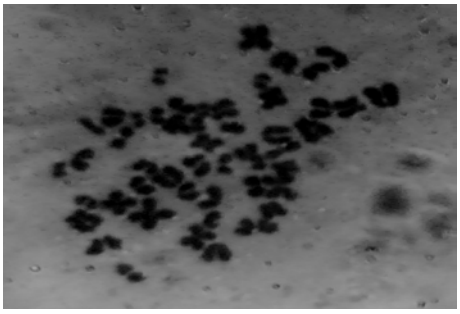


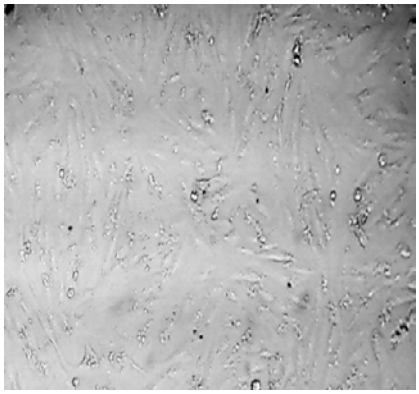
Рис.1. Метафазная пластинка неидентифицированной культуры клеток.

При сравнении полученных результатов с данными «Каталога специализированной коллекции перевиваемых соматических клеточных культур сельскохозяйственных и промысловых животных» [6], нами было определено, что данная культура по модальному числу хромосом наиболее близка к перевиваемой линии клеток MDBK (табл.1). Поэтому для дальнейшей дифференциации использовалась перевиваемая линия клеток MDBK, а так же линия Vero для сравнительного анализа.

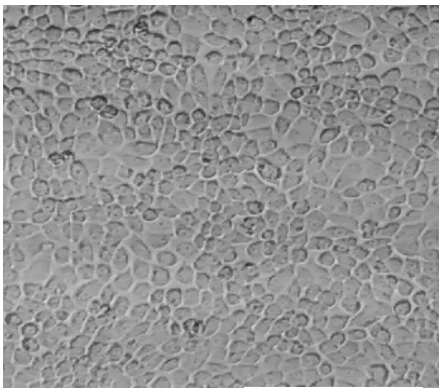
Таб.1. Модальный класс и пределы варьирования числа хромосом

Название	Немаркированная линия	MDBK	Vero
Интервал изменчивости	26-59	40-75	53-60
Модальное число хромосом	36-40	42	53-60

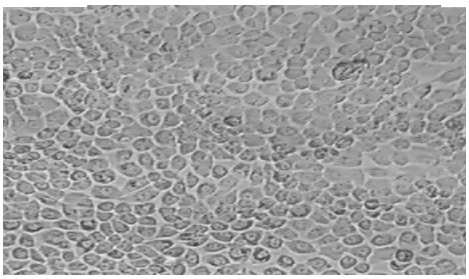
В результате исследований морфологии клеточного монослоя исследуемой линии показано, что монослой формируется 3-4 сутки после пересева и представлен эпителиоподобными клетками, в отличие от фибробластоподобного роста клеток Vero (рис.2).



А



Б



В

Рис. 2. Перевиваемая линия клеток Vero (А), MDBK(Б), исследуемая линия (В).

В результате ПЦР-амплификации с произвольным праймером №29 были получены ДНК-профили контрольных образцов и ДНК-профиль исследуемой культуры. В зависимости от разновидности клеток было получено от 10 до 11 паттернов, молекулярной массой от 264 до 1508 пар нуклеотидов. Результаты представлены на рисунке 3.

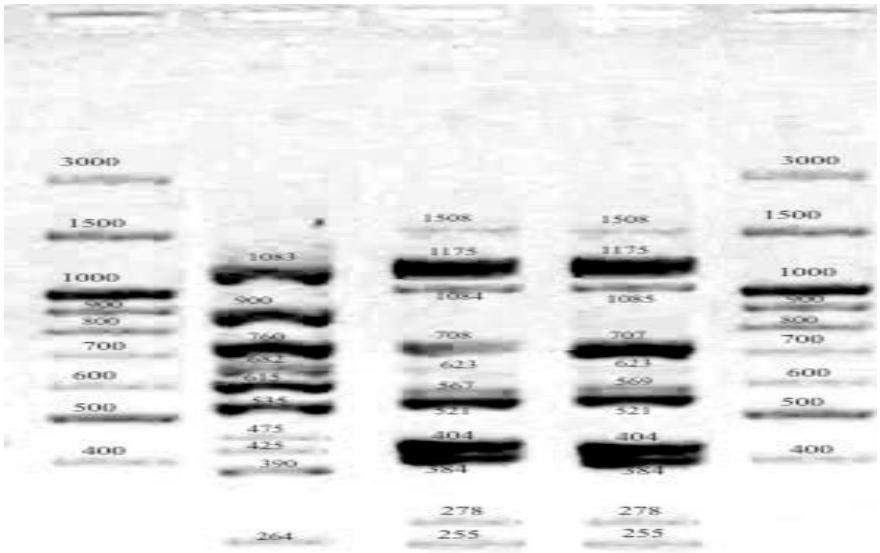


Рисунок 3. Треки 1и 5 – маркеры молекулярного веса, трек 2 – VERO, трек 3 – исследуемая культура, трек 4 –MDBK

Как видно на рис. 3, ДНК-профиль неизвестной культуры практически идентичен ДНК-профилю перевиваемой культуры клеток MDBK, незначительные отличия в несколько нуклеотидов можно списать на неточность компьютерной обработки изображения. В то же время, ДНК-профиль не идентифицированной культуры значительно отличатся от профиля перевиваемой культуры клеток Vero. Так, в результате электрофореза продуктов ПЦР-амплификации ДНК линии MDBK и исследуемой культуры образуется 11 паттернов молекулярным весом 255, 278, 384, 404, 521, 569, 623, 707, 1085, 1175 и 1508 пар нуклеотидов. В результате же электрофореза продуктов амплификации ДНК линии Vero образуется 10 паттернов молекулярным весом 264, 390, 425, 475, 535, 615, 682, 760, 900 и 1083 пары нуклеотидов.

По данным вирусологического исследования немаркированная культура оказалась нечувствительной к реовирусу. При внесении в клеточный монослой вируса ИРТ на 48-96 ч после заражения отмечалось его цитопатическое действие, проявляющееся зернистостью, округлением клеток с последующим формированим сферических синцитиев, содержащих по 10-20 ядер.

По характеру роста клеток в монослое и результатам кариологического анализа нами было установлено сходство неидентифицированной линии клеток с перевиваемой линией MDBK. Неточное соответствие модального числа хромосом MDBK и исследуемой культуры может быть связано с высокой наследственной изменчивостью перевиваемых линий клеток, которая наблюдается при длительном их культивировании под действием меняющихся условий внешней среды: питательные среды, pH, сыворотка, биологически активные добавки [7].

Результаты электрофореза продуктов амплификации ДНК исследуемой культуры контрольных линий показывают идентичность неизвестной культуры и перевиваемой культуры клеток MDBK, в то же время показаны значительные различия между исследуемой культурой и линией Vero.

По результатам анализа данных электрофореза программой Biorad Quantity One было построено филогенетическое древо, которое дает четкое определение родства перевиваемой культуры клеток МДБК и неизвестной культуры. Степень

совпадения составляет 0,97, что фактически означает идентичность линий. Данные вирусологических исследований подтверждают данные, полученные в результате кариологического анализа и ПЦР, об идентификации немаркированной культуры как перевиваемой линии клеток MDBK.

Таким образом, в ходе проведения нескольких независимых анализов была установлена видовая принадлежность немаркированной линии клеток.

Литература

1. Адамс Р. Методы культуры клеток для биохимиков. Пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – 264 с.
2. Клеточные культуры. Информационный бюллетень, отв. ред. М.С. Богданова. - Спб: Изд-во Политехн. ун-та, - 2010, вып.26.,61с.
3. Куляшов К.В. Определение видовой принадлежности культур клеток методами молекулярно-генетического анализа. Дис. Канд. биол. наук 03.00.23.2009 г. Щелково, С.150.
4. Маниатис Т., Фрич Э., Сэмбрук Дж. Методы генетической инженерии. Молекулярное клонирование. Пер. с анг.– М.: Мир, 1984 г. – 480 с. Ил.
5. Методы культивирования клеток/ Под ред.: Г.П.Пинаева, М.С.Богдановой. – СПб.: Изд-во Политехн.ун-та, 2008. – С.278.
6. Специализированная коллекция перевиваемых соматических клеточных культур сельскохозяйственных промысловых животных РККК(П), (СХЖ РАСХН): каталог: 2-е издание (дополнительное и уточненное) /авт. Дьяконов Л.П. и др. – Москва, 2006. – 115 с.
7. Moorhead P.S., Nowell P.S., Mellman W.I. Chromosome preparations of leucocytes cultured from human peripheral blood //Exper. Cell Res. — 1960. - V.20. - P. 613-616.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕЗЕНХИМАЛЬНЫХ СТВОЛОВЫХ КЛЕТОК КОСТНОГО МОЗГА ДЛЯ ВЕТЕРИНАРИИ

Э.М. Плотникова, Ю.М. Кириллова, Е.Ю. Хамзина, И.С. Глаголева,
Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности (ФЦТРБ-ВНИВИ), г. Казань

Аннотация. Получены мезенхимальные стволовые клетки (МСК) из костного мозга берцовой кости белой мыши. Через 3-4 дня образовались колонии. МСК культивировались в течение 2 недель.

Summary. The mesenchymal stem cells were derivated from murine bone morrow stroma. Colonies formed after 3-4 days of cultivation. MSC were cultured from 2 week.

Ключевые слова: стволовые клетки, мезенхимиальные, костный мозг, остеобласты.

Стволовая клетка - это незрелая клетка, способная к самообновлению и развитию в специализированные клетки организма. Миллиарды клеток растущего организма (человека или животного) происходят всего-навсего из одной клетки (зиготы), которая образуется в результате слияния мужской и женской гамет. Эта единственная клетка содержит не только информацию об организме, но и схему ее последовательного развития. В ходе эмбриогенеза оплодотворенная яйцеклетка делится и дает начало клеткам, не имеющим других функций, кроме передачи генетического материала в следующие клеточные поколения. Это эмбриональные стволовые клетки (ЭСК), геном которых находится в «нулевой точке»; механизмы, определяющие специализацию, еще не включены, из них потенциально могут развиться любые клетки (Николаенко Н.С. и др., 2003).

Значительный объем исследований стволовых клеток проведен биологами А. Фриденштейном и И. Чертковым в России, в 60-х годах прошлого века. Именно они открыли стволовые клетки в костном мозге, обладающие уникальной регенерационной способностью (способность к восстановлению) (Фриденштейн А.Я., 1988). Стволовые клетки в организме взрослого человека вырабатывает костный мозг. Это основной их источник, но далеко не единственный. Также стволовые клетки обнаружены и в жировой ткани, коже, мышцах, печени, легких, сетчатке глаза, практически во всех органах и тканях организма. Они обеспечивают восстановление поврежденных участков органов и тканей. Стромальные клетки костного мозга мультипотентные стволовые клетки взрослого организма, образующие строму костного мозга, способные к дифференцировке в трех ортодоксальных направлениях: остеогенном, хондрогенном, адипогенном. Стволовые клетки, получив от регулирующих систем организма сигналы о какой-либо «неполадке», по кровяному руслу устремляются к пораженному органу, восстанавливая практически любое повреждение, преобразовываясь на месте в необходимые организму клетки (костные - остеобласты, мышечные - миобласты, печеночные - мезенхимальные, сердечной мышцы - кардиомиобласты и даже клетки мозга - нейроны) (Романов Ю.А., 2005).

На сегодняшний день эффективной методики быстрого восстановления функций связок при их частичных или полных разрывах не разработано, в связи, с чем актуален поиск новых подходов к активации репаративных процессов в связке при ее повреждении. Одним из таких подходов является клеточная терапия.

Так, повреждения костей и сухожилий у лошадей, полученных во время тренировок и соревнований, приводят к завершению их спортивной карьеры. В организме животного для участия в регенерационных процессах стромальные клетки костного мозга должны мигрировать из него в кровеносное русло и далее в участок повреждения. Однако в литературе есть данные, свидетельствующие о том, что введение вместо повреждения стволовых клеток из костного мозга взрослого животного, выращенных in vitro, стимулирует заживление раны и способствует быстрому восстановлению.

По своей сути стволовые клетки - это своеобразная «ремонтная бригада» организма, которая устремляется в проблемную зону и заменяет собой больные, поврежденные клетки того или иного органа. Благодаря своей способности превратиться в любую ткань, стволовые клетки могут применяться для лечения огромного количества заболеваний. Повреждение органов скелета, построенных из костной и хрящевой ткани у животных, а также проблема их реабилитации после таких травм в ветеринарной практике достаточно актуальна.

Цель. Получение мезенхимиальных стволовых клеток из костного мозга мыши с целью дальнейшей их дифференцировки.

Материалы и методы. Работа выполнена в лаборатории культур клеток и гибридомной технологии ФГБУ «ФЦТРБ-ВНИВИ». Для получения стволовых клеток взрослого животного в работе использовали мелких грызунов – белых мышей Balb/c. Мышей усыпляли с помощью эфирного наркоза. Стерильно удаляли большую берцовую кость и струей физиологического раствора выдували костный мозг с помощью шприца с иглой 22-23 g. Дезагрегацию костного мозга из большеберцовых костей мелких грызунов проводили механической обработкой через иглу 22-23 g с последующей отмывкой при двукратном последовательном центрифугировании (200 g, 10 мин) в 5 мл физиологического раствора без Ca^{2+} и Mg^{2+} и высевом клеток в ростовой среде (Sanches-Ramos J., Song S. et. al., 2000; Кругляков П.В. и др., 2004).

Очистку МСК костного мозга осуществляли за счет избирательной адгезии и последующей пролиферацией этого типа клеток в условиях культивирования (в ростовой среде определенного) состава. Для культивирования мезенхимных стромальных клеток костного мозга использовали среды с низким содержанием глюкозы МЕМ без глюкозы. Во все среды добавляли глутамин (2mM), антибиотики (смесь пенициллина и стрептомицина по 100 мкг/мл). В состав питательных сред входит сыворотка крови плодов коров (СПК 10%). Оптимальный pH для роста клеток 7,2- 7,4 (недопустимо защелачивание среды), концентрация CO_2 в инкубаторе - 5%. Для культивирования использовали пластиковую посуду.

Результаты исследований. В ходе работы были получены мезенхимиальные стволовые клетки из костного мозга мышей линии Balb/c.

Установлено, что на 3-4 сутки МСК в первичных культурах росли в виде колоний, которые сохраняли свою дискретность до первого пассажа. Микроскопическая картина полученных клеток МСК представлены на рисунке.

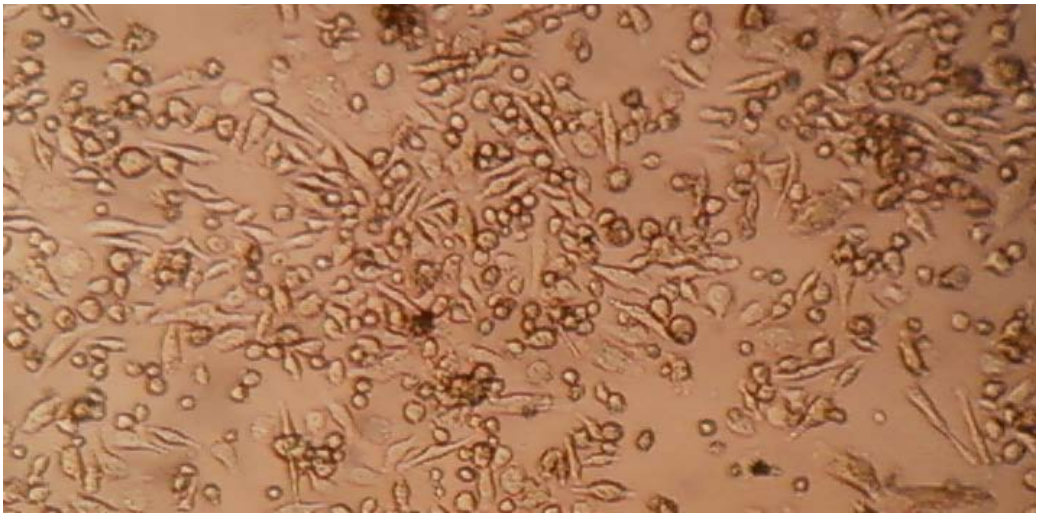


Рис. Колонии мезенхимальных стволовых клеток (МСК), полученные из костного мозга бедра и голени мышей линии Balb/c.

Как видно из рисунка, форма клеток, как в колониях, так и в монослое была фиброблостоподобная. По мере старения культуры появлялись клетки разнообразной формы.

Полученные МСК культивировались в течение 2 недель, однако дальнейшее их поддержание in vitro не представлялось целесообразным, т.к. их частые пересевы ведут к старению и потере ими способности к направленной дифференцировке.

В дальнейшем наши исследования будут направлены на дифференцировку полученных клеток.

Литература

1. Кругляков, П.В. Терапия экспериментального инфаркта миокарда у крыс с помощью трансплантации сингенных мезенхимных стволовых клеток/ П.В. Кругляков, И.Б. Соколова, Х.К. Аминева, Н.Н. Некрасова // Цитология. – 2004. - 46 (12). – С.1043-1054.
2. Николаенко, Н.С. Выделение и культивирование стромальных клеток костного мозга с целью их дальнейшего использования в лечении дефектов костной ткани/ Н.С. Николаенко, Н.В. Цупкина, Г.П. Пинаев и др. // Трансплантология. – 2003. - 4 (1). - С.169-171.
3. Романов, Ю.А. Мезенхимальные стволовые клетки костного мозга и жировой ткани человека: получение, характеристика, возможности дифференцировки/ Ю.А. Романов, А.Н. Даревская и др.// Клеточные технологии в биологии и медицине. – 2005. – С.3.
4. Фриденштейн, А.Я. Клонирование стромальных клеток- предшественников/ А.Я. Фриденштейн// Сборник научных трудов «Методы культивирования клеток», ред. Пинаев Г.П. – Ленинград: Наука. – 1988. – С.257-265.
5. Sanches-Ramos, J. Adult bone marrow stromal cells differentiate into neural cells in vitro/ J. Sanches-Ramos, S. Song et. al.// EXP. Newrol. – 2000. – V.164 (2). - P.247- 256.
6. Gregory, C.A. Fundamentals of culture and characterization of mesenchimal stem/progenitor cells (MSCs) from bone marrow stroma. Culture of human stem cells. / C.A. Gregory and D.J. Prockop // AJohn Wiley & Sons Inc., Publication. - 2007. – P.207-232.

ВНЕДРЕНИЕ В ПРАКТИКУ ВЕТЕРИНАРИИ НОВОЙ ЭКОНОМИЧЕСКИ ЦЕЛЕСООБРАЗНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДИАГНОСТИКИ И ЛИКВИДАЦИИ ЛЕЙКОЗА КРУПНОГО РОГАТОГО СКОТА НА ОСНОВЕ МЕТОДОВ НАНОДИАГНОСТИКИ

Т.Х. Фаизов, К.В. Усольцев,
Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности (ФЦТРБ-ВНИВИ), г. Казань

Аннотация. Предлагается принципиально новая технология диагностики и ликвидации лейкоза крупного рогатого скота на основе методов нанодиагностики отдельных копий генома возбудителя лейкоза КРС в исследуемых пробах, которая позволяет сократить сроки и эффективность принимаемых противолейкозных мероприятий. Применение уникальных вновь созданных праймеров и флуоресцентномеченных олигонуклеотидов (зондов) в методе полимеразной цепной реакции (ПЦР) дает возможность выявить лейкоз на ранних стадиях инфицирования, обнаруживать провирус лейкоза и быстро ликвидировать эту особо опасную инфекцию.

Annotation. The investigation provides a novel technology to detect and eradicate cattle leukosis basing on nanodiagnostics of cattle leukosis pathogen genome in samples. The proposed method allows more rapid and efficient anti-leukosis control measures. PCR with recovered primers and fluorescence – marked oligonuclides (probes) allows to detect leukosis on infection initial stages, to indicate leukosis virus and to take rapid control measures.

Широкое распространение лейкоза крупного рогатого скота в большинстве регионов Российской Федерации, значительный экономический ущерб, наносимый этим заболеванием среди животных, свидетельствует об актуальности указанной проблемы. Кроме того, до сих пор остается не выясненным вопрос перезаражения людей от больных животных. Текущая ситуация распространения лейкоза в хозяйствах Республики Татарстан однозначно показывает, что применение государственными ветеринарными лабораториями существующих методов диагностики лейкоза не позволяет своевременно и эффективно проводить лабораторные исследования.

В настоящее время основу лабораторной диагностики лейкоза в ветеринарных лабораториях составляет серологический (реакция иммунодиффузии в агаре - РИД) метод исследований с последующим выделением из числа выявленных инфицированных животных особей с характерными для лейкоза гематологическими изменениями. Другие методы используются не часто, так как благодаря внедрению оздоровительных мероприятий опухолевая, клинически выраженная форма болезни встречается редко. Однако метод РИД позволяет определить лейкоз не раньше чем через 1 месяц после заражения, а у телят не раньше 6-ти месячного возраста, когда иммунная система животного начинает синтез антител, которые и определяются в РИД. В течение этого времени, больные или инфицированные животные, находясь в стаде, заражают лейкозом других животных, так как они являются источником заболевания на всех стадиях инфекционного процесса.

Полимеразная цепная реакция (ПЦР) позволяет проводить диагностику лейкоза на любых стадиях развития инфекции, что позволяет диагностировать заболевание у любых половозрастных групп животных. Важное значение при исследовании на лейкоз имеет значение выяснение фазы репликации вируса. Для этого

необходимо установление наличия в лимфоцитах провируса (провирусной ДНК) или самого вириона, который содержит РНК. Методы молекулярно- генетического анализа позволяют обнаружить молчащие и экспрессирующиеся при определенных условиях гены провируса. По нашему мнению, молекулярно-генетические методы обнаружения вируса лейкоза позволят по-новому взглянуть на инфекционный процесс. Они дают возможность на ранних этапах обнаруживать лейкоз и при поэтапной реализации проекта очистить стада крупного рогатого скота от больных и инфицированных животных.

В настоящее время основу лабораторной диагностики лейкоза в ветеринарных лабораториях составляет серологический метод исследований, который позволяет диагностировать лейкоз не раньше чем через 1 месяц после заражения, а у телят не раньше 6-ти месячного возраста, когда иммунная система животного начинает выработку антител, которые и определяются анализом. В течение этого времени больные животные, находясь в стаде, будут заражать лейкозом других животных, так как они являются источником заболевания на всех стадиях инфекционного процесса.

ПЦР- диагностика позволяет выявить лейкоз на любых стадиях развития инфекции, что важно при организации противоэпизоотических мероприятий при лейкозе.

Создана научно-техническая документация для внедрения нового метода борьбы с лейкозом в ветеринарную практику. Разработан и апробирован метод, позволяющий остановить прогрессирующее распространение лейкоза КРС. Данная технология позволит увеличить эффективность животноводства и улучшить качество получаемых пищевых продуктов, что весьма актуально в настоящее время и на длительную перспективу.

Литература

1. В.А. Апалькин, М.И. Гулюкин, Н.И. Петров. Лейкоз крупного рогатого скота (диагностика и оздоровительные мероприятия).- СПб.: «Петролазер», 2005 г., 100 с.

2. Правила по профилактике и борьбе с лейкозом крупного рогатого скота. "Российская газета", N 117, 23.06.1999, "Бюллетень нормативных актов федеральных органов исполнительной власти", N 26, 28.06.1999.

БИО - И НАНОТЕХНОЛОГИИ: ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

А.Н. Чернов, В.В. Бирюля,
Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности (ФЦТРБ-ВНИВИ), г. Казань

Аннотация. Изложены перспективы развития био-нанотехнологии для обеспечения экологической безопасности, а также деятельность федерального центра для минимизации негативного влияния техногенных факторов на экосистему на основе методов и средств бионанотехнологии.

Annotation. The paper describes the bionanotechnologies development perspectives to provide ecological safety and the Center activity to minimize technogenic factors affect on ecological system basing on

Ключевые слова: нанотехнологии, био-нанотехнологии, экологическая безопасность

Нанотехнологии признаны основной движущей силой науки и техники XXI века. Они ориентированы на дешевое получение устройств и веществ с заданной атомарной структурой. Нанореволюционный подход - попытка ученых перейти к созданию технологий, которые в результате манипуляции атомами и молекулами позволят создавать принципиально новые материалы, структуры и системы.

Развитие нанотехнологий может послужить началом новой революции не только в промышленности, но и в биологии, экологии, освоении космоса, кибернетике, медицине, ветеринарии и сельском хозяйстве.

Нанотехнологии определяют как набор технологий или методик, основанных на манипуляциях с отдельными атомами и молекулами (т.е. методик регулирования структуры и состава вещества) в масштабах 1-100 нм. Использование характерных особенностей веществ порядка нанометров создает дополнительные, совершенно новые возможности для разработки технологических приемов, связанных с электроникой, материаловедением, химией, механикой и многими другими областями науки. Получение новых материалов и развитие на их основе новых методик обещает небывалый научно-технический прогресс в информационных технологиях, производстве конструкционных материалов, изготовлении фармацевтических препаратов, в том числе новых эффективных энтеросорбентов, конструировании сверхточных устройств и т.д.

Нанотехнологии и наноматериалы сегодня начинают использоваться в некоторых секторах сельского хозяйства России, а в ближайшей перспективе могут получить еще более широкое применение. Так, нанотехнологий применяются, например, при упаковке и хранении пищевых продуктов. При помощи наночастиц серебра, обладающих активным антимикробным действием, можно эффективно дезинфицировать различные виды продуктов.

Биологически активные наночастицы железа перспективны при использовании в качестве стимуляторов роста зерновых, повышают урожайность до 40%. Биологически активные подкормки и энтеросорбенты на основе нанотехнологий позволяют снизить заболеваемость животных и повысить их продуктивность.

Специалисты уже сейчас называют ряд перспективных направлений использования нанотехнологий в сельском хозяйстве. Это конструирование биодеградируемых удобрений, генная инженерия сельскохозяйственных . растений и животных, доставка определенных генов и лекарственных препаратов к клеткам и пораженным тканям жи-

вотных, изучение молекулярных механизмов устойчивости растений к нарушению солевых балансов и засухе.

Одним из наиболее существенных вариантов возможной пользы от применения нанотехнологий в сельском хозяйстве является разработка более эффективных методов применения пестицидов. Например, создание нанодисперсных версий используемых пестицидов может повысить их эффективность в отношении сельскохозяйственных вредителей и улучшить поглощение лестицидов сорняками.

Наночастицы и наноматериалы обладают комплексом физических, химических свойств и биологическим действием, которые часто радикально отличаются от свойств этого же вещества в форме сплошных фаз или макроскопических дисперсий.

Наноматериалы имеют очень высокую удельную поверхность (в расчете на единицу массы), что увеличивает их адсорбционную емкость, химическую реакционную способность и каталитические свойства, поэтому они обладают свойствами высокоэффективных адсорбентов.

Синтез кремнеземов с модифицированной поверхностью, создание на их основе веществ с заданными свойствами положили начало целому научному направлению в химии поверхности.

Размер частичек высокодисперсного кремнезема составляет около 100 ангстрем. Особенность нанометровых частиц — и этим они коренным образом отличаются от массивных образцов SiO_2 — чрезвычайно большая площадь поверхности (от 50 до 500 метров).

Изобретение новых сорбентов на основе нанотехнологии открывает большие возможности, особенно для борьбы с токсикозами техногенного и природного характера.

Такие вопросы решаются в настоящее время в ФГБУ «ФЦТРБ-ВНИВИ», где ведется работа по изысканию и разработке сорбентов на основе нанотехнологии для профилактики токсикозов различной природы, снижения техногенного прессинга на организм человека и животных.

Становится очевидным, что одним из путей достижения прогресса во всех сферах современной жизни человека, являются био- и нанотехнологии. В связи с этим исследования в этом направлении являются актуальными и приоритетными.

Одним из Центров нанобиотехнологии является Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности» (ФЦТРБ-ВНИВИ, г. Казань), являющимся головным научным учреждением Министерства сельского хозяйства Российской Федерации по обеспечению токсикологической, радиационной и биологической безопасности России созданный в 1960 году. Центр имеет высокий квалифицированный научных потенциал: более 100 докторов и кандидатов наук, а лаборатории оснащены уникальным научным оборудованием отечественного и зарубежного производства. Особое внимание в учреждение уделяется развитию нанобиотехнологии, на основе, которой разрабатываются, производятся и выпускаются новые лекарственные средства. Центр определен в качестве научной базы, депонирующей штаммы особо опасных микроорганизмов.

Уникальные научные исследования в Центре направлены на разработку и совершенствование методов и средств диагностики, профилактики и лечения при токсикозах, радиационных поражениях и особо опасных инфекционных заболеваниях, улучшение экологической обстановки в России. Основными направлениями научной работы являются оценка токсикологической, радиационной и эпизоотической ситуации на территории Российской федерации, в том числе в экологически неблагополучных регионах и при чрезвычайных ситуациях; разработка системы организационно-технических мероприятий по охране территории Российской Федерации от заноса и распространения токсикантов, радионуклидов и возбудителей особо опасных инфекционных заболеваний животных; разработка средств и методов оценки качества и

безопасности продукции животного и растительного происхождения, кормов и окружающей среды.

Многообразие направлений, по которым ведутся научно-исследовательские работы, включают в себя исследования по получению наночастиц генно-инженерных протеинов, разработку биочипов и экспресс тест-системы для биологического скрининга, иммунологического мониторинга и прогнозирования особо опасных инфекционных заболеваний и оценки биобезопасности продукции, разработку экологически безопасностой технологии утилизации органических отходов. Особое место в исследованиях Центра занимает создание сырьевой и элементной базы наноматериалов и биочипов и разработка методов контроля молекулярно-генетического анализа и наноматериалов, разработка тест-систем на основе био- и нанотехнологии для индикации токсинов, продуцируемых микроскопическими грибами (Т-2 токсин, афлатоксины) и бактериями методом ИФА в сырье животного происхождения, пищевых продуктах и кормах, расширение и развитие коллекций паспортизированных микроорганизмов патогенов животных и криобанка перевиваемых культур и клеток животных для обеспечения прикладных и исследовательских работ в области нанобиотехнологии, разработка наноструктурных сорбентов и иммуннопротекторов (химического и биологического генеза) для защиты и лечения от токсических и радиационных поражений в условиях чрезвычайных ситуаций и др.

Получение продукции на основе нанобиотехнологии является одним из приоритетных направлений развития нашего Центра.

Среди главных задач природоохранной биотехнологии определена и экологическая био- и нанотехнология, разрабатывающая экологически безопасные, и, в тоже время, ресурсосберегающие, дающие народному хозяйству высокий эффект в оздоровлении окружающей природы от техногенных, сельскохозяйственных и бытовых отходов, а также в рекуперации вторичных материалов различных отраслей промышленности.

Работы многочисленных исследователей и авторов статьи показывают, что подбором и вселением организмов водных и почвенных экосистем можно интенсифицировать биологическую очистку водоемов и технологических стоков, загрязненных нефтью, биоцидами, удобрениями и разнообразными солями в несколько десятков раз. В природных условиях интенсификацию самоочищения водоемов, например нефтепродуктами и многими сопутствующими органическими веществами, можно достичь целенаправленным использованием деструктирующей способности гетеротрофных микроорганизмов. Последнее достигается путем оптимизации условий среды или же применения ассоциации специально подобранных для этой цели бактериальных ценозов, иммобилизованных или от селектированных и вселяемых в водные и земельные объекты, где необходимо восстановление их естественных свойств.

Одним из путей оптимизации среды является использование деятельности гидробионтов. В условиях водоемов это создание активной биологической поверхности, обеспечивающей симбиотическую связь между развивающейся в воде микрофлорой и макрофитами. Макрофиты занимая в водной среде определенные площади, создают барьер поступающим загрязнениям, благодаря этому уменьшается скорость потока, что обуславливает быстрое осаждение многих взвешенных веществ и примесей. Выделение в среду метаболитов, включая растворенный кислород, благоприятствует поддержанию высокого аэробного окисления многих эмульгированных и растворенных соединений. По сути, симбиоз определяет жизнеспособность гетеротрофных микроорганизмов и интенсивность биологического очищения или самоочищения воды от разнообразных органических и неорганических веществ. Созданная макрофитами огромная адсорбирующая поверхность, по сути, биологическая активная пленка, обеспечи-

вает контакт загрязнений с развивающейся в среде микрофлорой и ускорение процессов биодеградации органических веществ с одной стороны, и поглощение, изъятие и деминерализацию соединений с другой.

Подобное констатировано нами в почве. Причем эффективность бактериального окисления органических веществ, включая нефть, нефтепродукты и биоцидные соединения всегда выше, когда имеются высшие растения.

На основе раскрытия механизмов деструкции нефти, нефтепродуктов и ряда биоцидных соединений, а также участие в этих процессах определенных таксономических групп гетеротрофных микроорганизмов, главное, опыт управления этими процессами, позволило разработать и внедрить в промышленном и сельскохозяйственном масштабах, биотехнологии очистки и доочистки нефте- и углеводородсодержащих природных и технологических стоков, а также сточных вод, загрязненных удобрениями, солями и разнообразными ядовитыми веществами.

Биотехнология одна из перспективных наук XXI века. В настоящее время биотехнология стремительно развивается, приобретая не только фундаментальные черты, но конкретное прикладное значение. Новейшая биотехнология возникла в значительной степени благодаря успехам микробиологии. Особую значимость биотехнология приобретает в условиях техногенного загрязнения, где важными направлениями являются обеспечение токсикологической, радиационной, биологической безопасности и улучшение экологической ситуации.

В настоящее время Федеральный Центр используя методы био- и нанотехнологии работает по многим направлениям разрабатывает и производит диагностические наборы, средства профилактики и лечения, направленные на обеспечение токсикологической, радиационной и биологической безопасности Российской Федерации, а также биологические препараты, для улучшения экологической обстановки в стране.

Литература

1. Воробьев А.А., Патрикеев Г.Т., Абрамова З.Ф. Итоги исследований по разработке и испытанию живой пероральной ООП вакцины // Журн. микробиол.—1978.— № 4.— С. 12—18.

2. Гендон Ю.З. Эпизоотии гриппа птиц и борьба с ними // Журн. микробиол.— 2006.— Приложение С.

3. Покровский В. И., Онищенко Г.Г., Черкасский Б.Л. Эволюция инфекционных болезней в России в XXI веке.— М.: Медицина, 2003.- С. 664.

4. Пальцев М.А, и др. Биологическая безопасность. — М.: Медицина, 2003.- С. 304.

5. Иванов А.А., Юсупов Р.Х., Чернов А.Н. Биологическая безопасность и чрезвычайная ситуация. Проблемы прогнозирования чрезвычайных ситуаций. XI научно-практическая конференция. Сборник материалов. М.: Центр «Антистихия, 2011. – С.40-41.

6. Иванов А.А., Юсупов Р.Х., Чернов А.Н. Приоритеты для обеспечения биологической безопасности. Проблемы прогнозирования чрезвычайных ситуаций. XI научно-практическая конференция. Сборник материалов. М.: Центр «Антистихия, 2011. – С.41-42.

7. Федоренко В.Ф., и др. Приоритетные направления и результаты исследований по нанотехнологиям в интересах АПК. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2010. – 236 с.

ВЛИЯНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ЗДОРОВЬЕ РАБОТНИКОВ. ОТ ПОИСКА БИОЛОГИЧЕСКИХ МАРКЕРОВ К ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКИМ ИССЛЕДОВАНИЯМ

Л.М. Фатхутдинова[1], Т.О. Халиуллин[1], Р.Р. Залялов[1], А.А. Шведова[2],
[1]ГБОУ ВПО «Казанский государственный медицинский университет»,
г. Казань,
[2]Национальный институт охраны и гигиены труда (NIOSH), Morgantown, West Virginia 26505, USA

Аннотация. Статья описывает проводимое коллективом автором эпидемиологическое исследование по изучению влияния искусственных наночастиц (ИНЧ) на состояние здоровье работников предприятий наноиндустрии. Актуальность темы обусловлена чрезвычайно высоким научным и коммерческим интересом к созданию новых наноматериалов, имеющих уникальные физико-химические характеристики, но полным отсутствием данных о возможных эффектах на состояние здоровья человека, особенно работников нанотехнологических производств. Отсутствие данных эпидемиологических исследований во многом связано с недостаточным развитием соответствующих методов, применимых для исследований воздействий ИНЧ на человека. Целью работы является оценка возможного применения релевантных методов, широко использующихся в различных in vitro и in vivo исследованиях, в ходе выполнения 2-х этапного эпидемиологического исследования воздействия УНТ на здоровье работников наноиндустрии.

Abstract. This article describes an epidemiological study on the impact of engineered nanoparticles on the health status of employees of enterprises nanotechnology. Relevance of the topic is due to the extremely high scientific and commercial interest to the creation of novel nanomaterials with unique physical and chemical characteristics, but the complete lack of data on possible effects on human health. The lack of epidemiological data is largely due to the insufficient development of the techniques applicable to studies of exposure of nanoparticles on human. The aim is to estimate the possible application of relevant techniques are widely used in various in vitro and in vivo studies, in the course of two-stage epidemiological study of the impact of CNTs on the health of workers nanotechnology.

Ключевые слова: искусственные наночастицы, оценка нанотоксичности, безопасность нанотехнологий, эпидемиологические исследования.

Достижения в области нанотехнологий и широкое применение наноматериалов поднимает вопрос о наличии возможных неблагоприятных последствий для здоровья, особенно в производственных условиях. Среди многообразия наноматериалов, углеродные нанотрубки (УНТ), включая одно-и многослойные, с их уникальными физико-химическими, электрическими и механическими свойствами, становятся важными объектами токсикологических исследований.

Возможные негативные эффекты УНТ на состояние здоровья человека до сих пор слабо изучены, особенно в отношении легочной и системной патологии. Имеются многочисленные публикации зарубежных авторов, касающиеся экспериментальных данных, полученных на клеточных культурах и в опытах на животных. Большинство экспериментов проводилось в острых опытах. Оценка риска воздействия искусственных наночастиц (ИНЧ) на здоровье, в первую очередь, должна предполагать долгосрочные (а не краткосрочные) экспозиции. Изучение

воздействия ИНЧ на здоровье человека невозможно без использования самого человека, как объекта исследования. Учитывая все многообразие наноматериалов, пока рано говорить об универсальных методах оценки их токсичности для человека. В каждом конкретном случае исследователи должны учитывать физико-химические характеристики нанообъектов в том числе способность к агломерации и агрегации, растворимость, кроме того важны путь экспозиции, временные и пространственные характеристики экспозиции. Исходя из гипотез патогенности, выбираются исследуемые системы организма, а также оцениваемые показатели. Имея уже достаточную базу для перехода к экспериментам в натурных условиях, в мире активно ведутся работы по подготовке эпидемиологических исследований, результаты которых позволят как-то судить в том числе об отдаленных последствиях контакта с наноматериалами. Отсутствие данных эпидемиологических исследований во многом связано с недостаточным развитием соответствующих методов, применимых для исследований воздействий ИНЧ на человека. Целью настоящей работы является оценка возможного применения релевантных методов, широко использующихся в различных in vitro и in vivo исследованиях, в ходе выполнения 2-х этапного эпидемиологического исследования воздействия УНТ на здоровье работников наноиндустрии.

Нами было разработано кросс-секционное исследование включающее опытную группу – персонал, занятый непосредственно в производстве и применении УНТ, а также сотрудники некоторых других предприятий (производство пищевой пленки, кабельного покрытия и цветной печати). Уровни экспозиции к УНТ оцениваются на различных участках производственного процесса.

Была разработана анкета для предварительного скрининга. Контрольная группа (то же соотношения возраста/пола) включает рабочих тех же предприятий, не вовлеченных непосредственно в производственный процесс. Будут использованы несколько критериев потенциального неблагоприятного воздействия на здоровье, в том числе оценка маркеров воспаления и оксидативного стресса в биологических жидкостях (слюна, назальный лаваж, бронхиальная мокрота, сыворотка крови), дыхательные функции, психофизиологические тесты, а также цито- и генотоксические тесты (в эпителиальных клетах и клетках крови).

Кроме того, будут проведены отдельные лабораторные эксперименты для сравнения in vitro (BEAS-2B - бронхиальные эпителиальные клетки человека, CRL1490 – нормальные легочные фибробласты человека и RAW 267 – мышиные лейкемические макрофагов) и in vivo (C57Bl/6 мыши), чтобы установить корреляцию между соответствующими биомаркерами с теми, что используются в эпидемиологических исследованиях.

Результаты этого исследования будут способствовать прогрессу в создании критериев оценки потенциального неблагоприятного воздействия УНТ на здоровье работников наноиндустрии, разработке стандартизованных методов исследований воздействий ИНЧ на человека. Кроме того, наши данные могут использоваться для установления безопасных уровней воздействия, а так же содействовать управлению рисками при оценке отдаленных эффектов УНТ в производственных условиях.

ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АЭРОЗОЛЕЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Р.Р. Залялов[1], Т.О. Халиуллин[1], Л.М. Фатхутдинова[1], А.А. Шведова[2],
[1]ГБОУ ВПО «Казанский государственный медицинский университет», г. Казань,
[2]Национальный институт охраны и гигиены труда (NIOSH), Morgantown, West Virginia 26505, USA

Аннотация. Ведущим путем экспозиции для лиц, профессионально занятых в сфере разработки, производства и применения, углеродных нанотрубок, на данный момент, считается ингаляционный, и поэтому важнейшее значение при оценке безопасности для здоровья работников придается воздействию наноаэрозолей. Для изучения содержания углеродных нанотрубок в воздухе рабочей зоны использовалась оценка удельной площади поверхности частиц и два метода, позволяющие получить точные количественные и морфологические данные: метод углеродного анализа и использование электронной микроскопии. Для углеродного анализа производился отбор проб воздуха на кварцевые фильтры. Для проведения электронной микроскопии отбор проб производился на специальные целлюлозные фильтры.

Результаты гигиенической оценки содержания УНТ в воздухе рабочей зоны на действующих нанотехнологичных производствах позволит проводить дальнейшие токсикологические и эпидемиологические исследования, опираясь на данные об экспозиции в реальных условиях.

Abstract. As with all chemical manufacturing processes, production of carbon nanotubess may give rise to exposure by inhalation of CNT, and therefore crucial in assessing the safety of workers attached to the exposed nanoaerosoles. To study the content of carbon nanotubes in the working area used assessment of the specific surface area of particles and two methods that allow accurate quantitative and morphological data: the method of carbon analysis and the use of electron microscopy. For carbon analysis was performed air sampling on quartz filters. To perform electron microscopy was performed air samples of special cellulose filters.

Results of hygienic assessment of the content of CNTs in the working area at the existing nanotechnology industries will help to provide the further toxicological and epidemiological studies, based on data on the exposure data of nanoparticles in the real plants.

Ключевые слова: искусственные наночастицы, углеродные нанотрубки, оценка экспозиции, безопасность нанотехнологий.

На сегодняшний день практически отсутствуют работы по изучению воздействия экспозиции наночастиц (НЧ) на рабочих местах в наноиндустрии, т.е. в условиях реальных производств. Необходимо помнить, что наноматериалы могут обладать совершенно иными физико-химическими свойствами и биологическим (в том числе токсическим) действием, чем вещества в обычном физико-химическом состоянии, и поэтому они должны быть отнесены к новым видам материалов и продукции, характеристика потенциального риска которых для здоровья человека и состояния среды обитания во всех случаях является обязательной.

Ведущим путем экспозиции для лиц, профессионально занятых в сфере разработки, производства и применения наноматериалов (НМ), на данный момент,

считается ингаляционный, и поэтому важнейшее значение при оценке безопасности придается воздействию наноаэрозолей. Одним из перспективных и широко известных направлений в наноиндустрии наноматериалов является использование углеродных нанотрубок (УНТ). Углеродные нанотрубки – это протяжённые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров, состоящие из одной или нескольких свёрнутых в трубку гексагональных сеток с атомами углерода. УНТ могут быть однослойные и многослойные. Существуют различные способы производства УНТ, однако во всех способах присутствуют технологические операции, связанные с загрязнением воздушной среды на рабочем месте.

Гигиеническая оценка аэрозоля твердых веществ в воздухе рабочей зоны на данный момент представляет устойчивый набор методик, с определением наиболее релевантных физико-химических показателей аэрозоля. В Советском союзе, а потом и в России ведущим параметром является массовая концентрация вещества в воздухе, определяемая путем взвешивания отобранного с определенной скоростью на фильтры твердого компонента аэрозоля. Для измерения массовых концентраций пыли непосредственно на месте используются т.н. пылемеры, оценивающие изменения характеристик различных физических явлений, связанных с присутствием пыли (световой поток, электрическое поле). Для различных веществ установлены различные ПДК, в том числе среднесменные и максимальные разовые.

Одним из основных факторов, определяющих возможное вредное воздействие на организм человека является дисперсный состав пыли и морфология отдельных элементов, определяющиеся микроскопически. За рубежом, но не в Российской Федерации оцениваются размерные фракции вдыхаемого аэрозоля, в зависимости от способности частиц различных размеров проникать на разные уровни респираторного тракта.

Основная проблема, возникающая при гигиеническая оценке условий производства, эксплуатации, транспортировки и использования УНТ - это невозможность применения классических методик оценки содержания пыли в воздухе. Для адекватной гигиенической оценки необходимо знать: размерность частиц (диаметр, длина, распределение по размерам), концентрацию в воздухе рабочей зоны (массовая концентрация и число частиц в объеме), физико-химические характеристики (поверхностная площадь, заряд, химические свойства).

Решение этих задач возможно только с применением новых современных приборов, предназначенных для оценки свойств НЧ. Меньший размер частиц при той же массе вещества приводит к увеличению его реактогенности. И если у микроразмерных частиц количество атомов вещества, контактирующих с окружающим пространством незначительно по отношению к атомам сердцевины, то для наноразмерных фракций характерно преобладание атомов оболочки над «внутренними» атомами. Именно поэтому показатель удельной площади поверхности частиц сейчас рассматривается, как один из самых релевантных, по которому можно косвенно судить о реактогенности аэрозоля. Измерение массовых концентраций частиц нанодиапазона представляется чрезвычайно трудоемким. В том числе точному отбору будет мешать склонность некоторых частиц к агломерации. Необходимость учета фоновых концентраций и неспецифичность делают этот метод малопригодным для оценки рабочих мест предприятий наноиндустрии. С другой стороны, в условиях лабораторий для экспонирования лабораторных животных, при внесении в клеточные среды указываются массовые концентрации НЧ (в растворе, например).

Используя электронную микроскопию (ТЭМ, СЭМ) вкупе с химико-аналитическими методами, возможно довольно точно определить морфологию наночастиц, и уже исходя из этого, давать гигиеническую оценку аэрозолю. Однако трудоемкость, дороговизна и привязка к лабораториям естественным образом ограничивают применение этого метода в рутинной гигиенической практике

Нами проводится работа по гигиенической оценке и характеристике аэрозолей углеродных нанотрубок в воздухе рабочей зоны на российских опытно-промышленных предприятиях, производящих однослойные и многослойные УНТ. Для предварительной оценки и характеристики возможно опасных рабочих операций, проводились измерения удельной площади поверхности частиц с использованием прибора Aerotrak 9000. Данный измеритель позволяет в режиме реального времени измерять удельную площадь поверхности частиц и записывать данные для последующего анализа. Для изучения содержания углеродных нанотрубок в воздухе рабочей зоны были выбраны два метода, позволяющие получить точные данные: метод углеродного анализа и использование электронной микроскопии. Для углеродного анализа производился отбор проб воздуха на кварцевые фильтры с использованием открытого фильтрадержателя и параллельно с использованием циклона, позволяющего отделять макрочастицы размерами более 3,5 мкм. Для проведения последующего электронной микроскопии отбор проб производился на специальные целлюлозные фильтры.

Предварительно были проанализированы производственные процесс и основные технологические операции для определения мест отбора проб воздуха. Проводилось определение частоты и продолжительности операций, типа используемого оборудования, наличия вентиляции и мест где намеренно нарушена герметичность процессов в связи с производственной необходимостью. Для определение фоновых значений загрязнения воздушной среды производился отбор проб отдалении от источника, но в том же помещении во время проведения работ. Отбор проб на рабочих местах производился в зоне дыхания в течении производственного цикла.

Результаты гигиенической оценки содержания УНТ в воздухе рабочей зоны действующих нанотехнологичных производств позволит проводить дальнейшие токсикологические и эпидемиологические исследования, опираясь на реальные данные об экспозиции в реальных условиях.

Работа по гигиенической оценке современных производств УНТ должна быть направлена, прежде всего, на обеспечение безопасности работников, занятых производством наноматериалов и наночастиц.

Использование традиционных методик оценки содержания УНТ в воздухе рабочей зоны вместе с современными методиками, позволяющими дифференцировать наночастицы и фоновые пылевые загрязнения, позволяет получить объективную картину аэрозольного загрязнения воздушной среды на рабочих местах.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ НАНОКОНСТРУИРОВАНИЯ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРЕПАРАТОВ ЦИТОКИНОВ

Е.Д. Даниленко, Г.М. Сысоева, С.Г. Гамалей, А.В. Батенева, Л.Р. Лебедев, В.И. Масычева,
Институт медицинской биотехнологии ФБУН «Государственный научный центр вирусологии и биотехнологии «Вектор» Роспотребнадзора, г. Бердск
Новосибирская область

Аннотация. Получена наноразмерная биодеградируемая конструкция, содержащая рекомбинантный фактор некроза опухоли альфа человека. На мышах с трансплантированной аденокарциномой Эрлиха показано, что ФНО-α, включенный в состав наночастиц, характеризуется более высокой противоопухолевой активностью по сравнению со свободным ФНО-α, более длительно циркулирует в кровеносном русле и интенсивно накапливается опухолевой тканью. Препарат ФНО-α в составе наночастиц отличается более низким уровнем токсичности, по сравнению с препаратом ФНО-α. Полученные данные свидетельствуют о перспективности использованного подхода для улучшения терапевтических свойств ФНО-α.

Annotation. A biodegradable nanosized structure containing human recombinant tumor necrosis factor- alpha has been constructed. It has been shown that TNF-α in the nanoparticles is characterized by a higher antitumor activity in mice with transplanted Ehrlich adenocarcinoma as compared to TNF-α alone. TNF-α in the nanoparticles circulate longer in bloodstream and is intensively accumulated in tumor tissues. The preparation containing nanoparticles with TNF-α is distinguished by lower toxicity as compared to TNF-α. These data suggest that the present approach shows promise for the improvement of therapeutic properties of TNF-α.

Ключевые слова: фактор некроза опухоли альфа, двуспиральная РНК, наночастица, противоопухолевая активность, карцинома Эрлиха, фармакокинетика, токсичность, мыши.

Одним из бурно развивающихся направлений современной биотехнологии является создание наноразмерных средств доставки лекарственных препаратов к органам – мишеням для повышения эффективности терапии. В настоящее время существуют многочисленные примеры, доказывающие, что введение лекарственного средства в состав наночастицы позволяет уменьшить его деградацию, повысить биодоступность, снизить выраженность побочных эффектов.

Фактор некроза опухоли альфа (ФНО-α) является природным противоопухолевым агентом, обладающим как прямым действием на опухолевые клетки, так и опосредованным- через стимуляцию клеток, обеспечивающих противоопухолевый иммунный ответ [1]. Однако использование ФНО-α в качестве противоопухолевого средства ограничено широким спектром его побочных эффектов [2].

В настоящее время во многих странах мира ведутся работы по созданию новых форм и способов применения ФНО-α с целью снижения системной токсичности, повышения накопления ФНО-α клетками опухолей, увеличения терапевтического индекса. Литературные данные свидетельствуют о возможности изменения фармакотоксических свойств ФНО-α, в частности, повышения его протеолитической устойчи-

вости и накопления в ткани опухоли в результате введения белка в состав наноконструкций [3, 4].

Специалистами ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» Роспотребнадзора разработана технология получения рекомбинантного ФНО-α человека [5, 6]. В настоящее время завершена вторая фаза клинических испытаний лекарственной формы ФНО-α, препарата Альнорин. Исследования, выполненные в ВОНЦ РАМН (г. Москва), свидетельствуют о том, что введение Альнорина с последующей химиотерапией улучшает лечебный эффект у больных с диссеминированной меланомой кожи (до 59%), что проявляется в полной или частичной ремиссии метастазов либо стабилизации процесса [7].

В качестве средств доставки белков в «Векторе» были созданы и исследованы двухслойные молекулярные конструкции, содержащие в центральной части нуклеотидный материал (двуспиральные дрожжевые РНК), покрытый оболочкой из спермидин-полиглюкина [8,9]. Полинуклеотид-полисахаридная конструкция в физиологических условиях имела сферическую вирусоподобную форму, в связи с чем получила название «вирусоподобная частица» (ВПЧ), и размеры от 25 до 40 нм, что позволяет отнести ее к категории наноматериалов.

В данной работе представлены результаты исследования биологических свойств ВПЧ, несущей на своей поверхности рекомбинантный ФНО-α человека.

Препарат ВПЧ-ФНО-α получали методом, описанным ранее [10]. Противоопухолевую активность ВПЧ-ФНО-α в сравнении с ФНО-α, динамику его накопления в крови и ткани опухоли, а также токсические свойства оценивали на белых беспородных мышах ICR, самцах, с трансплантированной опухолью карциномы Эрлиха. Клетки опухоли перевивали внутримышечно, в дозе 10^5 клеток на животное. Препараты вводили внутривенно однократно (в эксперименте по оценке фармакокинетических и токсических свойств) или внутрибрюшинно трехкратно с интервалом в один день (оценка противоопухолевой активности). Концентрацию ФНО-α в сыворотке крови и гомогенатах опухоли определяли иммуноферментным методом с помощью набора реагентов «альфа-ФНО – ИФА-БЕСТ» (АО “Вектор-Бест”, Новосибирская обл). Эффект препаратов на развитие опухоли оценивали по изменению массы опухолевого узла в течение 15 дней после трансплантации опухоли.

Схема вирусоподобной частицы, несущей на своей поверхности ФНО-α, представлена на рис.1. Анализ образца ВПЧ-ФНО-α, проведенный методом зондовой микроскопии, показал, что конструкция имеет сферическую форму с диаметром около 50-70 нм.

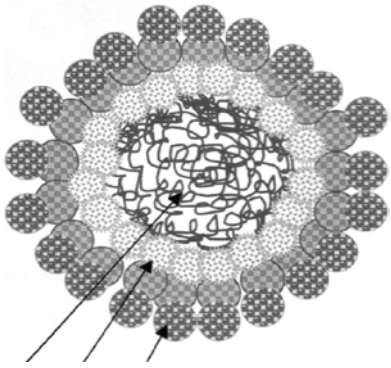


Рис.1. Теоретическая схема молекулярной конструкции, несущей ФНО-α. 1-ядро конструкции (двуспиральная РНК из дрожжей *Saccaromyces cerevisiae*), 2-защитные слои (полиглюкин-спермидин), 3-ФНО-α.

Исследование динамики изменения содержания ФНО-α в крови мышей - опухоленосителей показал, что введение ФНО-α в составе наночастицы приводило к удлинению периода его циркуляции в кровеносном русле (рис.2). Через минуту после внутривенного введения препарата ВПЧ-ФНО-α значения показателя превышали уровень, наблюдавшийся после введения препарата сравнения на 61%, через час - в 2 раза. Различия между показателями опытной группы и группы сравнения сохранялись в течение 4 ч после инъекции.

Содержание ФНО-α в ткани опухоли мышей уже через минуту после введения препарата ВПЧ-ФНО-α было достоверно выше (в 1,5 раза) контрольного уровня и в течение последующих 30 мин продолжало увеличиваться (рис.3). При этом уровень ФНО-α в опухоли мышей, которым вводили препарат сравнения, не отличался от контрольного показателя.

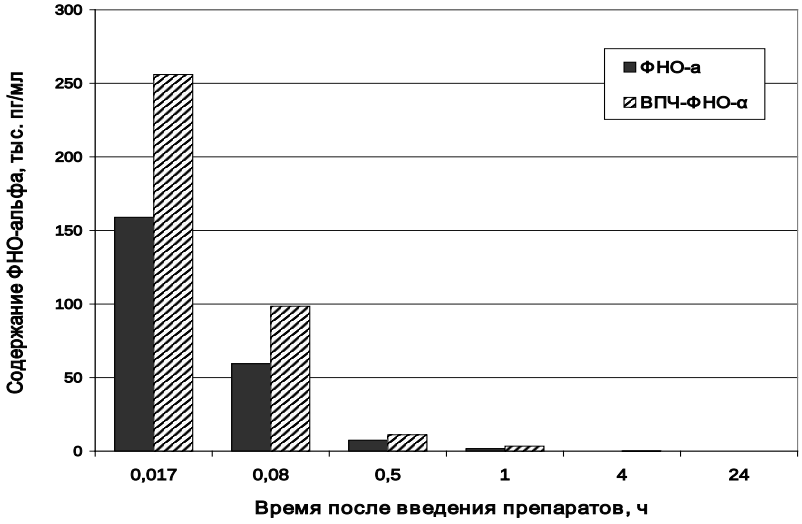


Рис.2. Динамика изменения концентрации ФНО-α в сыворотке крови мышей с трансплантированной карциномой Эрлиха после внутривенного введения препаратов ВПЧ-ФНО-α и ФНО-α в дозе 10 мкг/кг. *-различия достоверны, по сравнению с группой, которой вводили ФНО-α, $p \leq 0,05$

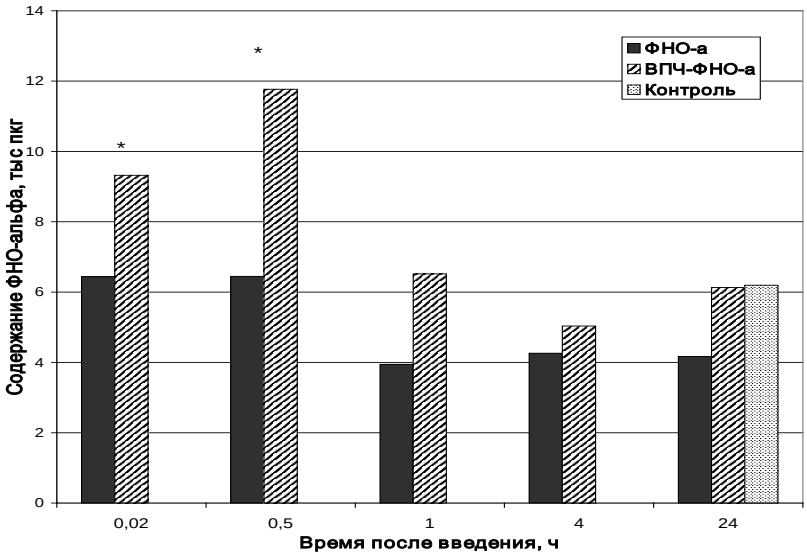


Рис.3. Динамика накопления ФНО-α в ткани перевивной карциномы Эрлиха после однократного внутривенного введения мышам препаратов ФНО-α и ВПЧ-ФНО-α в дозе 10 мкг/кг. *-различия достоверны, по сравнению с группой, которой вводили ФНО-α, $p \leq 0,05$.

То есть, ФНО-α в составе вирусоподобных частиц более длительно циркулировал в крови мышей с трансплантированной карциномой Эрлиха и более интенсивно накапливался в опухоли, по сравнению со свободным ФНО-α.

Исследование противоопухолевой активности препаратов показало, что введение ФНО-α ни в одной из использованных доз не оказывало достоверно выраженного ингибирования роста опухоли (рис.4). В то же время препарат ВПЧ-ФНО-α ослаблял рост опухоли уже в минимальной дозе, 0,36 мкг/кг (по ФНО-α, на 19%). Трехкратное введение ВПЧ-ФНО-α в дозах 3,6 мкг/кг и 36 мкг/кг вызывало статистически значимое ингибирование роста опухоли. Средний вес опухолевого узла в опытных группах животных в конце эксперимента был, соответственно, на 28 и 29% ниже контрольного показателя (различия достоверны, $p<0,05$).

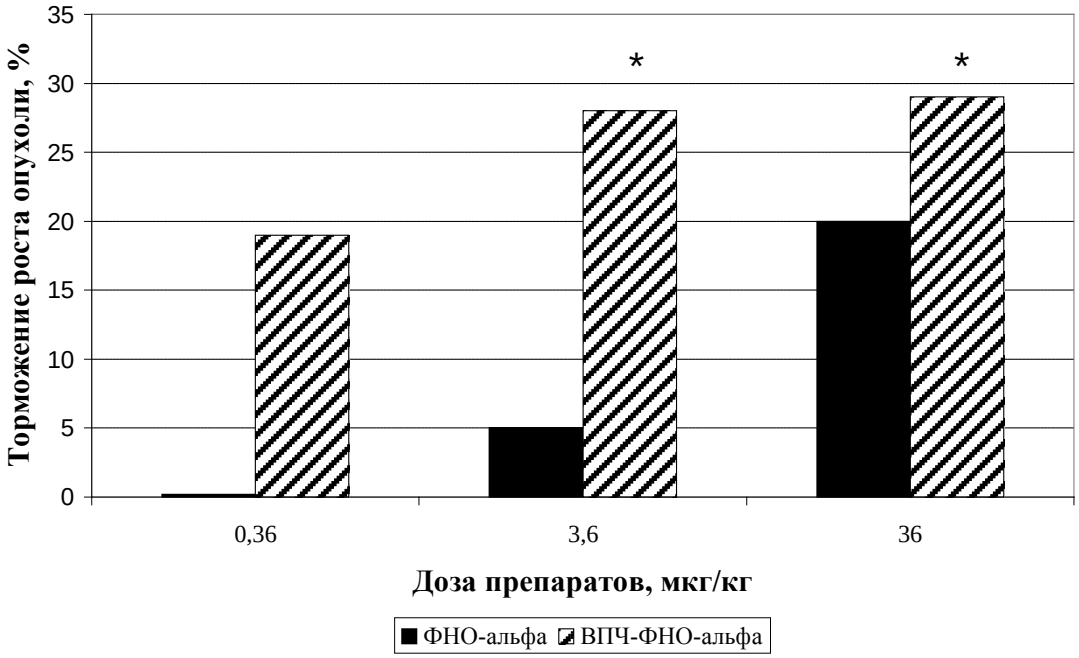


Рис.4. Влияние препаратов ВПЧ-ФНО-α и ФНО-α в дозах 0,36-36 мкг/кг на рост перевивной карциномы Эрлиха.

Следовательно, показано, что торможение роста опухоли при введении наночастиц с ФНО-α наблюдалось в дозах в 10-100 раз более низких, чем после инъекций препарата ФНО-α.

Данные, полученные в ходе токсикологического исследования, свидетельствуют о том, что доза 750 мг/кг как препарата наночастиц с ФНО-α, так и ФНО-α приводила к 100% гибели животных в течение 4 часов после введения. Максимально переносимая доза для наночастиц с ФНО-α составила 150 мг/кг, для ФНО-α -100 мг/кг веса тела. То есть, препарат ВПЧ- ФНО-α отличался более низким уровнем токсичности, по сравнению с препаратом ФНО- α.

Таким образом, введение ФНО-α в состав наноразмерной конструкции приводит к повышению его противоопухолевой активности, что, по-видимому, является результатом более длительной циркуляции цитокина в кровеносном русле и интенсивного накопления опухолевой тканью.

Полученные данные свидетельствуют о перспективности использованного подхода для улучшения терапевтических свойств ФНО-α.

Литература

1. Mocellin S, Rossi CR, Pilati P, Nitti D. // Cytokine Growth Factor Rev. 2005. Vol. 16. P. 35-53.
2. Lienard D., Ewalenko P., Delmotte J.J. et al. // J. Clin. Oncol. 1992. Vol. 10, N 1. P. 52-60.
3. Kedar E., Palgi O., Golod G. et al. // J. Immunother. 1997. Vol. 20, N 3. P. 180-193.
4. Lodato R.F., Feig B., Akimaru K. et al. // J. Immunother. Emphasis Tumor Immunol. 1995. Vol. 17, N 1. P.19-29.
5. Патент РФ 2144958, МПК C12N 15/28, опубл. 27.01.2000.
6. Патент РФ 2158303, МПК C12 N 1/21, опубл. 27.10.2000.
7. Абрамов М.Е., Гуторов С.Л., Масычева В.И., Славина Е.Г., Черткова А.И., Личиницер М.Р. // Биотехнология и онкология: 1-я Рос.-Амер.конф., СПб., 29-31 мая 2005 г: Тез.докл. – СПб., 2005.- С.40-41
8. Bazhan S.I., Belavin P.A., Seregin S.V. et.al. // Vaccine. 2004. Vol. 22, N 13/14. P. 1672-1682.
9. Karpenko L.I., Bazhan S.I., Eroshikin A.M. et al. // Doklady biochemistry and biophysics. 2007. Vol. 413. P. 65-67.
10. Патент РФ №2190018.

ПРОМЫШЛЕННАЯ НАНООБРАБОТКА СЕМЯН – ПУТЬ К ПОВЫШЕНИЮ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

Н.Л. Воропаева[1], Рубан И.Н., М.А. Истомин[2], О.Л. Фиговский[3],
[1]Государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт рапса (ГНУ ВНИИ рапса), г. Липецк, Липецкая область,
[2]ООО «Агро-Л»,
[3]Международный исследовательский центр нанотехнологий «Polymate», Израиль

Аннотация. Предложена нанотехнология предпосевной обработки семян различных сельскохозяйственных культур с использованием физиологически активных комплексных (нано) систем различного состава и выявлена их эффективность.

Annotation. Nanotechnology processing seeds different agricultural cultures is offered with use physiological active complex (nano) sistem different composition and is revealled their efficiency.

Ключевые слова: нанотехнология, предпосевная обработка семян, наносистемы.

В ответ на вызовы, связанные с изменениями климата и негативными техногенными воздействиями на экосистемы, распространяющиеся в том числе и на производство сельскохозяйственной продукции, требуется разработка новых высокоэффективных агробионанотехнологий, позволяющих адаптировать сельскохозяйственные растения к неблагоприятным факторам окружения, повышающих их продуктивность и улучшающих качество сельскохозяйственной продукции. При этом важная роль отводится разработке и внедрению методов, исключающих загрязнение экосайтов экотоксикантами .

В настоящее время во всем мире сложилась ситуация, характеризующаяся сравнительно высоким уровнем воздействия негативных факторов на экосистемы, и поэтому возникла реальная необходимость внедрения новых экологически безопасных технологий в качестве «профилактических» мер – агробионанотехнологий, способствующих предотвращению распространения рисков и получению экологически чистой продукции, которая сможет конкурировать, с одной стороны, с надвигающимися рисками производства генетически измененной продукции, с другой - создать резервы безопасной продовольственной продукции, которая обеспечит внутренние и внешние рынки сбыта и потребления.

В связи с этим наша деятельность направлена на разработку и внедрение экологически безопасных нанобиоагротехнологий, позволяющих уменьшить или полностью исключить химические нагрузки на экосистемы путем разработки и использования эффективных средств природного происхождения в технологии предпосевной подготовки семян, биоремидиации природных субстратов, биологических методов борьбы с сельскохозяйственными вредителями и других подходов, обеспечивающих адаптивность культурных растений к меняющимся факторам окружающей среды, повышающих их толерантность на фоне улучшения качества экосистем.

Цель данной разработки – производство высококачественных посевных семян, обеспечивающих высокую урожайность различных культур, экологическую безопасность продукции и устойчивость растений к неблагоприятным факторам окружающей среды путем использования нанотехнологий в предпосевной обработке семян экологически безопасными нанопокрытиями, включающими средства защиты растений, ре-

гуляторы их роста и развития, микроэлементы питания, природные водорастворимые прилипатели и другие вещества

Суть разработки заключается в производстве высококачественного посевного материала путем реализации комплексной технологии сортировки, калибровки и нанесения на поверхность семян нанопокрытий, представляющих собой полифункциональные системы, обладающие широким спектром физиологической активности, а также высокими показателями адгезионной прочности к поверхности семян, заданной сорбционной емкостью и способностью к пролонгации действия биологически активных компонентов нанопокрытий.

Уникальность разработки заключается в производстве высококачественных семян различных культур за счет создания биодеградируемых нетоксичных экологически чистых (нано)покрытий на основе природных соединений и продуктов их модификации с заданным комплексом наносвойсв, определяющих эффективность нанотехнологии предпосевной подготовки семян. Это выражается в повышении устойчивости семян к неблагоприятным факторам окружающей среды при их хранении и высеве, растений - к фитопатогенам, возбудителям различных заболеваний, а также в улучшении посевных качеств семян, гарантированной полевой всхожести, регулирования ростовых процессов, повышения урожайности растений различных культур и получения экологически безопасной продукции высокого качества. Нанопокрытия, используемые в нанотехнологии производства семян, являются, в конечном итоге, рычагом управления в получении высококачественной продукции.

Результаты разработки в виде высококачественных посевных семян различных культур, подготовленных к хранению и высеву с применением нанотехнологии предпосевной подготовки семян, могут быть использованы в агросекторе Российской Федерации и других сферах деятельности в виде товара - семян зерновых, масличных, технических, кормовых и других культур., а также декоративных растений. Для максимального охвата посевных площадей производство посевных семян может быть тиражировано.

В мировой практике используются различные методы предпосевной подготовки семян – скарификация, стратификация, замочка, опудривание, дражирование, инкрустирование, капсулирование и др. с использованием химических средств защиты растений, регуляторов их роста и развития, микро- и макроудобрений, часто фитотоксичных и токсичных по отношению к теплокровным., а также других ингредиентов. В отличие от выше перечисленных методов и приемов предлагаемая нами нанотехнология предпосевной обработки семян и их сохранности при неблагоприятных почвенно-климатических условиях аналогов не имеет и защищена патентом США.

Семена различных культур, покрытые по нанотехнологии полифункциональными наносистемами, отличаются чистотой посевных фракций, выравненностью по размерам и массе, сверхдлительными сроками хранения, сыпучестью, целостностью покрытия и отсутствием осыпаемости физиологически активных веществ, гарантированной высокой полевой всхожестью, устойчивостью к неблагоприятным факторам окружающей среды. Нанотехнология предпосевной обработки семян обеспечивает полноценность здоровых всходов, увеличение урожайности и экологическую безопасность продукции (в контексте нанотехнологий -нанопродукции). Потребитель получит качественные посевные семена различных культур, устойчивых к неблагоприятным факторами окружения, обеспечивающих высокую продуктивность растений и конкурентоспособную экологически безопасную продукцию.

Резюме конкурентных преимуществ данной разработки заключается в использовании экологически безопасной эффективной (нано)технологии предпосевной обработки семян нетоксичными веществами природного происхождения, адаптивности ее

к существующим технологиям, удобстве использования, сбережения трудоресурсов и дополнительны материальных затрат, отсутствии загрязнения экосистем.

Окупаемость данной разработки складывается из достижения социальных эффектов (отсутствие профзаболеваний, связанных с использованием химических средств защиты растений, улучшения качества жизни, уменьшение выплат по больничным листам и дотаций, связанных с лечением и госпитализацией специалистов, занятых в технологии протравливания семян), экологических эффектов, обусловленных исключением загрязнения природных субстратов пестицидами, и получением экологически чистой сельскохозяйственной продукции с учетом ее стоимости на потребительском рынке, исключении затрат на импорт химических средств защиты растений, уменьшении норм высева семян и повышения урожайности – на 10-15%.

С учетом конъюнктуры рынка, кризисных явлений, повышенного спроса на получение экологически чистой продукции, а также принимая во внимание описанные выше преимущества предлагаемой нанотехнологии предпосевной обработки семян целесообразно внедрение нанотехнологии в сельское хозяйство Российской Федерации и возможное экспортирование технологии за рубеж.

Социальная составляющая разработки заключается в исключении использования химических средств защиты растений, часто токсичных по отношению к теплокровным, исключении загрязнения экосайтов экотоксикантами, в естественной ремидиации природных субстратов, кардинальном улучшении условий труда сельхозработников за счет отсутствия контактов с токсическими веществами во все периоды возделывания культур (как семян, так и вегетирующих растений, получении экологически чистой продукции высокого качества (нанопродукции и нанопродуктов). Все это в целом улучшает качество жизни населения, повышает трудоспособность за счет исключения профессиональных заболеваний, а также потребления экологически чистой продукции.

Общеэкономическая значимость разработки заключается в достижении социально-гигиенических и экологических преимуществ технологии, получении высококачественного посевного материала, исключении затрат на производство и применение химических средств защиты растений, увеличении урожайности, пищевой ценности продукции и ее качества.

По результатам полевых испытаний в 2009-2010гг выявлено в отдельных вариантах опытов увеличение урожайности культуры риса на 26, 9 ц/га (без обработки – контроль -52,2 ц/га; с (нано) обработкой – 79,1 ц/га); увеличение урожайности культуры сои на 15, 0 ц/га (без обработки – контроль – 58,4 ц/га; с (нано)обработкой – 73,4 ц/га); увеличение урожайности культуры маша на 8, 6 ц/га (без обработки – контроль – 13,3 ц/га; с (нано)обработкой -21,9 ц/га); увеличение урожайности культуры пшеницы на 10,4 ц/га (без обработки – контроль – 40,7 ц/га; с (нано)обработкой – 51,3 ц/га) [1-21].

Таким образом, использование предпосевной нанообработки семян с помощью нанотехнологии как один из новых подходов и приёмов подготовки посевного материала открывает большие перспективы к повышению производительности сельского хозяйства.

Литература

1. Ruban, N. Voropaeva, M.Sharipov, O. Figovsky. The risks connected with use of polymeric nanostructures in technologies of seeds treatment before sowing. Journal “Scientific Israel-Technological Advantages”, 2010, V.12, №1, pp. 99-119.

2. I. Ruban, N. Voropaeva, Figovsky O. et.al. Biologically active multifunctional nanochips and method application thereof for production of high-quality seed. Патент USA 2011/0000411 A1, 2011.

3. I.Ruban, N. Voropaeva, Figovsky O. et.al.. Nanotehnology production seeds// Albanian agricultural journal. 2010. –p.1-4.

4. Рубан И.Н., Воропаева Н.Л., Истомин М.А., Фиговский О.Л. Нанотехнология предпосевной обработки семян с использованием биологически активных (нано)чипов// В кн. Аграрная наука – сельскому хозяйству. Сборник статей в 3 книгах. Барнаул, Изд. АГАУ, книга 2 (602 с.), круглый стол 4, 2011,стр. 209-211.

5. Н.Л.Воропаева, И.Н.Рубан, В.П.Варламов и др. АГРОХИТ В СОСТАВЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ (НАНО)ЧИПОВ ДЛЯ ПРЕДПОСЕВНОЙ ОБРАБОТКИ СЕМЯН РИСА. В кн. «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана». РосХит 2010, Нижний Новгород, 2010, с.288-291.

6. И.Н.Рубан, Н.Л.Воропаева, Ф.Ю.Ибрагимов и др. АГРОХИТ В СОСТАВЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ (НАНО)ЧИПОВ ДЛЯ ПРЕДПОСЕВНОЙ ОБРАБОТКИ СЕМЯН СОИ. В кн. «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана». РосХит 2010, Нижний Новгород. 2010. с.305-308.

7. Рубан И.Н., Воропаева Н.Л., Варламов В.П. и др. Изучение влияния (нано)чипов на биометрические показатели растений риса и урожайность этой культуры в полевых опытах. Ж Рисоводство, №16,2010.

8. Ruban I., Voropaeva N., Varlamov V. et all. PHYSIOLOGICALLY ACTIVE (NANO) CHIPS FOR SEEDS PRESEEDING PROCESSING OF THE SOYBEAN **.** In the book XVII International Conference on Bioencapsulation, Porto, 2010. p.178-179.

9. Ruban I., Voropaeva N. Varlamov V., et all. PHYSIOLOGICALLY ACTIVE (NANO) CHIPS FOR SEEDS PRESEEDING PROCESSING OF THE WHEAT **.** In the book XVII International Conference on Bioencapsulation, Porto, 2010. p.180-181.

10. PHYSIOLOGICALLY ACTIVE (NANO) CHIPS FOR SEEDS PRESEEDING PROCESSING OF THE RICE. . In the book XVII International Conference on Bioencapsulation, Porto, 2010. p.176-177.

11. Варламов В.П., Албулов А.И. Воропаева Н.Л. и др. Производные на основе низкомолекулярного хитозана в составе наносистем для предпосевной обработки семян различных сельскохозяйственных культур. В кн: «Полимеры — 2010». М. 2010.с.2-18.

12. Воропаева Н.Л., Рубан И.Н., Юсупов К.М. и др. Наносистемы на основе производных полисахаридов в нанотехнологии предпосевной подготовки семян. В кн: «Полимеры — 2010». 2010.с.2-17.

13. Рубан И.Н., Воропаева Н.Л., Саимназаров Ю.Б. и др. Нанотехнология предпосевной обработки семян культуры маша с использованием биологически активных (нано)чипов. // В кн. Аграрная наука – сельскому хозяйству. Сборник статей в 3 книгах. Барнаул, Изд. АГАУ, книга 2 (602 с.), круглый стол 4, 2011,стр.207-209.

14. Рубан И.Н., Воропаева Н.Л., Варламов В.П. и др. Нанотехнология предпосевной обработки семян культуры риса с использованием биологически

активных (нано)чипов // В кн. Аграрная наука – сельскому хозяйству. Сборник статей в 3 книгах. Барнаул, Изд. АГАУ, книга 2, (602 с), 2011, стр.212-214.

15. Рубан И.Н., Воропаева Н.Л., Варламов В.П. и др. Нанотехнология предпосевной обработки семян культуры сои с использованием биологически активных (нано)чипов.. // В кн. Аграрная наука – сельскому хозяйству. Сборник статей в 3 книгах. Барнаул, Изд. АГАУ, книга 2 (602 с.), 2011, стр. 214-217.

16. Рубан И.Н., Воропаева Н.Л, Варламов В.П. и др. Полифункциональные экологически безопасные (нано)чипы на основе физиологически активных веществ для предпосевной обработки семян культуры риса. // В кн. Аграрная наука – сельскому хозяйству. Сборник статей в 3 книгах. Барнаул, Изд. АГАУ, книга 2 (602 с.), 2011, стр.217--219.

17. Рубан И.Н. ,Воропаева Н.Л., Юсупов К.М., Саимназаров Ю.Б. Экологически безопасные наночипы в рисосеянии**.** В книге: Экологические проблемы промышленных городов. Сборник научных трудов в 2 томах. Под редакцией проф. Е.И.Тихомировой. Саратов, изд СГТУ, книга 2, 2011, стр. 245-247.

18. Рубан И.Н. ,Воропаева Н.Л., Юсупов К.М и др. Защита растений риса с использованием экологически безопасных наночипов В книге: Экологические проблемы промышленных городов. Сборник научных трудов в 2 томах. Под редакцией проф. Е.И.Тихомировой. Саратов, изд СГТУ, книга 2, 2011, стр. 247-249.

19. Рубан И.Н. ,Воропаева Н.Л., Ибрагимов Ф.Ю.., Саимназаров Ю.Б. Экологически безопасные наночипы для зерно-бобовых**.** В книге: Экологические проблемы промышленных городов. Сборник научных трудов в 2 томах. Под редакцией проф. Е.И.Тихомировой. Саратов, изд СГТУ, книга 2, 2011, стр. 241-243.

20. Рубан И.Н. ,Воропаева Н.Л., Истомин М.А. Экологически безопасные наночипы для предпосевной обработки зерновых**.** В книге: Экологические проблемы промышленных городов. Сборник научных трудов в 2 томах. Под редакцией проф. Е.И.Тихомировой. Саратов, изд СГТУ, книга 2, 2011, стр. 243-245.

21. Рубан И.Н., Воропаева Н.Л.«Полифункциональные наночипы на основе биологически активных веществ для предпосевной обработки семян различных сельскохозяйственных культур». В кн. «Биологически активные вещества: фундаментальные и прикладные вопросы получения и применения, Крым, Украина, 2011, с.40.

ЭКСПРЕСС - АНАЛИЗ КАЧЕСТВА ПРОДУКТОВ МЕТОДОМ РЕГИСТРАЦИИ ПРОЦЕССА САМОСБОРКИ НАНОСТРУКТУР В ВЫСЫХАЮЩЕЙ КАПЛЕ ЖИДКОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ СЕТЕВОЙ СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ

Т.А. Яхно[1], В.Г. Яхно[1], А.Г. Хоботов[1], А.И. Хилько[1], А.Г. Санин[1], О.В. Санина[1], Н.А. Сидоровская[2], Р.Г. Ильязов[3], О.Л. Фиговский[4],
ФГБУН «Институт прикладной физики РАН», г. Нижний Новгород,
[2]Университет Лафайет, Луизиана, США
[3]Академия наук РТ
[4]Международный исследовательский центр нанотехнологий «Polymate», Израиль

Аннотация. Разработан метод быстрого определения соответствия состава и структуры жидкости своему эталону по измерениям характеристик динамики самосборки её компонентов при высыхании в форме капель на гидрофильной подложке. Предложены механизмы структурообразования в высыхающих каплях от нано - до микроуровня. Разработаны метод и устройство для количественного сравнения измеряемой динамики самосборки с эталоном в режиме реального времени. Показано, что метод позволяет определять загрязнение жидкостей, воздействие на жидкость различных физических излучений, качество напитков, соков, лекарств, молока и других жидких продуктов и технических жидкостей, а также проводить медицинскую экспресс-диагностику. Обсуждается проблема создания глобальной паспортизации наиболее популярных жидкостей с использованием баз данных через сеть Интернет.

Abstract. A method for rapid definition the correspondence of liquid composition and structure with its etalon using measurements of dynamical characteristics of self-assembly of the components of these liquids drying in a form of drops on hydrophilic substrate is developed. Structure formation mechanisms in drying drops from nano- to microlevel are proposed. The method and device are developed for quantitative comparison of measured self-assembly dynamics with etalons in a mode of real time. It is shown that the method allows to define pollution of liquids, influence of various physical radiations on a liquid, quality of drinks, juices, medicines, milk and other liquid products and technical liquids, and also to spend medical rapid diagnostics. The problem of creation of global certification of the most popular liquids is discussed with use of databases through the Internet.

Ключевые слова: сидящие высыхающие капли, динамика молекулярной самосборки, образование надмолекулярных паттернов, механические свойства, акустический импеданс.

Для создания системы продовольственной безопасности и обеспечения населения биологически полноценными экологически безопасными продуктами питания, контроля качества продуктов, завозимых из других стран, необходимы методы экспресс-анализа качества продуктов питания. В связи с вступлением России во Всемирную торговую организацию, создание и внедрение системы экспресс-анализа качества продуктов питания, позволит существенно сократить реализацию некачественных продуктов питания в торговых сетях и создать технологию конкурентоспособных и биологически полноценных продуктов детского и диетического питания [1]. В настоящем докладе обсуждаются возможности решения указанной задачи на основе измерения динамических процессов самоорганизации структур в высыхающих на гидро-

фильных подложках каплях жидкостей разного состава [2-4]. При исследовании указанных процессов экспериментально установлено, что капля жидкости, высыхающая на твердой подложке, представляет собой естественную модель самоорганизующейся системы наноэлементов с очень большим набором вариантов течения процесса в зависимости от состава жидкости, условий испарения и свойств подложки. При одинаковых внешних условиях процесс высыхания капли определяется исходными физико-химическими параметрами раствора: поверхностным натяжением, смачиванием, вязкостью, внутренней структурой, дисперсностью (для коллоидов), теплопроводностью, ионной силой, pH. Эти факторы интегрально влияют на такие динамические процессы как агрегация, преципитация, седиментация, гелеобразование и кристаллизация, сопровождающие процесс высыхания жидкостей сложного состава. Динамика фазовых переходов в высыхающей капле сопровождается изменением ее интегральных механических свойств, таких как плотность, вязкость, эластичность. Эти свойства отражаются в динамике акустического и механического импедансов высыхающей капли, которые могут быть измерены с помощью измерительного сенсорного устройства, которое представляет собой кварцевый резонатор прямоугольной формы, совершающий колебания сжатия – растяжения по длине с постоянной (генерируемой) частотой 60 кГц, равной резонансной частоте ненагруженного резонатора (рис. 1.) Капля исследуемой жидкости объемом 2÷5 микролитров высыхает на поверхности сенсора. В процессе регистрации сигнала в капле возбуждается сдвиговая волна, чрезвычайно чувствительная к возникновению и росту новой фазы на границе «капля – кварц».

Рис. 1.

Регистрируемой величиной является комплексная электрическая проводимость системы «резонатор - сохнущая капля». В процессе регистрации измеряемая величина автоматически пересчитывается в расчетные единицы акустомеханического импеданса (АМИ) и регистрируется прибором в виде кривых в режиме реального времени.

При этом измеряется сумма акустического и механического импедансов, каждый из которых имеет свой «весовой коэффициент»: H1, H2, H3, H4. Исходные величины этих коэффициентов и их временные изменения, сопровождающие процесс высыхания капли, тесно связаны с физико-химическими особенностями жидкости (составом, структурой). В общем виде сумму параметров, интегрально влияющих на величину сигнала АМИ (форму кривой) можно записать следующим образом:

$$\text{АМИ} = H1 \cdot (1 + j) \cdot S \cdot \sqrt{2\pi f \eta \rho} + H2 \cdot j \cdot 2 \cdot \pi \cdot f \cdot m + H3 \cdot \frac{k}{j \cdot 2 \cdot \pi \cdot f} + H4 \cdot k fric,$$

где j – мнимая единица; S – площадь контакта капли с сенсором; f – частота колебаний кварцевой пластины; η – вязкость жидкости; ρ – плотность жидкости; m – твердотельная масса нагрузки; k - эластичность; kfric – коэффициент трения.

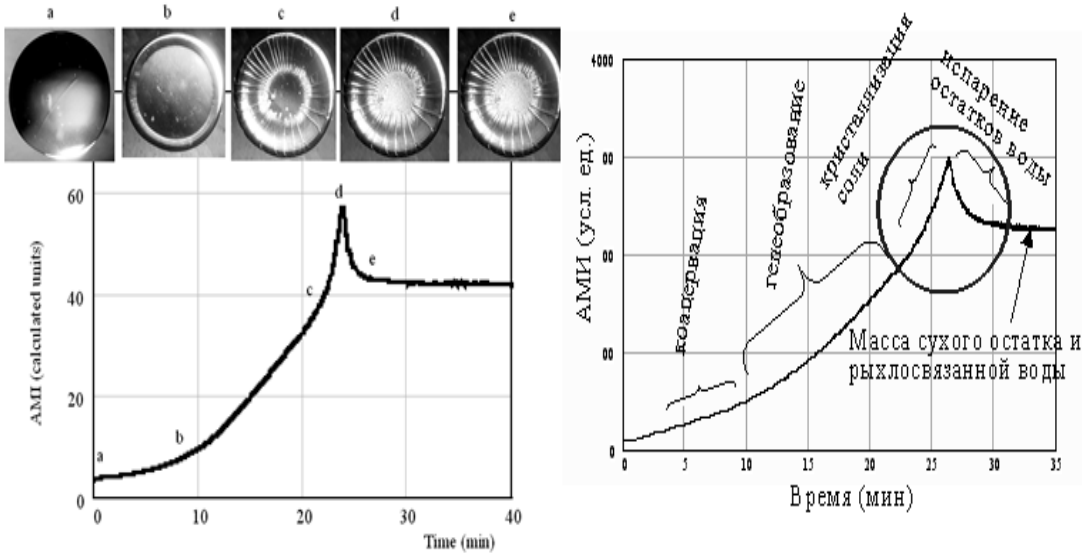


Рис.2.

Экспериментально было показано, что при одинаковых внешних условиях (включая подложку), динамика АМИ является паспортной характеристикой жидкости (рис.2). Уникальность метода заключается в его исключительно высокой чувствительности к составу и структуре жидкости, поскольку он базируется на динамическом процессе - самоорганизации высыхающей капли. Проведённые исследования [2-11], демонстрируют высокую универсальность метода, простоту его технической реализации и использования, а также его высокую чувствительность. Экспериментально подтверждённая потенциальная чувствительность метода такова, что позволяет уверенно различать, например образцы жидкости подвергшейся электромагнитному облучению и не облучённые, взятые из одной пробы, что в принципе не достижимо с использованием ни одной из представленных на рынке технологий. Уникальность метода заключается в его исключительно высокой чувствительности к составу и структуре жидкости, поскольку он базируется на динамическом процессе - самоорганизации высыхающей капли. Для иллюстрации возможностей практического использования технологии на рис.3 показаны результаты измерений, характеризующие динамику АМИ различных лаков для волос выпускаемых парфюмерной промышленностью, которые демонстрируют надежную их идентификацию и позволяют оценить качество продукции. Аналогичные результаты были получены для широкого круга жидких продуктов, в частности, различных напитков, вина, коньяка, соков, молока, бензина, технических жидкостей, лекарств, а также для растворов твердых веществ, в частности, цемента с модификатарами и лекарств в таблетках. В целом, для анализа различных жидкостей достаточно от 2-х до 5-ти микролитров жидкости без какой-либо предварительной подготовки пробы. Продолжительность анализа определяется временем высыхания капли (десятки минут).

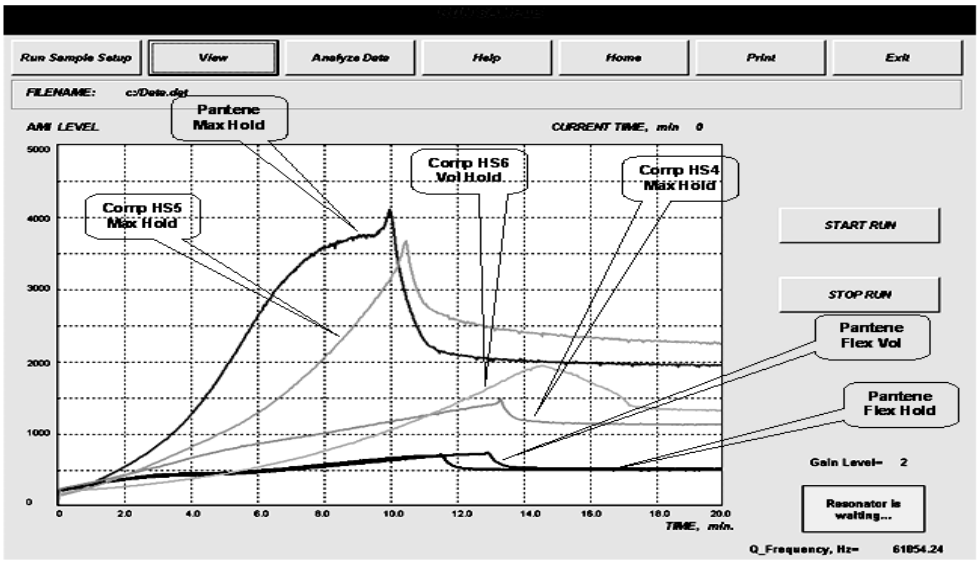


Рис.3. Кривые анализа АМИ для различных типов лаков для волос.

Результат соответствия (или несоответствия) тестируемой жидкости данным эталона предъявляется сразу же после высыхания капли. Пользование прибором не предполагает специального обучения пользователя (достаточно следовать инструкции, которая будет адаптирована к конкретным вариантам исполнения прибора). Лабораторный вариант прототипа прибора выполнен в виде компактной приставки к ноутбуку.

Техническая простота прибора и малое энергопотребление позволяет выполнить его в виде портативной приставки к смартфону или агрегатировать его в саму конструкцию смартфона или планшетного компьютера. А это в свою очередь позволяет организовать «сетевой» вариант использования технологии, при котором пополняемая база «эталонных» характеристик жидкостей, структурированная по различным предметным областям, хранится на сетевом сервере, на котором может проводиться и более полное сопоставление исследуемого образца по многим предметным областям.

Рассматриваемые практические задачи могут также решаться и с помощью ряда существующих приборов, таких как спектрофотометры, газовые и жидкостные хроматографы, масс-спектрометры, ЯМР - спектрометры. Решение задачи оценки соответствия тестируемой жидкости эталону с помощью данных приборов решается путем измерения концентрации отдельных компонентов, входящих в состав жидкости, и последующего сравнения полученного спектра данных с показателями эталона. Использование предлагаемого прибора позволяет решить эту задачу

Рис. 4. Лабораторный вариант прибора.

Рис. 5. Портативный вариант прибора (эскизный вариант).

в один прием, без выяснения компонентного состава жидкости, с не меньшей (а может быть и большей) степенью достоверности. Для этого снимается динамика АМИ высыхающей капли тестируемой жидкости и сравнивается с аналогичными данными показателей эталона, хранящимися в памяти компьютера. Таким образом, очевидно преимущество в простоте анализа. Другим преимуществом является относительная дешевизна предлагаемого прибора. Лабораторные прототипы устройства прошли испытания в ИПФ РАН, а также независимую экспертизу в США в Оберлинском медицинском колледже и Технологическом инкубаторе “Magnet” г. Кливленда, штат Огайо. За время испытаний получены результаты, свидетельствующие о перспективности использования технологии для оценки аутентичности и качества воды, алкогольных и безалкогольных напитков, пива, молока и молочных продуктов, соков и нектаров [6-8]. Может быть оценена подлинность фармацевтической продукции [4]. Могут быть определено влияние низкоинтенсивных факторов физической природы на жидкие среды [2, 4, 9], а также оценка физических свойств автомобильного топлива различных марок. Кроме того, возможно использование метода для медицинской экспресс-диагностики [10, 11]. Большие перспективы использования имеет разработанная технология измерения процессов высыхания капли в строительной и промышленной индустрии для контроля материалов [12]. В частности, показано, что технология позволяет определять изменения физических свойств цементных взвесей при их модификации аддитивами. Развиваемая технология может также оказаться полезным методом контроля процессов при создании новых нанотехнологических продуктов [13].

Литература

Ильязов Р.Г. Чернобыльская катастрофа и агроэкосфера: последствия и контрмеры. – Казань: Изд. «Бриг», 2011. 352 с.

Т.А. Яхно, В.Г. Яхно, А.Г. Санин, И.И. Шмелев. Исследование динамики фазовых переходов жидкостей разного типа методом регистрации акустомеханического импеданса высыхающей капли. Биофизика, 47, 6, 1101-1105, 2002.

Т.А. Яхно, В.Г. Яхно, А.Г. Санин, О.А. Санина, А.С. Пелюшенко. Белок и соль: пространственно-временные события в высыхающей капле. ЖТФ, 49, 8, 1055-1063, 2004.

T.A. Yakhno, V.G. Yakhno, A.G. Sanin, O.A. Sanina, and A.S. Pelyushenko, A Method for Liquid Analysis by means of Phase Transitions during drop drying. Proc. SPIE, Bioengineered and Bioinspired Systems, 19-21 May 2003, Maspolamas, Gran Canaria, Spain, 5119, 87-99, 2003.

T.A. Yakhno, V.G. Yakhno, A.G. Sanin, O.A. Sanina, A.S. Pelyushenko. Experimental study of phase transitions in drying drops of multi-component liquids. A new

approach and useful applications. // Proc. International Symposium “Topical Problems of nonlinear wave physics”, NWP-1, 2-9 August 2005, St.-Petersburg-Nizhny Novgorod, Russia, N.Novgorod, P. 109-110.

1. Т.А. Яхно, В.Г. Яхно, А.Г. Санин и др. «Высыхающая капля» - новая технология интегральной оценки качества жидких продуктов. Партнеры и конкуренты, РИА «Стандарты и качество», 4, 29-33, 2003.
2. T. Yakhno, V. Yakhno, A. Sanin, et al. New universal Electronic Tongue + Nose and its Possibilities in Food Examination. Proc. Euro Food Chem XII, Strategies for safe food, Brugge, Belgium, 24-26 Sept. 2003, vol.1, pp.342-345.
3. Т.А. Яхно, А.Г. Санин, А.С. Пелюшенко, Д.А. Тихомиров, В.Г. Яхно. Перспективность использования метода «высыхающей капли» в оценке качества соков. // Сборник материалов VI Международной конференции «Вода, напитки и соки», 27-30 сентября 2005, Москва, С.66.
4. T.A. Yakhno, V.G. Yakhno, A.G. Sanin, O.A. Sanina, A.S. Pelyushenko. Dynamics of phase transitions in drying drops as an information parameter of liquid structure. // Nonlinear Dynamics, 2005, 39, P. 369-374.
5. T. Yakhno, A. Sanin, V. Yakhno, A. Pelyushenko, N.A. Egorova, I.G. Terentiev, S.V. Smetanina, O.V. Korochkina, and E.V. Yashukova. The informative-capacity phenomenon of drying drops. Aptitude test in medical diagnostics. // IEEE Engineering in Medicine and Biology Magazine, 2005, V. 24, N 2, P. 96-104.
6. T. Yakhno, A. Sanin, V. Yakhno, A. Pelyushenko, M. Dowell, C. Vacca, and V. Goutarova. Drying drops of biological liquids: dynamics of optical and mechanical properties. Application in rapid medical diagnostics. // Proc. of SPIE, V. 5692, BIOS-2005, Advanced Biomedical and Clinical Diagnostic Systems III, 20-26 January 2005, San Jose, California, USA, 2005, P. 188-198.
7. O. Figovsky. New technology: from macro to nano. Nanotechnics, No. 1(25), 2011, pp. 94-98.
8. O. Figovsky. New Methods of Preparing Multi-Functional Nanocomposite Coatings. Advanced Materials Research, vol. 79-82, 2009, pp. 1979-1982.

ДОСТАВКА ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ В КЛЕТКУ С ПОМОЩЬЮ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ

А.М. Самсонов[1], Г.М. Филиппов[2],
[1]НИИЦ «Нанотехнологии и наноматералы» при МГОУ(ф) Чебоксарский политехнический институт,
[2]МГОУ(ф) Чебоксарский политехнический институт

Аннотация. В работе средствами компьютерного моделирования на примере глюкозы, анализируются некоторые вопросы накопления органических молекулярных структур в углеродных нанотрубках (УНТ). Рассчитаны возникающие при этом эффекты. Приведена модель заполнения клетки с помощью нанотрубки.

Abstract. The paper by means of computer simulation for example glucose, explores some of the questions the accumulation of organic molecular structures of carbon nanotubes (CNTs). Calculated arising from this effect. A model fill cells with nanotubes.

Ключевые слова: доставка лекарств, клетка, нанотрубка

Компьютерное моделирование биологических процессов приносит ощутимую пользу в тех случаях, когда вследствие сложности и дороговизны эксперимента оказывается целесообразным получение предварительных оценок для выбора оптимальных путей его постановки. Иначе говоря, компьютерное моделирование представляет собой некоторый третий путь решения проблемы, имеющей важное теоретическое и технологическое значение.

Как известно, внутри нанотрубки имеется область с пониженной концентрацией частиц (рис.1), что представляется важным для некоторых технологий, в которых воздействие среды на внутреннее строение внедряемой частицы сводится к минимуму.

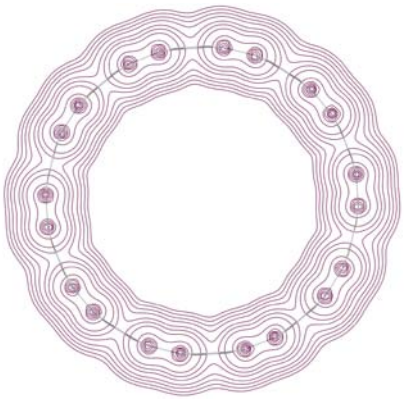


Рис.1 Электронная плотность УНТ (10,10)

Создание потоков частиц (рис.2), направляемых нанотрубкой, может найти применение как способ доставки химических веществ в биологические клеточные структуры [1]. Нанотрубки можно рассматривать как молекулярные путепроводы, предназначенные для транспортировки в зону реакции необходимого реагента, что невозможно с той же точностью выполнить другими способами. В частности, важно знать закономерности взаимодействия углеродных нанотрубок с мембраной клетки.

Все эти задачи должны решаться с применением предварительного анализа при помощи компьютерного моделирования

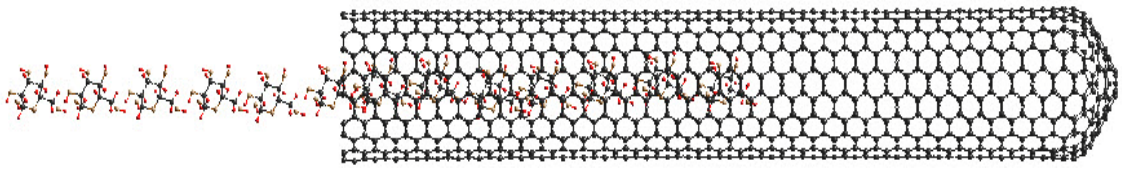


Рис.2 Каналирование молекул глюкозы в нанотрубку

Нанотрубки рассматриваются учеными как перспективные агенты в наномедицине, однако, еще очень мало известно об их взаимодействии с биологическими структурами, входящими в состав клеток. В частности, важно знать закономерности взаимодействия УНТ с мембраной клетки.

Максимальная предварительная наполняемость УНТ (10,10) составила 65 молекул $C_6H_{12}O_6$ на 1580 атомов С или 11750 г/моль вещества глюкозы на 18960 г/моль вещества УНТ.

Важно учесть и увеличение диаметра нанотрубки вследствие ее разбухания при наполнении $C_6H_{12}O_6$.

Таблица 1. Увеличение диаметра нанотрубки

УНТ	Начальный диаметр, А	Конечный диаметр, А	Относительное увеличение, %
(10,10)	13.653А	49.883А	72

При моделировании было выявлено такое явление, как структуризация - упорядочивание молекул, в данном случае молекул глюкозы внутри углеродной нанотрубки из-за специфического чередования атомов углерода (хиральности) (рис.3). Упорядочивание наблюдается при накоплении и утрамбовке молекул глюкозы в УНТ

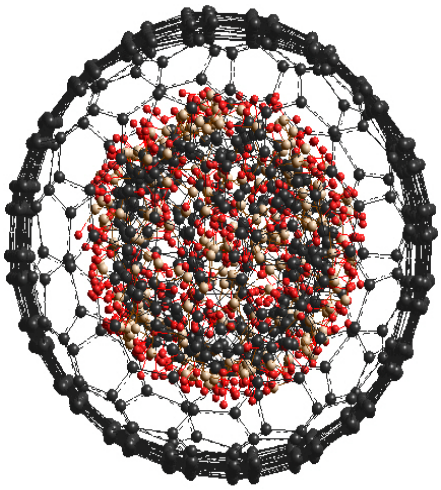


Рис.3 Структуризация глюкозы в УНТ

Несмотря на успешное экспериментальное обоснование использования нанотрубок для доставки внутрь клеток различных молекул, многие принципиально важные вопросы относительно механизмов взаимодействия нанотрубок с клетками остаются неясными. Так, например, отсутствует четкое представление о пути проникновения нанотрубок в клетки. При этом одни авторы считают, что нанотрубки поступают в клетку путем эндоцитоза [2] ,а другие рассматривают в качестве возможного механизма диффузию каркаса нанотрубок в билипидном слое [3] В последние годы были получены важные данные о возможности использова-

ния нанотрубок для доставки в организм антигенов вакцин. В силу хорошей биосовместимости и низкой иммуногенности нанотрубки представляют собой перспективный носитель для вакцин. В 2006 году с помощью математического моделирования построили наноструктуру, содержащую в просвете активное вещество (декапептид) [4].

Работа была сделана в составе научно-исследовательского и информационного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» при Чебоксарском политехническом институте.

Литература

1. Gianni Ciofani, et al. Boron nitride nanotubes: An innovative tool for nanomedicine, – Nanotoday, Volume 4, Issue 1, February 2009
2. Kam et al.,Journal of nanotechnology, Volume 3, Issue 1, 2004
3. Pantarotto et al., Journal of nanotechnology, Volume 3, Issue 1, 2004
4. Shaitan et al., Journal of nanotechnology, Volume 1, Issue 1, 2006
5. Дьячков Е.П., Моделирование взаимодействия ДНК с липидами и нанотрубками методами молекулярной механики и докинга. Дисс. канд.хим.наук. ИОНХ РАН, Москва, 2009

ПОВЕРХНОСТНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА РЕКОМБИНАНТНЫМ ГИСТОНОМ H1.3

В.В. Соловьева [1], М. Алтунбек[2] А.А Ризванов.[1,2],
[1]Кафедра генетики биолого-почвенного факультета КФУ, Россия,
[2]Департамент Генетики и Биоинженерии, Университет Едитепе, Турция

Аннотация. Перспективным направлением развития нанотехнологий является создание наноразмерных и наноструктурированных материалов для биомедицинских приложений. Ученые уже давно научились синтезировать неорганические и органические наночастицы, однако их применение в биологии и медицине ограничено физико-химическими свойствами и ограниченной функциональностью, что делает их зачастую мало совместимыми с биологическими живыми системами. Одним из способов получения биосовместимых материалов с заданными характеристиками является функционализация наночастиц с помощью присоединения биомакромолекул. Цель нашей работы — исследование взаимодействия рекомбинантного гистона H1.3 с наночастицами золота.

Annotation. The creation of nanosized and nanostructural materials for biomedical applications is a promising trend of the nanotechnological development. Scientists have gained an experience to synthesize inorganic and organic nanoparticles, but its application in biology and medicine is limited by physical and chemical properties, and limited functionally, so that it makes it incompatible with the biological living systems. One of the ways to obtain biocompatible materials with specified characteristics is the functionalization of nanoparticles by attaching biological macromolecules. The aim of our investigation is an exploration of the interaction of recombinant histone H1.3 with gold nanoparticles.

Ключевые слова: наночастицы золота, гистон H1.3, биомедицина.

Наночастицы золота (НЧЗ) синтезированы восстановлением золотохлористоводородной кислоты цитратом натрия при нагревании. Средний размер наночастиц составил 20 нм. На поверхности наночастиц адсорбированы анионы, определяющие отрицательный заряд НЧЗ, вследствие чего НЧЗ стабильны в водных растворах с низкой ионной силой. Устойчивость наночастиц можно повысить, покрыв их поверхность защитным слоем полимеров.

В работе использовали рекомбинантный гистон H1.3, любезно предоставленный ОАО «Институт Стволовых Клеток Человека» (г.Москва). Взаимодействие НЧЗ с гистоном H1.3 исследовали с помощью анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments).

Добавление гистона H1.3 к коллоидному раствору НЧЗ приводило к увеличению размера наночастиц, увеличению максимума поглощения НЧЗ, и изменению электрокинетического потенциала (дзета-потенциал) с отрицательного на положительный.

На рисунке 1 показана зависимость размера НЧЗ от добавления гистона H1.3 вв различных концентрациях. Размер НЧЗ составил 19,21(±0,42) нм. После добавления гистона H1.3 в концентрации 0,1 мкг/мл размер частиц изменился до 47,14(±0,83) нм, при добавлении гистона в концентрации 1 мкг/мл размер составил 94,91(±2,58) нм, при 10 мкг/мл — 437,8(±14,82) нм, при 100 мкг/мл — 125(±1,51) нм, при 1000 мкг/мл — 82,11(±1,54) нм и при 2500 мкг/мл — 80,41(±1,13) нм.

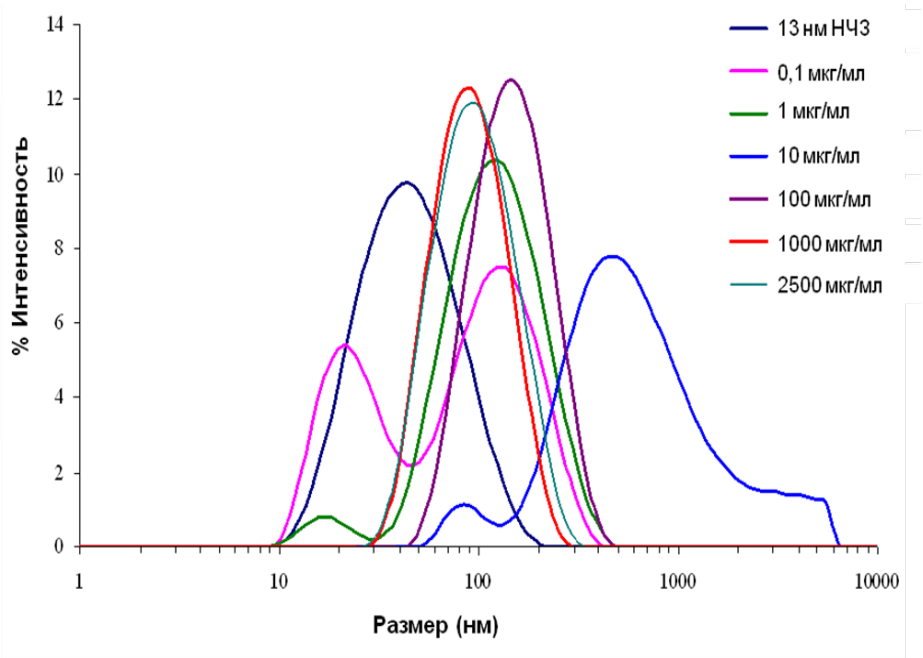


Рис. 1. Размер НЧЗ и НЧЗ с гистоном H1.3 (в различных концентрациях 1000 мкг/мл, 100 мкг/мл, 10 мкг/мл, 1 мкг/мл, 0,1 мг/мл и 2500 мкг/мл). Образцы НЧЗ с НЧЗ были приготовлены в дистиллированной воде.

На рисунке 2 показан абсорбционный спектр УФ-видимого поглощения (UV/VIS спектр) НЧЗ и НЧЗ с гистоном H1.3. Добавление гистона H1.3 к НЧЗ привело к увеличению спектра поглощения НЧЗ вследствие увеличения размера НЧЗ из-за их агрегации с гистоном H1.3.

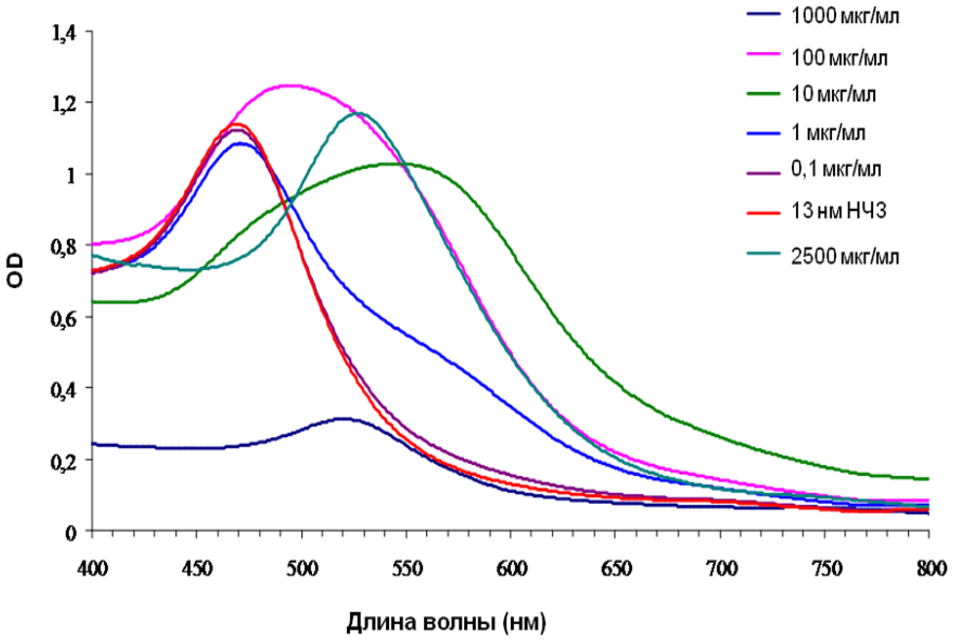


Рис. 2. Спектр УФ-видимого поглощения (UV/VIS спектр) НЧЗ и НЧЗ с гистоном H1.3 (в различных концентрациях 1000 мкг/мл, 100 мкг/мл, 10 мкг/мл, 1 мкг/мл, 0,1 мг/мл и 2500 мкг/мл). Образцы НЧЗ с НЧЗ были приготовлены в дистиллированной воде.

Изменения дзета-потенциала НЧЗ после добавления гистона H1.3 в различных концентрациях показаны в таблице 1. С увеличением концентрации гистона H1.3 происходило изменение дзета-потенциала с отрицательного на положительный.

Таблица 1. Дзета-потенциал НЧЗ и НЧЗ с гистоном H1.3 в различных концентрациях.

Образец	**Дзета-потенциал (мВ)**
13 нм НЧЗ	-40,2(±0,78)
0,1 мкг/мл	-20,93(±6,95)
1 мкг/мл	-22,73(±0,46)
10 мкг/мл	8,86(±0,18)
100 мкг/мл	12,23(±0,32)
1000 мкг/мл	10,09(±0,71)
2500 мкг/мл	10,6(±0,8)

Функционализированные гистоном НЧЗ стабильны в физиологическом растворе, фосфатно-солевом буфере и в среде для культивирования клеток DMEM, что делает их потенциально применимыми для биомедицинских приложений. В дальнейшем будут исследованы биологические свойства функционализированных НЧЗ.

Работа частично выполнена на оборудовании Регионального центра коллективного пользования физико-химических исследований веществ и материалов (РЦКП ФХИ, государственный контракт ФЦП Министерства образования и науки Российской Федерации 16.552.11.7008) и Научно образовательного центра фармацевтики Казанского (Приволжского) федерального университета.

НАНОИССЛЕДОВАНИЯ: ОТ ИСТОРИИ К СОВРЕМЕННОСТИ

В.Р. Саитов, А.А. Иванов,
Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности (ФЦТРБ-ВНИВИ), г. Казань

Аннотация. Проведены исследования на ультратонком уровне морфофункциональных особенностей возбудителей некробактериоза методами электронной микроскопии. Установлено, что бактериальные клетки имеют палочкообразную форму, отдельные клетки могут образовывать различные скопления. Клеточная стенка данных микроорганизмов имело строение идентичный всем грамотрицательным бактериям.

Annotation. Morphological and functional peculiarities of necrobacteriosis pathogen on ultra-thin level were studied using electron microscopy methods. The bacteria cells were identified to have a rod shape and some cells are capable to form various aggregates. The structure of microorganism cellular walls was identical to any other gram-negative bacteria.

ФГБУ «Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности» (ФГБУ «ФЦТРБ-ВНИВИ») является головным научным учреждением Министерства сельского хозяйства Российской Федерации по токсикологии, радиобиологии и отдельным направлениям инфекционной патологии. Учеными Федерального Центра разработаны высокоэффективные средства защиты от массовых поражений, средства диагностики, профилактики и лечения. Получение научных результатов трудно представить без комплекса исследований, в том числе и электронно-микроскопических.

Проведены исследования на ультратонком уровне морфофункциональных особенностей штаммов некробактериоза методами электронной микроскопии.

В результате исследований впервые описано ультратонкое строение бактерий Fusobacterium necrophorum. Использовались производственные штаммы Fusobacterium necrophorum: «8 TS630501» и «12TSK630501», депонированные в ГНЦ ВБ «Вектор», НИИ ККМ, имеющие известные генетические маркеры. Использовали 24 и 48 часовые культуры производственных штаммов, выращенные в жидкой питательной среде на основе ФГПЭМ с добавлением 0,5% глюкозы и 10% нормальной сыворотки крупного рогатого скота.

Электронно-микроскопические исследование этих штаммов методом негативного контрастирования показало палочковидную форму этих бактерий: средний размер штамма«8 TS630501» - 6,4×1,36 мкм, «12TSK630501» – 4,14×1,12 мкм. На снимках обнаруживаются гантелевидные делящиеся бактерии. При этом встречаются клетки, в которых отчетливо наблюдается перегородка между дочерними особями.

Строение клеточной стенки. Поверхность клеточной стенки у большинства клеток имеет неравномерную складчатость или извилистость. На ультратонких срезах также хорошо просматривается извилистая многослойная клеточная стенка и цитоплазматическая мембрана. С внешней стороны наружной мембраны отмечается наличие шероховатого электронноплотного материала мелко-глыбчатой или фибриллярной структуры. Под наружной мембраной просматривается пластинчатый мембраноподобный внутренний ригидный слой клеточной стенки. Общая толщина слоев клеточной стенки составляет 18-21 нм.

Под клеточной стенкой располагается относительно ровная цитоплазматическая мембрана, имеющая трехслойное строение, однако она несколько тоньше (7,5 -8 нм), контуры ее не повторяют извилистости наружной мембраны.

Цитоплазма. Ультраструктура цитоплазмы штамма «12TSK630501» характеризуется высокой электронной плотностью и заполнена мелкогранулярным компонентом. Для цитоплазмы клеток этого штамма свойственно наличие большого количества разнообразных включений. Цитоплазма средней электронной плотности отмечается у микроорганизмов штамма «8 TS630501».

Нуклеоид. В области нуклеоида некоторых клеток отчетливо просматриваются хаотичные нити ДНК.

Установлено, что бактериальные клетки имеют палочкообразную форму, отдельные клетки могут образовывать различные скопления. Клеточная стенка данных микроорганизмов имело строение идентичный всем грамотрицательным бактериям. Для данных фузобактерий характерна плотная и разнообразная зернистость цитоплазмы.

Таким образом, изучение процессов на наноуровне способствует появлению реальных возможностей «вмешиваться» в материю на уровне нанообъектов и человек впервые в своей истории способен поменять основополагающий технологический принцип «сверху-вниз» на «снизу-вверх».

Иначе говоря, человечество реально стоит на пороге глобального переосмысления достижений мировой науки. Подобные колоссальные подвижки в сфере науки, техники и производства имеют тенденцию постоянного развития и все большего внедрения в разные области человеческого социума. Нанотехнологии весьма высокозатратная отрасль, соответственно без государственной поддержки полноценное развитие столь значимого научного направления в России просто не возможно.

Список литературы

1. Пономарев А.П., Мищенко В.А. Электронная микроскопия вирусов животных и некоторых условно-патогенных микроорганизмов.- Владимир.- Фолиант,- 2005.-160с.

НАНОРАЗМЕРНАЯ ГЛАЗНАЯ ПЛЕНКА КАК ПРОЛОНГИРОВАННАЯ ЛЕКАРСТВЕННАЯ ФОРМА

Л.А. Бадыкова [1], Р.Х. Мударисова [1], Г.А. Азаматова[2],
[1]Институт органической химии УНЦ РАН
[2]Научно-исследовательский институт глазных болезней, г. Уфа

Аннотация. Физико-химическими методами изучено структурообразование в системе арабиногалактан - поливиниловый спирт. Получены наноразмерные полимерные глазные пленки с левофлоксацином и исследованы их транспортные свойства.

Annotation. By means of physical-chemical methods the structure formation in arabinogalactan-polyvinilalcohol system was studied. Nanoscale polymer eye films with levofloxacin were obtained and its transport properties were investigated.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, арабиногалактан, структурообразование, наночастицы, полимерные пленки.

Создание и изучение систем направленного транспорта и контролируемого выделения лекарственных веществ из медицинских пленок является актуальным направлением современной фармакохимии. Лекарственные пленки на основе смесей полимеров в этом отношении достаточно перспективны. Их можно рассматривать как полимерные матрицы для закрепления и пролонгирования действия лекарственных средств. Нами была изучена система поливиниловый спирт (ПВС) + арабиногалактан (АГ). Арабиногалактан занимает особое место среди полисахаридов. Все изученные арабиногалактаны оказывают регулирующее влияние на иммунную систему, обладают мембранотропными свойствами. Благодаря этому их можно использовать для повышения всасываемости других лекарственных средств, характеризующихся низкой биодоступностью. Данный биополимер оказывает также антимикробное действие в отношении некоторых бактерий, стимулирует ретикулоэндотелиальную систему, усиливает фагоцитарную активность макрофагов. Однако сам АГ не обладает пленкообразующими свойствами, поэтому представляло несомненный интерес введение в АГ широко используемого в медицине пленкообразующего полимера поливинилового спирта. Данная композиция способна усилить терапевтический эффект применения лекарственных средств и способна к биодеградации в условиях ее использования, т.к. полимеры являются водорастворимыми. В связи с этим, целью данной работы явилось исследование структуры полимерной системы АГ+ПВС и получение на этой основе глазных лекарственных пленок (ГЛП), содержащих антибактериальный препарат левофлоксацин (ЛВФ).

Для характеристики величины структурных образований был использован метод спектра мутности. Показано, что при смешении АГ и ПВС образуются наночастицы с радиусом от 57 до 100 нм, в зависимости от содержания АГ. Включение лекарственных препаратов в наносистемы позволяет изменять свойства получаемых нанокомпозитов. Важным преимуществом наночастиц как лекарственной формы является постепенное высвобождение лекарственного вещества из композиции, что позволяет снизить токсичность препарата и увеличить время его действия.

Проведенные исследования выявили существенные различия в надмолекулярной структуре растворов смесей ПВС и АГ при изменении содержания АГ в

композиции. При увеличении концентрации АГ в смеси наблюдается уменьшение радиуса частиц с одновременным возрастанием их количества, т.е. образуются довольно плотные наноразмерные глобулы.

Взаимодействие АГ с ЛВФ изучали методом спектрофотометрии. Были исследованы спектры поглощения ЛВФ и смесей ЛВФ с АГ в водных растворах в присутствии 0.1М NaCl. Электронный спектр ЛВФ при его концентрации в водном растворе $2{,}5\cdot10^{-5}$ М характеризуется наличием одного максимума поглощения: при 285 нм. При добавлении в раствор сравнимого количества АГ, интенсивность пика поглощения возрастает, а его максимум сдвигается в длинноволновую область до 290 нм. Данные изменения в УФ спектре ЛВФ в присутствии АГ указывают на происходящее между ними комплексообразование. Методами изомолярных серий и мольных отношений были определены константа устойчивости ($\beta_к=2{,}8\cdot10^5$ л/моль) и состав (1:1) данного комплекса.

При оптимизации условий получения пленок были исследованы две модификации ГЛП с ЛВФ: пленки на основе ПВС и пленки на основе ПВС с АГ. Оптимальное содержание ПВС составило 0,04 г на 1 см^2 пленки, АГ – 0,003г. Содержание ЛВФ в одной пленке (одна доза) - 0,25 мг. Исследования показали, что пленка на основе ПВС с АГ обладает более выраженным пролонгирующим эффектом (рис. 1).

Это, вероятно, связано с тем, что при взаимодействии этих полимеров происходят изменения в надмолекулярной структуре растворов. Размеры частиц уменьшаются и, соответственно, увеличивается плотность упаковки, что и определяет способность ЛВФ более длительно удерживаться внутри пленки.

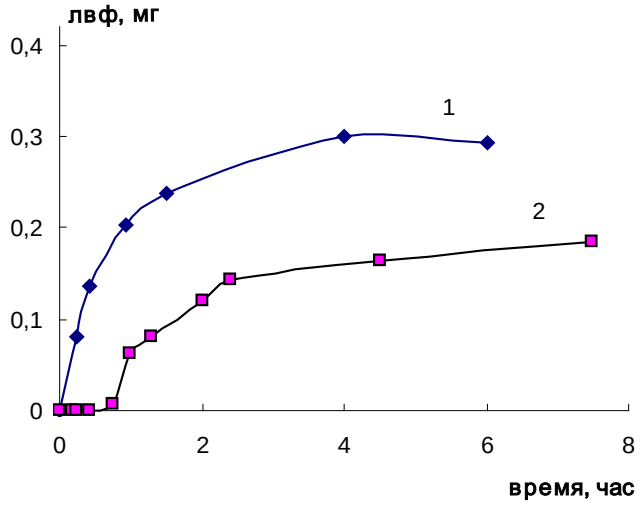


Рис. 1. Выход ЛВФ из глазных пленок: 1- ПВС (М.в.=72029), 2 – ПВС+АГ.

Биологическую активность ГЛП с ЛВФ определяли методом диффузии в агар, и на кроликах, которым в конъюктивальную полость закладывали ГЛП. Динамику изменения концентрации ЛВФ измеряли через определенные промежутки времени после однократного введения глазных капель и аппликации ГЛП. Через 1 час после аппликации пленок концентрация ЛВФ в слезной жидкости ниже, чем при введении глазных капель, которая за этот промежуток времени достигает максимума и равна 1,4 мг/мл. ГЛП на основе ПВС обуславливает наибольшую концентрацию ЛВФ в течение 3-4 часов с последующим ее снижением, а ГЛП на основе ПВС с АГ – в течение 10-14 часов, при этом терапевтическая доза отмечается на протяжении 24 часов.

Также были проведены клинические испытания полученных пленок. На основании полученных результатов установлено, что при закладывании ГЛП концентрация ЛВФ во влаге передней камеры глаз в 5 раз больше, чем при инстилляции данного антибиотика. Отмечалась хорошая переносимость ГЛП, ни в одном случае применения не зафиксировано признаков раздражения глаза и эрозии роговицы. При использовании ГЛП время выздоровления сокращается в 2 раза и уменьшается количество вводимого лекарства.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при взаимодействии арабиногалактана и поливинилового спирта образуются наночастицы, средний радиус и количество которых зависит от соотношения арабиногалактана.

Иммобилизация левофлоксацина в пленках ПВС с АГ приводит к выраженному пролонгированию действия ЛВФ и в значительной степени увеличивает проникновение препарата в ткани и жидкости глаз. Введение АГ в полимерную композицию увеличивает пролонгирующий эффект в 1,5-2 раза.

Работа выполнена при поддержке ФЦП Государственный контракт № 02.740.11.0648

ВЛИЯНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ-АКТИВНЫХ СОЛЕЙ В НАНОКОНЦЕНТРАЦИЯХ НА БИОЦЕНОЗ АКТИВНОГО ИЛА

Э.М. Масагутова, Т.П. Павлова,
ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет»

Аннотация. Представлена интенсификация аэробной биологической очистки сточных вод. Влияние на стимуляцию активного ила соли бис(оксиметил) фосфиновой кислоты и N,N-дифенилгуанидина в наноконцентрациях. Исследования проводились на реальной сточной воде производства ОАО «Казанский завод органического синтеза». Приведены результаты стимуляции работы биоценоза активного ила.

Annotation. Describes the intensification of aerobic biologicalwastewater treatment. The effect on the stimulation of activated sludge of salts of bis(oxymethyl)phosphinic acid and N,N-diphenylguanidine to nanokontsentratsiyah. The studies were conducted on a real waste water produced by JSC "Kazan factory of organic synthesis." The results of stimulation of the biocenosis of activated sludge.

Ключевые слова: биоценоз активного ила, биологически-активное вещество, аэробная очистка, наноконцентрации.

Развитие промышленного производства и сельского хозяйства ведет к постоянно возрастающему водопотреблению, вследствие чего увеличивается количество сточных вод, требующих очистки. Применяемые в настоящее время системы и принципы очистки сточных вод весьма разнообразны и среди них значительное место отведено биологическим методам [1]. Во-первых, совершенствование методов биологической очистки связано с обеспечением деструкции соединений, несвойственных природной воде. Во-вторых, весьма существенна экономичность данного метода, т.к. биологическая очистка осуществляется при относительно минимальных затратах энергии на массовую единицу удаляемых веществ.

Аэробная биологическая очистка сточных вод (СВ) представляет собой результат функционирования системы «активный ил – сточная вода», характеризуемой наличием сложной многоуровневой структуры. Биологическое окисление составляющее основу этого процесса является следствием протекания большого комплекса взаимосвязанных процессов различной сложности: от элементарных актов обмена электронов до сложных взаимодействий биоценоза с внешней средой.

Активный ил – сложная экосистема скоплений представителей микрофлоры и микрофауны, включающая хлопьевидные скопления бактерий (зооглей) и простейших организмов животного и растительного происхождений [2].

С целью интенсификации процессов очистки СВ с повышенным содержанием углеводородов в настоящей работе был выбран путь стимулирования функционирующего биоценоза активного ила. Предпосылкой к работе были известные факторы о положительном действии на биообъекты таких химических соединений как салициловая, янтарная, парааминосалициловая кислоты и некоторые другие соединения [3].

Из литературных источников известно, что многие природные и синтетические биологически активные вещества проявляют биоэффекты в области низких ($1\cdot10^{-10}$ - $1\cdot10^{-4}$ моль/л) и сверхнизких ($1\cdot10^{-20}$ - $1\cdot10^{-11}$ моль/л) концентраций [4, 5].

В этой связи вызывало интерес исследования влияния некоторых биостимуляторов на аэробную очистку СВ.

Исследованию была подвергнута реальная сточная вода производства ОАО «Казаньоргсинтез». Первоначально, в качестве БАД была выбрана соль бис(оксиметил)фосфиновой кислоты и N,N-дифенилгуанидина. Сокращенное название – гуанибифос[6]. Указанная соль в составе сточной воды в различных концентрациях использовалась в качестве стимулятора окислительной способности микроорганизмов активного ила.

Полученную соль с концентрацией $1*10^{-1}$ г/л до $1*10^{-20}$ г/л вносили в колбу, содержащую 100 мл сточной воды и 100 мл активного ила и проводили аэрирование. Показания ХПК определялись через 1 час, 2 часа, 3 часа и 4 часа, как у контрольных опытов, так и у сточной воды с продуктом[7].Рис.1.

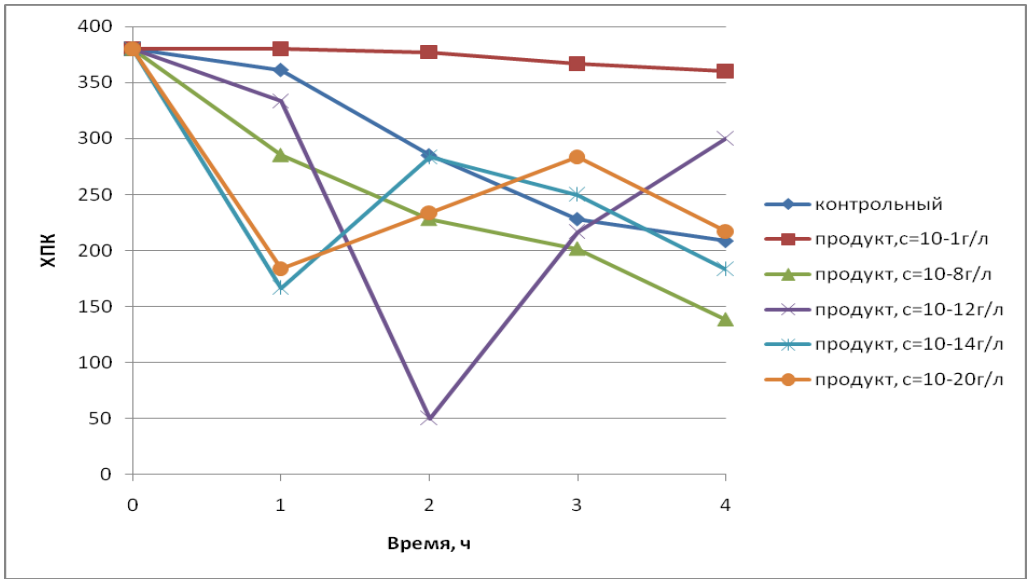


Рисунок 1 - Значения ХПК сточной воды с добавлением гуанибифоса в различных концентрациях в зависимости от времени аэрации

Как видно из рисунка 1 при внесении в иловую смесь гуанибифоса с концентрацией $1*10^{-8}$ г/л происходит снижение ХПК по сравнению с контрольным образцом во всех точках пробоотбора на протяжении 4 часов аэрации на 35-45%. В концентрации соли $1*10^{-8}$ г/л отношение ХПК ко времени равняется скорости протекания процесса очистки сточной воды. Остальные концентрации носят нелинейный характер изменения ХПК во времени и не позволяют рекомендовать их в качестве стимулятора биоокисления. Стимулирующее действие соли БОМФК и ДФГ может быть основано на действии фосфиновой и аминной групп. Нуклеотиды и другие высокоактивированные фосфаты являются важнейшими компонентами метаболизирующих клеток и включены во многие ферментативные превращения. По результатам оценки токсичности растворов, содержащих используемую в данной работе соль в различных концентрациях, а также сточной воды после культивирования, можно сделать вывод, что соль БОМФК и ДФГ нетоксична, и также не оказывает влияния на токсичность сточной воды.

Дальнейшее исследование проводилось уже на других БАД, полученных ранее на кафедре Инженерная экология КНИТУ. Ход эксперимента аналогичен вышеуказанному, отличие заключалось лишь в том, что соли добавлялись в иловую жидкость в одной концентрации $1*10^{-8}$г/л, как наиболее оптимальной с точки зрения биологического окисления. Рис.2

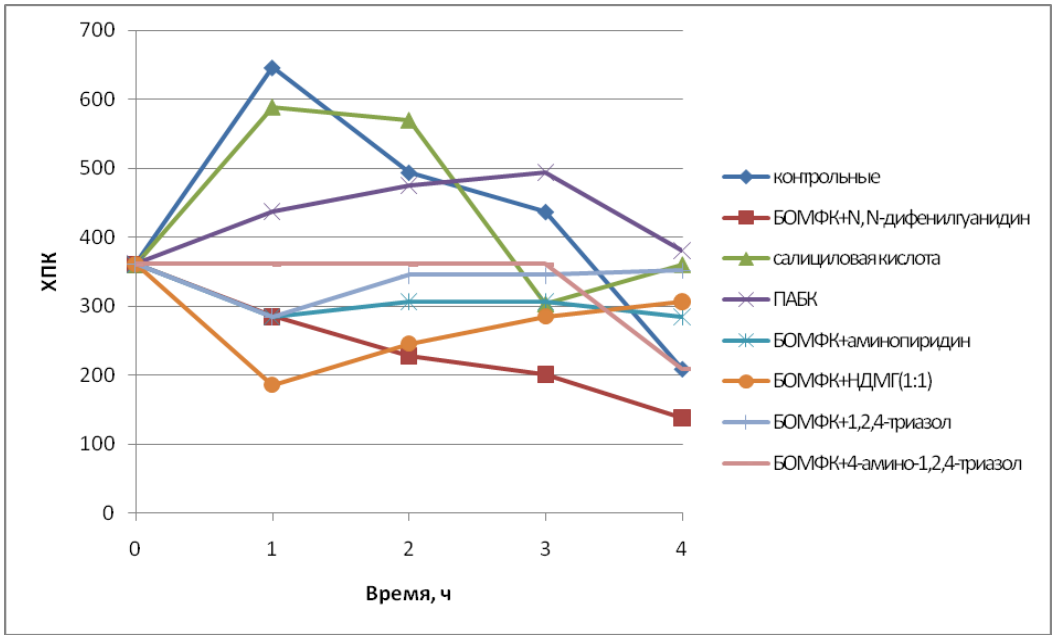


Рисунок 2 - Зависимость изменения ХПК от времени аэрации сточной воды с различными солями в концентрации $1*10^{-8}$г/л

Наилучшие значения в интенсификации процесса окисления и снижении ХПК достигаются при внесении гуанибифоса, добавление которого в иловую смесь способствует снижению определяемого параметра в два раза по сравнению с контрольным образцом. Добавление же остальных солей вызвало обратное явление. Не вникая, в биологическую суть процесса можно сказать, что, возможно, происходило разрушение биоценоза и образование органических соединений, растворимых в воде, требующих при анализе дополнительного кислорода.

С целью более глубокого исследования состава поллюантов и изменений, происходящих в ходе очистки сточных вод, был определен состав примесей в исходной сточной воде; после заводской очистки и очищенной сточной жидкости в лабораторных условиях с добавлением гуанибифоса в концентрации $1*10^{-8}$г/л. Рисунки 3, 4, 5.

Таблица 1 - Характеристика исходной СВ до очистки

№	Время, мин	Компонент	Площадь	Высота	Концент-рация	Единица концен-трац-ии, мг/л	Детек-тор
1	4,517	Метанол	125,557	19,592	280,967	28	ПИД-1
2	5,193	Этанол	7,261	1,398	9,238	0,9	ПИД-1
3	5,695	Ацетон	139,787	26,072	184,413	18,4	ПИД-1
4	8,931	Изобутанол	1,417	0,260	1,112	0,1	ПИД-1
5	11,706	Этилцелло-зольв	2,321	0,400	3,231	0,3	ПИД-1
6	19,624	Стирол	23,815	2,112	13,441	1,3	ПИД-1
7	19,833	О-ксилол	6,652	0,812	3,393	0,3	ПИД-1

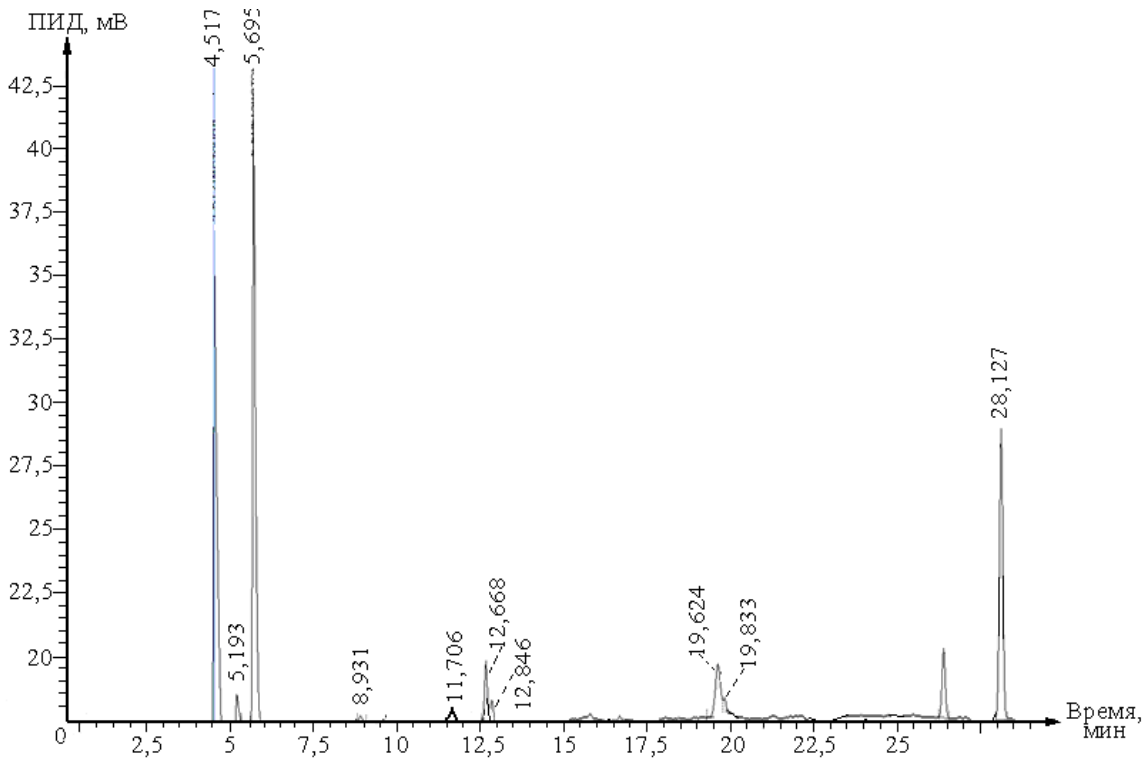


Рисунок 3 - Хроматограмма примесей, содержащихся в исходной сточной жидкости

Таблица 3 - Характеристика сточной воды после существующей заводской очистки

№	Время, мин	Компонент	Площадь	Высота	Кон-цен-трация	Едини-ца кон-центра-ции, мг/л	Детектор
1	4,556	Метанол	1,413	0,242	2,877	0,2	ПИД-1
2	5,225	Этанол	0,871	0,297	1,107	0,1	ПИД-1
3	11,734	Этилцел-лозольв	3,108	0,607	4,329	0,4	ПИД-1

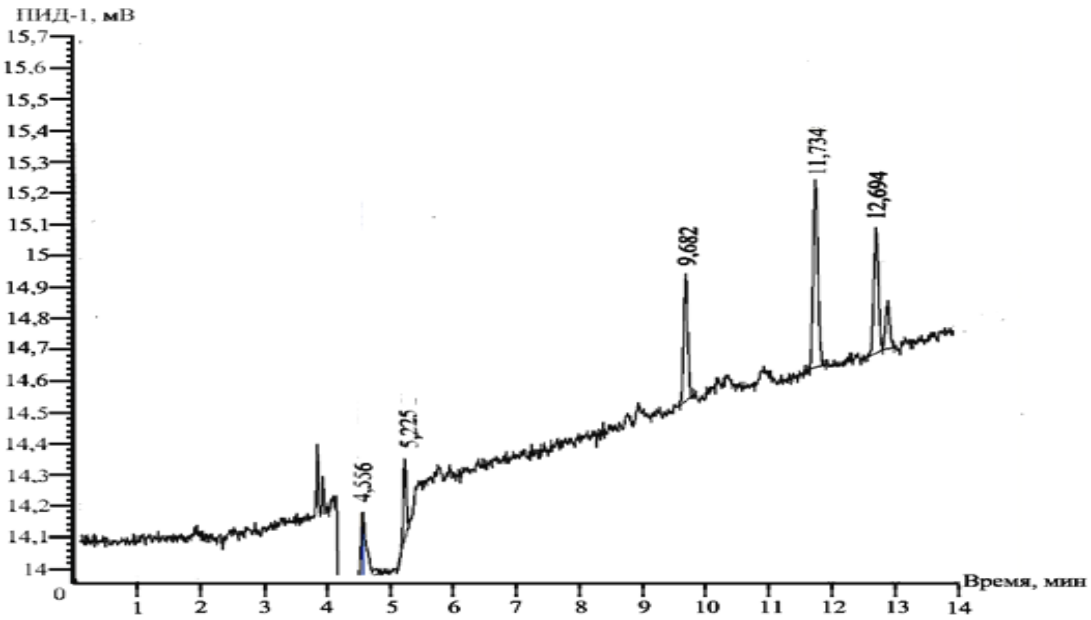


Рисунок 4 - Хроматограмма примесей, содержащихся в сточной жидкости после заводской очистки

Таблица 4 - Характеристика сточной воды после лабораторной очистки с добавлением гуанибифоса

№	Время, мин	Компонент	Площадь	Высота	Концентрация	Единица концен-трации, мг/л	Детек тек-тор
1	11,734	Этилцелло-зольв	2,743	0,454	3,821	0,3	ПИД-1

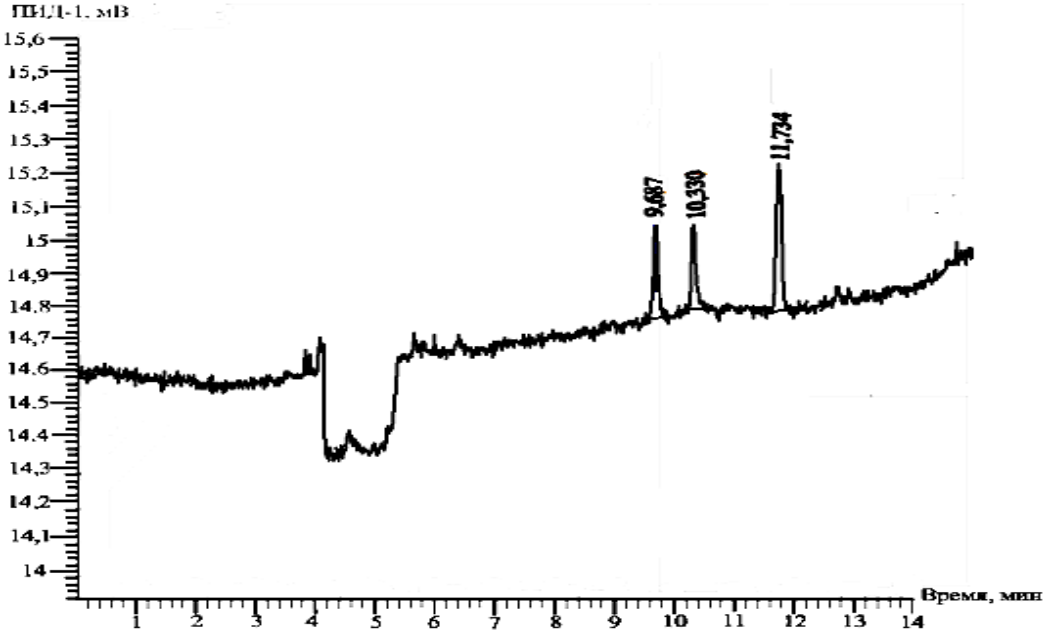


Рисунок 5 - Хроматограмма примесей, содержащихся в сточной жидкости после лабораторной очистки с добавлением гуанибифоса в концентрации $1*10^{-8}$ г/л

В результате анализа полученных результатов было установлено, что существующая заводская очистка сточных вод не способствует устранению из состава очищаемой жидкости трех компонентов: метанола, этанола и этилцеллозольв. В случае добавления гуанибифоса в концентрации $1*10^{-8}$г/л к составу иловой смеси при аэробной очистке присутствие в очищенной жидкости метанола и этанола не наблюдается, что свидетельствует о стимулировании действия биоценоза активного ила в процессе их окисления.

Учитывая незначительную концентрацию $1*10^{-8}$ г/л дополнительной фильтрации и решения путей утилизации образующегося осадка после окончания барботирования не требуются. Использование гуанибифоса так же является экономически выгодным, так как применяется соль в наноконцентрациях и является дешевым продуктом.

Литература

1. Галанцева Л.Ф. О некоторых недостатках в анализе сточных вод на фосфаты /Л.Ф. Галанцева, С.В. Фридланд // Вестник КГТУ. – 2010. - №. - С. 204-207.
2. Хигинс И. Биотехнология: принципы и применение / И. Хигинс, Д. Бост, Дж. Джонс; пер. с анг. – М., 1988. – 480 с. ил.
3. Бурлакова Е.Б. Фосфинатные соединения, проявляющие биологическую активность/ Е. Б. Бурлакова// Ж.. Рос. хим. общества им. Д. И. Менделеева. - 1999. - Т. 43. - № 5. - С. 3 – 11.
4. Бурлакова Е.Б. Биологическая активность соединений, содержащих фосфинатные и аминные группировки/ Е. Б. Бурлакова// Ж.. Рос. хим. общества. – 2007. - Т. 51. - № 1. - С. 3 – 12.
5. Рыжкина, И.С. Физико-химическое обоснование горметического отклика биосистемы очистки сточных вод на действие растворов N,N-дифенилгуанидиновой соли дигидроксиметилфосфиновой кислоты / И.С. Рыжкина, Л.И. Муртазина, Е.Д. Шерман, М.Е. Пантюкова, Э.М. Масагутова, Т.П. Павлова, С.В. Фридланд, А.И. Коновалов // Доклады АН. – 2011. – Т. 438. - №2. – С. 207-211.
6. Пат. 2404964 МПК C07C279/18 N,N – дифенилгуанидиновая соль бис(оксиметил)фосфиновой кислоты в качестве биостимулятора активного ила для очистки сточных вод и способ ее получения. / Фридланд С.В., Павлова Т.П., Пантюкова М.Е. - № 2009 125242/04; заявл. 01.07.2009; опубл. 27.11.2010.
7. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных СВ / Ю.Ю. Лурье. - М.: Химия.- 1984. - С.78-80.

ФУСТАНОВЛЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ КОНЦЕНТРАЦИОННЫМИ ЗАВИСИМОСТЯМИ ПАРАМЕТРОВ НАНОАССОЦИАТОВ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ РАСТВОРОВ И СКОРОСТЬЮ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ СТОЧНОЙ ВОДЫ

Э.М. Масагутова[1], Т.П. Павлова[1], Л.И. Муртазина[2], И.С. Рыжкина[2],
[1]ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет»
[2]ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН

Аннотация. Изучены физико-химические свойства и самоорганизация водных растворов солей дигидроксиметилфосфиновой кислоты и N,N-дифенилгуанидина методами кондуктометрии, pH-метрии, динамического светорассеяния и электрофореза. Выявлена концентрационная взаимосвязь между нелинейным изменением ХПК, параметров наноассоциатов и физико-химическими свойствами растворов солей дигидроксиметилфосфиновой кислоты и N,N-дифенилгуанидина в области низких концентраций.

Annotation. Studied the physic-chemical properties and sejf-organization of aqueous solutions of salts of dihydroxymethylphosphinic acid and N,N-diphenylguanidine methods conductometry, pH-metry, dynamic light scattering and electrophoresis. Revealed the relationship between the concentration of nonlinear changes COD parameters nanosized associates and physic-chemical properties of the solutions of salts of dihydroxymethylphosphinic acid and N,N-diphenylguanidine at low concentrations.

Ключевые слова: биологически-активное вещество, биоэффект, наноразмерный ассоциат, очистка сточных вод.

Развитие промышленного производства и сельского хозяйства ведет к постоянно возрастающему водопотреблению, вследствие чего увеличивается количество сточных вод, требующих очистки. Одним из вариантов интенсификации очистки сточных вод является биоочистка, для повышения эффективности которой применяются биорегуляторы активности микроорганизмов. В настоящее время проводится поиск новых синтетических биорегуляторов, способных в низких (включая пикомолярные) и сверхнизких (фемтомолярные и ниже) концентрациях повышать скорость очистки сточных вод. Такой подход значительно снижает расход биорегулятора и сводит к минимуму его воздействие на очищенную воду. Однако применение в технологии очистки сточных вод биологически активных веществ в низких и сверхнизких концентрациях связано с рядом трудностей, важнейшая из которых – отсутствие знаний, способных объяснить и предсказать возникновение нелинейных концентрационных зависимостей и биоэффектов растворов, перемену знака биоэффекта при переходе из одной области концентраций в другую [1-3].

В настоящей работе представлены результаты изучения самоорганизации в широкой области концентраций $1\cdot10^{-12}$-$1\cdot10^{-2}$ моль/л водных систем на основе нового биорегулятора активности микроорганизмов N,N-дифенилгуанидиновой соли дигидроксиметилфосфиновой кислоты (1).

Впервые показано, что водные растворы соединения 1 в широкой области концентраций ($1\cdot10^{-12}$ - $1\cdot10^{-2}$ моль/л) представляют собой самоорганизующиеся системы, в которых в различных концентрационных интервалах $1\cdot10^{-2}$ - $1\cdot10^{-4}$, $1\cdot10^{-5}$ - $1\cdot10^{-9}$, $1\cdot10^{-10}$ - $1\cdot10^{-12}$ моль/л образуются ассоциаты, отличающиеся по раз-

меру и дзета-потенциалу. Установлено, что в этих же интервалах концентраций раствор 1 оказывает различное влияние на очистку сточной воды: ухудшает при $1\cdot10^{-4}$ моль/л, слабо активирует («зона молчания») в области $1\cdot10^{-5}$ - $1\cdot10^{-9}$ моль/л, значительно интенсифицирует при $1\cdot10^{-10}$ - $1\cdot10^{-11}$ моль/л. Концентрация $1\cdot10^{-5}$ моль/л является пороговой: выше и ниже этой концентрации образуются ассоциаты различной природы, что обуславливает способность растворов 1 отрицательно или положительно влиять на процесс очистки сточной воды.

Соединение 1 синтезировано согласно [4], изучение влияния растворов 1 на степень очистки сточной воды проведено, как описано в работе [5]. Изучение самоорганизации растворов 1 проведено методами кондуктометрии, pH-метрии, динамического светорассеяния, электрофореза (анализатор Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments) в условиях термостатирования образцов при 25 ± 0.1°C аналогично [6-9]. Системы на основе 1 в изученной области концентраций формировались в течение 1-2-х часов, имели двумодальное распределение частиц по размерам в интервале концентраций $1\bullet10^{-2}$ - $1\bullet10^{-4}$ моль/л и мономодальное в интервале $1\bullet10^{-12}$ – $1\bullet10^{-5}$ моль/л. Относительные ошибки измерения удельной электропроводности (χ, мкСм/см) растворов не превышали 5%, характеристик наноассоциатов - эффективного гидродинамического диаметра кинетически подвижных частиц в максимуме кривой распределения (D, нм) и электрокинетического потенциала (ζ-потенциала, мВ) - 15%. Индикатором очистки сточной воды служил параметр «химическое потребление кислорода» (ХПК, мг/л), отражающий количество кислорода, необходимое для полного окисления содержащихся в воде органических и неорганических веществ, значения которого связаны прямо пропорциональной зависимостью с загрязнением сточной воды [5]. Значения ХПК параллельно определялись через каждый час в течение 5 часов как в контрольных образцах, содержащих только сточную воду и активный ил, так и в образцах с добавлением растворов 1. Зависимости ХПК/время в течение первых 4 часов эксперимента практически линейны, поэтому для анализа концентрационной зависимости ХПК использовались значения, полученные к 4 часу. К этому времени степень очистки воды в системах была не меньше 55 %. Относительные ошибки измерения ХПК не превышали 10 %.

Изучение водных растворов 1 в широкой области концентраций $1\bullet10^{-12}$-$1\bullet10^{-2}$ моль/л методом динамического светорассеяния показало, что по характеру распределения частиц всю область концентраций можно разделить на два интервала. В интервале $1\bullet10^{-2}$ - $1\bullet10^{-4}$ моль/л распределение частиц по размерам носит бимодальный характер, в растворе фиксируются частицы размером около 1 и 200 нм. В интервале низких концентраций $1\bullet10^{-5}$ - $1\bullet10^{-12}$ моль/л распределение мономодальное. В этом интервале концентраций образуются наноассоциаты, размер которых нелинейно изменяется от 200 до 270 нм,ζ -потенциал - от -1 до -4 мВ (рис. 1). При концентрации меньше $1\bullet10^{-12}$ моль/л частицы анализатором не регистрируются.

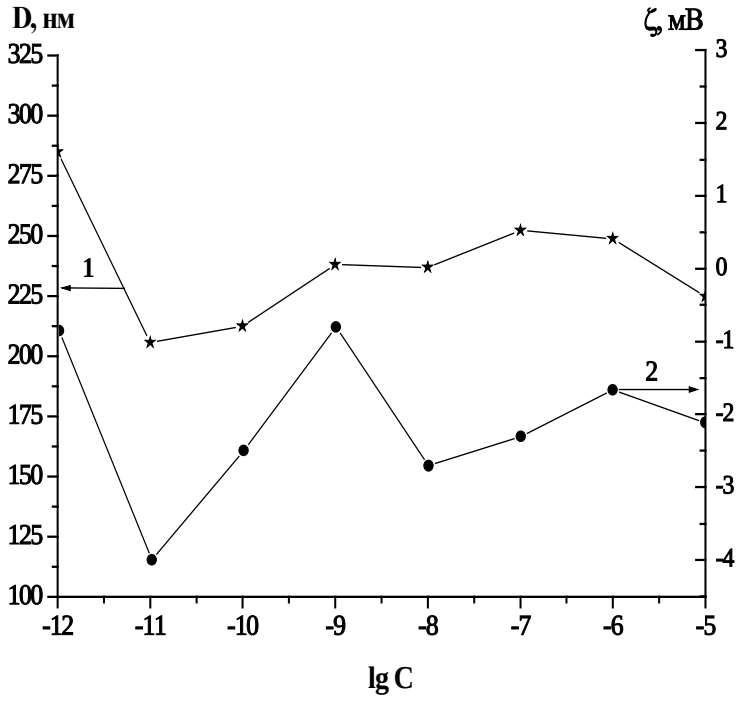


Рис. 1. Зависимость размеров (1) и ζ-потенциала (2) наноассоциатов, образующихся в водных растворах 1, от концентрации, 25 ºС.

Таким образом, изучение самоорганизации растворов 1, их физико–химических свойств и анализ взаимосвязи между различными параметрами систем в широкой области концентраций $1•10^{-2}$ - $1•10^{-12}$ моль/л свидетельствует о том, что всю область концентраций можно разделить на три участка - $1•10^{-2}$ - $1•10^{-4}$, $1•10^{-5}$ - $1•10^{-9}$, $1•10^{-10}$ - $1•10^{-12}$ моль/л, отличающихся природой образующихся частиц, характером изменения свойств растворов, типом взаимосвязи между параметрами ассоциатов в различных интервалах концентраций.

При исследовании растворов 1 в качестве добавки, влияющей на процесс очистки сточных вод химического производства «ОАО Казаньоргсинтез», было обнаружено, что воздействие растворов 1 на этот процесс носит нелинейный характер (рис. 2). Из концентрационной зависимости ХПК видно, что добавка 1 в концентрации $1•10^{-4}$ моль/л ухудшает процесс очистки сточной воды, в интервале концентраций $1•10^{-5}$ - $1•10^{-9}$ моль/л слабо, но положительно влияет на этот процесс («зона молчания»), в области $1•10^{-10}$ - $1•10^{-11}$ моль/л интенсифицирует его, уменьшая ХПК в 2 раза по сравнению с контролем. Появление зоны наибольшего отклика биосистемы в интервале $1•10^{-10}$ - $1•10^{-11}$ моль/л связано с образованием в растворе наиболее структурированных наноассоциатов, у которых четко выражена зависимость размера и дзета-потенциала.

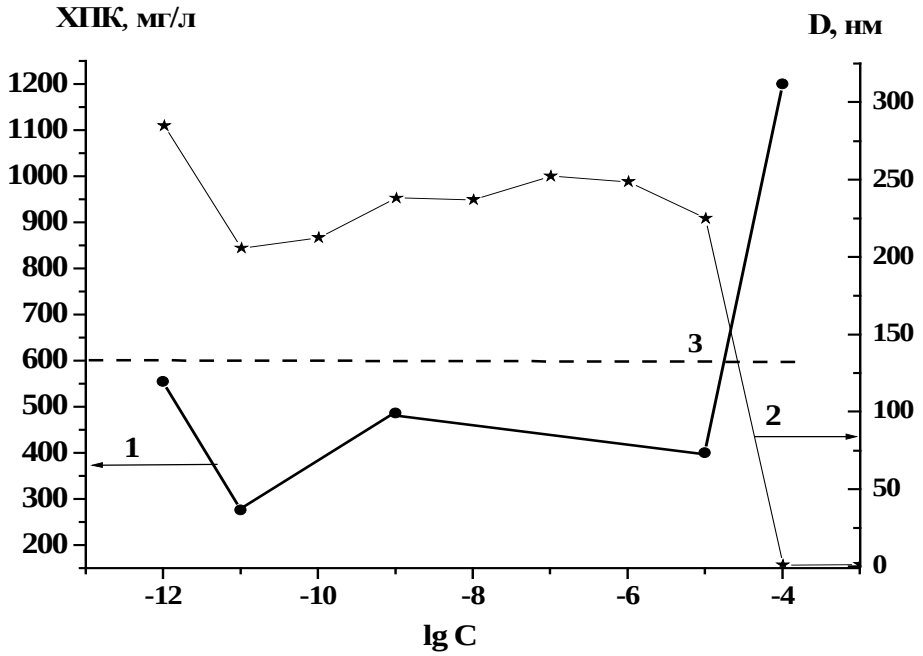


Рис. 2. Зависимость ХПК (1) сточной воды в присутствии растворов 1 и размеров ассоциатов (2) от концентрации 1 , 3 - значение ХПК в контрольном образце, 25 ºС.

Из рисунка 2 видно, что изменения ХПК и изменение размера частиц происходит симбатно в одних и тех же областях концентраций: наиболее значительный биоэффект и смена знака наблюдаются в тех же интервалах концентраций, в которых происходят экстремальные изменения параметров ассоциатов.

Из рисунков 3 – 4 видно, что изменения ХПК и изменение физико-химических параметров происходит в одних и тех же областях концентраций: наиболее значительные биоэффекты наблюдаются в тех же интервалах концентраций, в которых происходят экстремальные изменения физико-химических свойств и параметров ассоциатов – 10^{-5}, 10^{-9}, 10^{-11} моль/л.

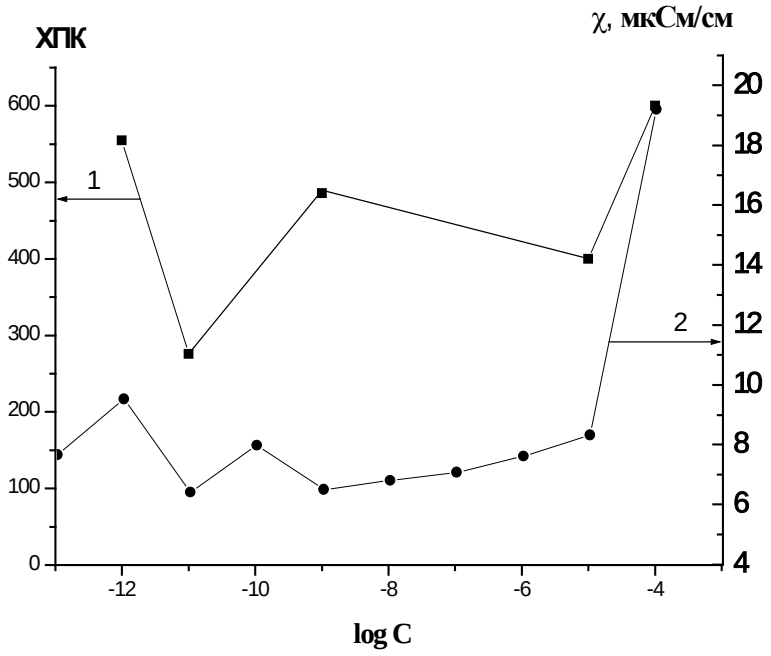


Рис. 3.Зависимость ХПК I (1) и удельной электропроводности (2) от концентрации, 25 ºС

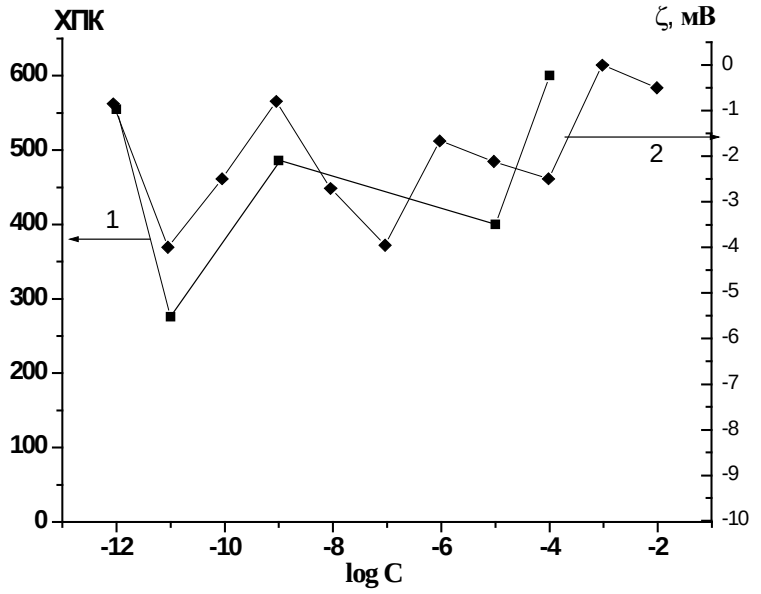


Рис. 4.Зависимость ХПК I (1) и ζ-потенциала ассоциатов водных растворов (2) от концентрации, 25 ºС

Сопоставление концентрационных зависимостей параметров наноассоциатов, физико-химических свойств растворов и ХПК в области низких концентраций вещества, указывает на то, что существует определенная закономерность. Изменения ХПК наблюдаются в той же области концентраций, в которой происходят изменения параметров наноассоциатов и физико-химических свойств рас-

творов; экстремальные значения ХПК, параметров частиц и характеристик раствора обнаруживаются практически в рамках одинаковых интервалов концентраций вещества.

В результате проведенного исследования показано, что водные растворы 1 представляют собой самоорганизованные системы, в которых в различных интервалах концентраций 1 выступают ассоциаты, существенно отличающиеся по размерам и ζ-потенциалу. Можно предположить, что при «обычных» концентрациях ($1 \cdot 10^{-4}$-$1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) - это гидратированные агрегаты (1 нм), образованные молекулами 1, а в области низких концентраций ($1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-12}$ моль/л) – наноассоциаты (200-270 нм), формирующиеся за счет нековалентных связей между молекулами 1 и кластерными структурами воды. Существенные расхождения в параметрах ассоциатов, образующихся в области обычных и низких концентраций, являются наиболее вероятной причиной, обуславливающей перемену знака биоэффекта (ухудшение или интенсификация процесса очистки сточной воды) в различных интервалах концентраций растворов 1.

Литература

1. Булатов В.В., Хохоев Т.Х., Дикий В.В. и др.//Рос. хим. ж. 2002. Т.46. №6. С. 58-62.
2. Hormesis: a revolution in biology, toxicology and medicine. 1st ed.; Springer: New York, 2009.
3. Calabrese E.J.// Am. J. Pharm. & Toxicol. 2008.V.3 (1). P. 56-68.
4. Фридланд С.В., Павлова Т.П., Пантюкова М.Е. Пат.РФ № 2404964 // Бюл. Изобр. Полез. модели. 2010. № 3.
5. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.М. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974. 336 с.
6. Коновалов А.И., Рыжкина И.С., Муртазина Л.И. и др.//Изв. АН. Сер.хим. 2008. № 6. С. 1207-1214.
7. Рыжкина И.С., Муртазина Л.И., Киселева Ю.В., Коновалов А.И.// Доклады АН. 2009. Т. 428. № 4. С. 487-491.
8. Рыжкина И.С., Муртазина Л.И., Киселева Ю.В., А. И. Коновалов А. И.// Доклады АН. 2009. Т. 428. № 5. С. 628-632.
9. Рыжкина И.С., Муртазина Л.И., Шерман Е.Д. и др.// Доклады АН. 2010. Т. 433. № 5. С. 647-651.

ОЦЕНКА ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ РИСКОВ ВОЗДЕЙСТВИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ И ПЕРСОНАЛ

И.В. Анциферова, А.И. Зенков,
Пермский национально-исследовательский политехнический университет,
г. Пермь, Пермский край

Аннотация. В статье рассматривается воздействие нанопорошков на организм человека. Возможность такого проникновения напрямую зависит от размера частиц. Немаловажное значение имеет химическая природа вещества. Наночастицы способны взаимодействовать с ДНК как химически, так и физически, что объясняет развитие сердечнососудистых заболеваний, вегето-сосудистой дистонии, хронического фарингита, бронхита, а также склонность к ОРВИ**.**

Annotation. In this article it's considered influence of powders on a human body. Possibility of such penetration directly depends on the size of particles. Chemical nature of substance is important. Nanoparticles are capable to cooperate with DNA both chemically and physically, that explains development cardiovascular diseases, a vegeto-vascular dystonia, a chronic pharyngitis, a bronchitis, and also propensity to ARVI (acute respiratory viral infection).

Ключевые слова: потенциальная опасность, токсичность, воздействие на здоровье человека, металлические и оксидные нанопорошки

В последние время наблюдается быстрый рост производства нанопорошков металлов, оксидов металлов и их смесей. Нанопорошки- это порошки, когда вещество измельчено до размеров, при которых скачкообразно меняются их свойства. Просто измельчение ничего не дает. Необходимо получать порошки и понимать когда у нанопорошка и при каких размерах меняется наносвойство и использовать эти свойства для получения уникальных материалов

При разработке новых технологических процессов получения нанопорошков обычно пользуются такими металлами, как Fe, Au, Ti, C, Mo, Al, Co, Cr и их оксидами (TiO_2, Al_2O_3, V_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2, ZnO и CeO_2). Оборудование для получения наночастиц неизбежно выбрасывает часть вещества в окружающую среду, и мельчайшие частицы воздействует на находящейся в рабочей зоне персонал. В настоящее время воздействеуют порошков металлов, их оксидов на окружающую среду и организм человека изучено недостаточно.

Нужно проводить комплексное исследование нанопорошков с помощью стандартизированных тестов и моделей для оценки их возможного пагубного воздействия. Это позволит с помощью существующих критериев классифицировать уровень небезопасности любого нового наноматериала.

Небольшие размеры нанопорошков, удельная поверность, число частиц и химическая реактивная поверхность являются наиболее важными факторами, влияющими на их биологическое взаимодействие с клетками человека и на их токсичность.

Использованные в технологиях нанопорошки имеют размер частиц от 5нм до 50 нм, составляет ПДК 0.6 мг/м3., а для порошков кобальта 0.001мг/м3(согласно ГН 5.1313-03) с учетом поправочного коэффициента 0.1

Целью поведенных исследований было исследовать строение, свойства нанопорошков н основе меди, магния, железа, алюминия, титана, цинка, а именно: форму,

размер и характер распределения по размерам наночастиц; рельеф поверхности биологически активных наночастиц металлов; фазовый состав.

Показано, что различие в форме, размере и морфологии поверхности частиц НП на основе магния и железа наряду с природой металла и типом основы-носителя обуславливают различную степень воздействия.

Показано, что наночастицы металлов представляют собой металлическое ядро, на поверхности которого имеется пассивирующая пленка размером от 2 до 5 нм и множество мелких оксидных наночастиц (менее 20 нм). Последние свидетельствует о наноструктурированном строении поверхности биологически активных наночастиц металлов.

Алгоритм оценки опасности учитывает все известные признаки, влияющих на потенциальную опасность. В основу алгоритма лежит операционная модель «Генеральных определительных таблиц»

Исследовали физико- химические характеристики влияющих на потенциальную опасность.

Растворимость в воде (не растворимы); заряд(отрицательный), устойчивость к агрегации(низкая); гидрофобность(гидрофильны). Также необходимо учитывать группу факторов, связанных с цитоксичностью нанопорошков. Основным механизмом токсического действия наночастиц оксида титана оказалась индукция активных форм кислорода, причем реактивность зависит не только от размеров наночастиц, но от того, какой структурой представлен TiO2: кристаллической или аморфной.Сильными токсическими свойствами обладают наночастицы алюминия, которые способны подавлять синтез м-РНК. вызывать пролиферацию клеток, индуцировать проатерогенное воспаление, нарушение функций митохондрий ит.д.

Наночастицы оксида ванадия размером менее 30 нм в концентрации выше 10 мкг/мл обладают сильными каталитическими свойствами и способны генерировать ОН- радикалы, который в дальнейшем окисляет липиды . Оксид цинка- это растворение и выделение токсичных катионов, воспалительные реакции. У оксида железа механизм цитоксичночти проявляется в виде окислительного стресса. Наночастицы серебра размером 5-50 нм обладают сильной антибактериальной и цитотоксической активностью. Механизм развития токсичности с вязан с окислительным стрессом.

Из представленных данных видно, что токсические свойства наночастиц металлов сильно зависят от их размеров и структурной организации. В то же время одним из основных механизмов токсического действия является окислительный стресс, который обуславливается активными формами кислорода, генерируемыми наночастицами.[1]

По экспериментальным данным можно сказать, что технологические процессы, связанные с нанопорошками имеют средний уровень потенциальной опасности. Поэтому осуществляют некоторые виды специальных исследований.[2]

Для исследования влияния нанопорошков на функциональные системы организма человека были установлены характеристики профессиональных вредностей.

Под наблюдением в течение года находилось сотрудники, которые имеют постоянный контакт с вредным фактором. В зависимости от характера производственных вредностей этих сотрудников разделили на 2 подгруппы. Первая подгруппа испытывала влияние дисперсных нанопорошков металлов, вторая – металлических нанопорошков и их оксидов. Контакт с этими вредностями прослеживался 1 год. Остальные сотрудники имеют эпизодический контакт с нанопорошками.

Большая часть артериальных гипотонии и гипертонии среди постоянно контактирующих с профессиональными вредностями работников, очевидно, связано с прямым воздействием некоторых металлов на центры регуляции артериального

давления, а также изменением чувствительности рецепторов эффекторных органов в условиях изменения ионной коньюктуры.

При обследовании состояния здоровья людей, подвергающихся воздействию цветных металлов и их оксидов наблюдались явления хронических бронхитов. У многих обследованных обнаружены со стороны нервной системы, реже вегетативно-эндокринной дистонии. Избыточное количество меди и его соединений при поступлении в организм вызывает сильное раздражение слизистых верхних дыхательных путей и желудочно-кишечного тракта. Из соединений хрома считается наиболее ядовитыми шестивалентные и трехвалентные. Использованный в центре двухвалентный хром малоядовит.

Особый интерес представляет изучение влияния нанопорошков кобальта. Аэрозоли этого металла поражают дыхательные пути человека вызывают бронхиты. Получены данные влияния хрома на уровень холестерина, что может быть фактором риска в развитии атеросклероза и сахарного диабета.

Сильными токсическими свойствами обладают наночастицы алюминия, которые способны подавлять синтез м-РНК. вызывать разрастание ткани организма, путем образования новых клеток.

Наночастицы оксида ванадия размером менее 30 нм в концентрации выше 10 мкг/мл обладают сильными каталитическими свойствами и способны генерировать ОН-радикалы, который в дальнейшем окисляет липиды.

Попадание мельчайших частиц оксида цинка вызывает инфекционный катар верхних дыхательных путей, резкий озноб, продолжающимся 1,0-1,5 ч. Температура поднимается до 37 – 38 0С (иногда до 40 0С и выше) и держится несколько часов

Свинец является ядом, действующим на все живое и вызывает изменения особенно в нервной системе, крови и сосудах. Он влияет на синтез белка, является энергетическим балансом клетки и ее генетическим аппаратом. Все соединения свинца действуют, в общем сходно. Разница в токсичности объясняется лишь одинаковой растворимостью их в жидкостях организма, в частности в желудочном тракте. Однако и труднорастворимые соединения свинца подвергаются в кишечнике изменениям, в результате чего их растворимость и всасываемость сильно повышаются.

Таким образом, анализ данных о воздействии на организм человека наночастиц отдельных металлов и их оксидов, используемых в технологиях центра, указывает на преимущественное влияние на органы дыхания и кровообращения. Смеси порошков металлов могут вызывать более тяжелое поражение этих органов.

Эпизодический контакт с порошками металлов вызывает лишь некоторое учащение случаев вегето-сосудистой дистонии, поражения бронхиального дерева не наблюдается.

Таким образом, к показателям опасности наночастиц можно отнести:

1. Критерии потенциальной опасности. Это стандартные показатели: агрегатное состояние, летучесть, растворимость. Это показатели потенциальной опасности наночастиц: реакционная способность, размер, форма, структура, площадь поверхности, степень чистоты и гетерогенность.
2. Критерии реальной опасности: зоны острого хронического, биологического действия[3]

Полученные данные о степени опасности различных нанопорошков металлов и их соединений для здоровья работников, о возможном вредном остром или хроническом воздействии на человека и развития специфической или неспецифической патологии помогут разработать норму безопасного содержания наночастиц в среде (воздухе) рабочих мест. Необходимо изучить возможности инженерного подхода контроля утечек наночастиц на всех производственных процес-

сах.[4] Необходимо разработать управленческие мероприятия для безопасной работы персонала. Надо отметить, что при низких концентрациях наночастицы не оказывают опасного для организма влияния. А если опасность имеется, то ее необходимо снизить путем изменением размеров и гидрофобности частиц, изменением технологии и помещений рабочей зоны. Также необходимо разработать лечебно-профилактические мероприятия, направленные для сохранения здоровья работников наноиндустрии.

Литература

1. Наноматериалы могут представлять опасность для здоровья.http://www/remedium.ru/section/health/detail/
2. Методологические проблемы изучения и оценки био-и нанотехнологии(нановолны, частицы, структуры, процессы, биообъекты) в экологии и человека и гигиене окружающей среды./Материалы пленума Научного совета по экологии человека и окружающей среды РАМН и Миндравсоцразвития Российской Федерации. Под редакцией академика РАМН Ю.А.Рахманина. Москва 2009г.
3. Мелихов И.В., Рудин В.Н. Критерий экологической безопасности нанодисперсных систем // Нанотехника. 2010. № 4. С. 66-70..
4. IRSS – руководство по управлению рисками. www.ipsst.qe.ea.

ПОЛИКОМПЛЕКСНЫЕ БИОАДГЕЗИВНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ЗАЩЕЧНОЙ (ТРАНСБУККАЛЬНОЙ) ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК CARBOPOL® И NOVEON®

В.Р. Гарипова, А.В. Буховец, Р.И. Мустафин,
ГБОУ ВПО «Казанский ГМУ Минздравсоцразвития России»

Трансбуккальный путь доставки лекарственных веществ является одним из интересных видов лекарственных форм (ЛФ), которые имеют ряд преимуществ по сравнению с препаратами перорального и местного действия [1-3, 6]. К числу таких положительных качеств можно отнести: увеличение биодоступности лекарственных веществ (ЛВ), вследствие того, что они попадают в системный кровоток, минуя эффект первого прохождения через печень, а также не подвергаются воздействию пищеварительных соков и ферментов желудочно-кишечного тракта, по сравнению с пероральным путем введения. В сравнении с препаратами для местного применения буккальные ЛФ имеют более широкий спектр действия, из-за гораздо большей проницаемости слизистых оболочек по сравнению с кожными барьерами. Буккальные ЛФ могут быть короткого (для быстрого достижения терапевтического действия) и длительного, то есть пролонгированного действия (для лечения хронических заболеваний). Главной трудностью при получении трансбуккальных ЛФ пролонгированного действия является достижение прочного удерживания системы доставки на поверхности слизистых оболочек щеки или десны, чему препятствует постоянное их увлажнение и движение. Но следует отметить, что пролонгированное действие защечных ЛФ более достижимо, чем сублингвальных, что связано с меньшей проницаемостью и движением в буккальной области [3]. Для увеличения времени экспозиции ЛВ в ротовой полости существуют различные пути, основанные на способности гликопротеинов (муцинов) слюны взаимодействовать с компонентами системы доставки, образуя при этом адгезивный слой, за счет которого происходит удерживание ЛВ на поверхности слизистой [1-6].

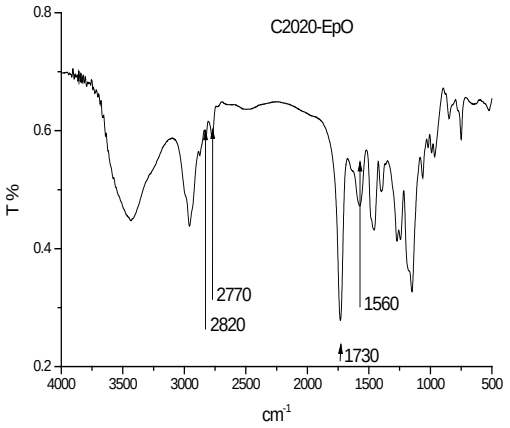
Целью нашего исследования было получение поликомплексных биоадгезивных систем на основе интерполиэлектролитных (ИПЭК) комплексов, образованными химически комплементарными марками производных редкосшитой полиакриловой кислоты (рПАК): Carbopol®, Noveon® (Lubrizol Advanced Materials, США) и поликатионами различной химической природы: Eudragit® E PO – EPO (Evonik Pharm GmbH, Германия), хитозан низковязкий – ХТЗ НВ (Sigma-Aldrich, США).

В качестве полианионов для получения ИПЭК использовались марки Carbopol®: 971(71G), 2020 NF, 10 Ultrez NF и Noveon® AA-1, представляющие собой редкосшитые сополимеры акриловой кислоты и полифункциональных сшивающих агентов, традиционно применяемые в биоадгезивных системах. Отобранные марки рПАК отличаются между собой степенью сшивки, вязкостью и способностью к агломерации. Противоположно заряженными компонентами катионного характера были выбраны: полисахарид с известными биоадгезивными свойствами – ХТЗ НВ [7] и EPO – сополимер диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМ) и нейтральных эфиров метакриловой кислоты (МАК), применяемый в качестве адгезивного, препятствующего кристаллизации ЛВ и, контролирующего его высвобождение, материала в трансдермальных системах доставки [8].

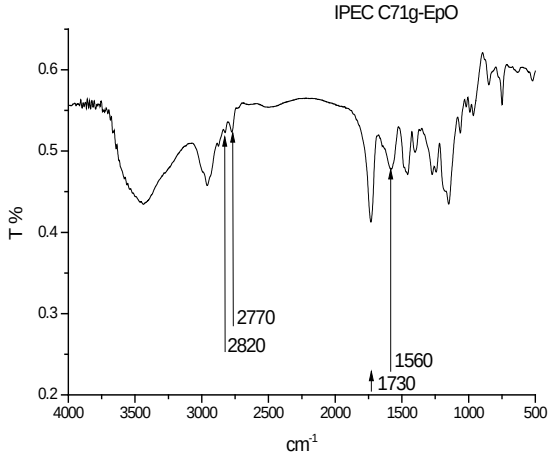
Образование ИПЭК на основе указанных сополимеров были доказано с использованием метода ИК – спектроскопии по появлению новой полосы при 1560 $см^{-1}$, которая обусловлена образованием ионных связей между ионизированными карбоксильными группами в изучаемых марках рПАК и протонированными диметиламино группами EPO (Рис. 1, а,б) или аминогруппами ХТЗ НВ (Рис. 1, в).

Появление этой характеристической полосы, отсутствующей у исходных сополимеров, доказывает образование между ними поликомплексов, стабилизированных кооперативной системой ионных связей.

(а)



(б)



(в)

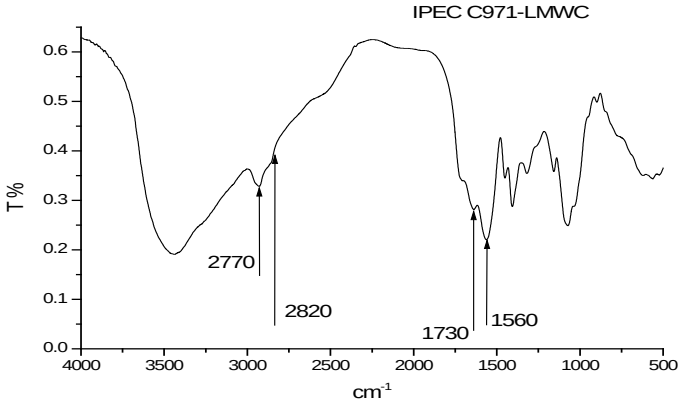


Рис. 1. ИК-спектры образцов ИПЭК, образованных марками рПАК 2020 NF/EPO (а), 71G/EPO (б) и 971/ХТЗ НВ.

Следующим этапом явилась оценка набухающей способности полученных ИПЭК в среде с определенным значением pH, имитирующей pH слюны, содер-

жащей 0,05М фосфатного буфера (pH=7,0) и 0,1 М натрия хлорида [2, 3]. Испытание проводилось в термостате при температуре 37 ±0,1 °С. Образцы полученных ИПЭК погружали в буферную среду, а затем на определенных интервалах времени, извлекали и, удаляя излишки влаги, взвешивали на аналитических весах с точностью 0,00001 г.

Степень набухания (Н, %) в образцах определяли по формуле:

H% = m2 - m1/ m1 * 100 %, где

m1- масса сухого образца;

m2 - масса набухшего образца.

Каждая точка на кривой является средней из трех определений.

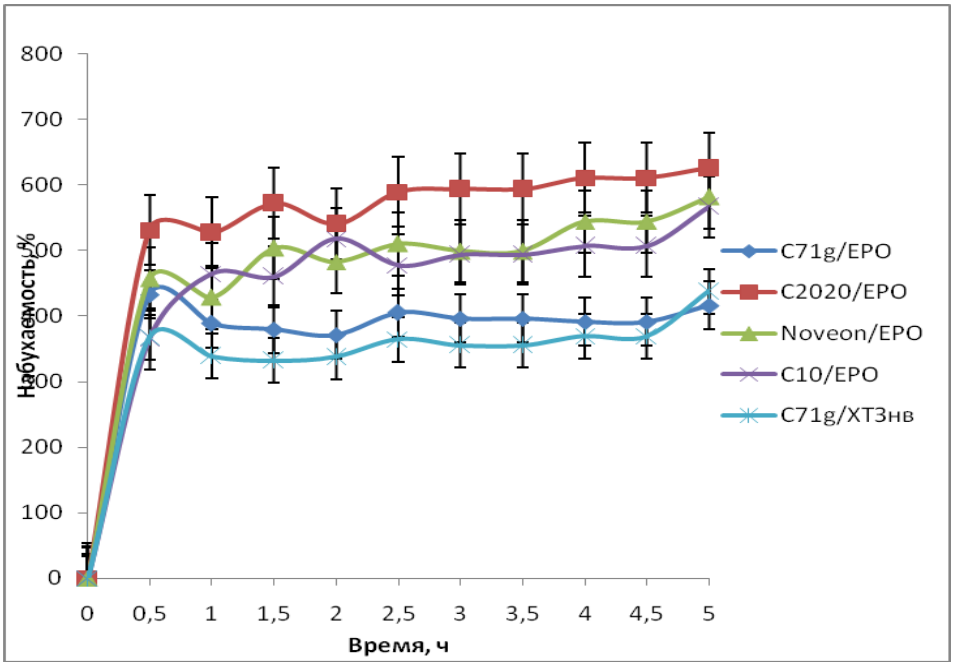


Рис. 2. Набухаемость образцов ИПЭК на основе различных марок рПАК и ЕРО/ХТЗ НВ.

Согласно кривым набухания видно, что набухающая способность образцов ИПЭК достаточно высока, водопоглощение и набухание начинается сразу после попадания образцов в буферную среду. В течение всего времени эксперимента поликомплексы набухают постепенно и равномерно, что подтверждает перспективность использования их в качестве потенциальных носителей для трансбуккальной доставки ЛВ. Известно, что при взаимодействии материала обладающего высокой набухающей способностью со слюной происходит проникновение влаги в пленку мукоадгезивного слоя щеки, что предопределяет процесс прикрепления ЛФ к поверхности слизистых оболочек [6].

Таким образом, проведенные предварительные испытания образцов доказывают получение новых соединений – ИПЭК, образованных широко применяемыми в фармацевтической технологии сополимерами исследуемых марок рПАК, ЕРО и ХТЗ НВ, обладающих необходимой набухающей способностью, и требующих, безусловно, дальнейшего изучения по определению таких важных свойств как: биоадгезия и кинетические особенности высвобождения ЛВ в имитирующих трансбуккальную доставку условиях.

Литература

1. Е.А. Харенко, Н.И. Ларионова, Н.Б. Демина, Химико-фармацевтический журнал, 43(4), 21-29 (2009).
2. Е.А. Харенко, Н.И. Ларионова, Н.Б. Демина, Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии, 11(1), 47-51 (2009).
3. Е.А. Харенко, Н.И. Ларионова, Н.Б. Демина, Химико-фармацевтический журнал, 42(7), 17-24 (2008).
4. A. Abruzzo, F. Bigucci, T. Cerchiara et al., Carbohydrate Polymers, 87, 581–588 (2012).
5. J. O. Morales and J.T. McConville, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 77, 187-199 (2011).
6. V.V. Khutoranskiy, Macromolecular Bioscience, 11(6), 748-764 (2011).
7. I.A. Sogias, A.C. Williams, V.V. Khutoranskiy, Biomacromolecules, 9(7), 1837-1842 (2008).
8. F. Cilurzo, P. Minghetti, A. Casiraghi, et al., European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 60(1), 61-66 (2005).

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ДОСТАВКЕ ЛЕКАРСТВ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ ВЫСВОБОЖДЕНИЕМ В КИШЕЧНИКЕ

А.Р. Салахова, Е.С. Фролова, Р.И. Мустафин,
ГБОУ ВПО «Казанский ГМУ Минздравсоцразвития России»

Фармацевтическая промышленность – одна из самых сложных отраслей химической индустрии, отличающаяся большим количеством отраслей, высоким уровнем НИОКР и огромными капитальными затратами. В условиях глобализации мировой экономики фармацевтическая индустрия претерпевает качественные изменения вследствие обширных геополитических процессов, побуждающих к унификации методик создания новых лекарственных средств (ЛС). На сегодняшний день значительные усилия фармацевтической отрасли направлены на улучшение биофармацевтических свойств имеющихся лекарственных средств [2]. Основной сегмент всех лекарственных препаратов (ЛП) представлен пероральными лекарственными формами (ЛФ). Преимуществом перорального использования ЛС является удобство применения, отсутствие необходимости участия квалифицированного персонала. Однако большинство лекарственных веществ (ЛВ) являются низкомолекулярными соединениями, вследствие чего фармакологический эффект однократного приема сохраняется в среднем лишь в течение 3-6 часов. Продление терапевтического эффекта достигается за счет увеличения кратности приема или дозы ЛП, что в свою очередь ведет к росту побочных реакций. Для достижения длительного терапевтического эффекта возможно применение модифицированных ЛФ. Одним из путей модифицирования является создание пролонгированных ЛФ на основе полиэлектролитных комплексов с участием природных полисахаридов и производных метакриловой кислоты [1-3,7]. Нашей исследовательской группой изучена возможность применения интерполиэлектролитных систем альгинат натрия/ Eudragit® E для доставки модельного ЛВ - диклофенака натрия (ДН) в толстый отдел кишечника [2,6].

Целью данной работы явилось характеристика диффузионно-транспортных свойств интерполиэлектролитных комплексов (ИПЭК), полученных на основе альгината натрия (полисахарид анионного характера) и Eudragit® E (поликатион) с возможностью их дальнейшего применения в качестве систем доставки в заданные отделы желудочно-кишечного тракта (ЖКТ).

Для оценки диффузионно-транспортных свойств синтезированных матриц проводили определение набухаемости матриц и высвобождение модельного лекарственного вещества в условиях, имитирующих продвижение по желудочно-кишечному тракту. Способность к набуханию полимеров является одной из важнейших характеристик, определяющих физико-химические и диффузионные свойства полимерных носителей, а также целесообразность их применения в качестве матриц для ЛВ [3,5]. Именно поэтому оценку способности полимерных матриц к набуханию проводили в сравнении с индивидуальными полимерами и физическими смесями того же состава.

На Рис. 1 представлены профили набухания матриц на основе индивидуальных сополимеров.

Из представленного рисунка видно, что матрицы на основе индивидуальные сополимеров не могут использоваться в пероральных системах доставки. Альгинат натрия, обладая достаточно высокой степенью набухания растворяется по истечении 4.5 часов, а Eudragit® E растворяется в пределах двух часов после пребывания в среде со значением pH 5.8.

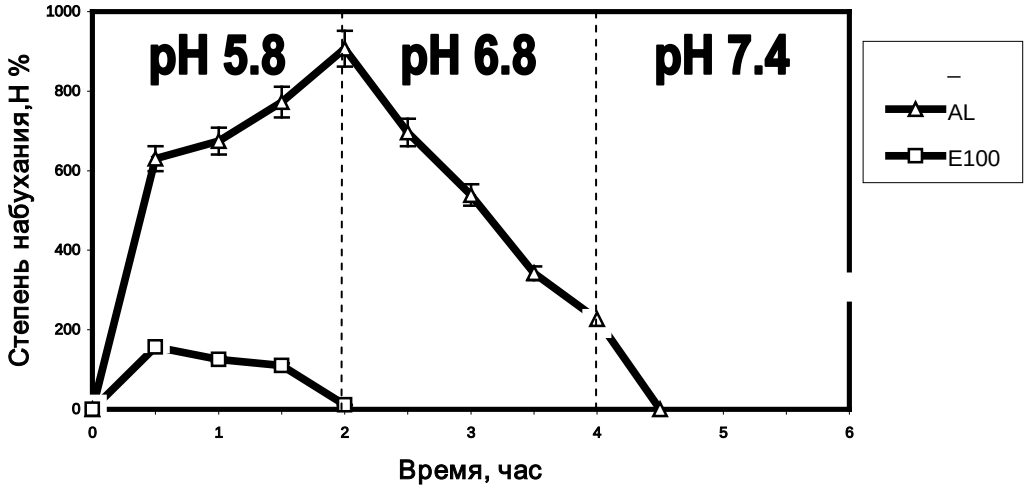
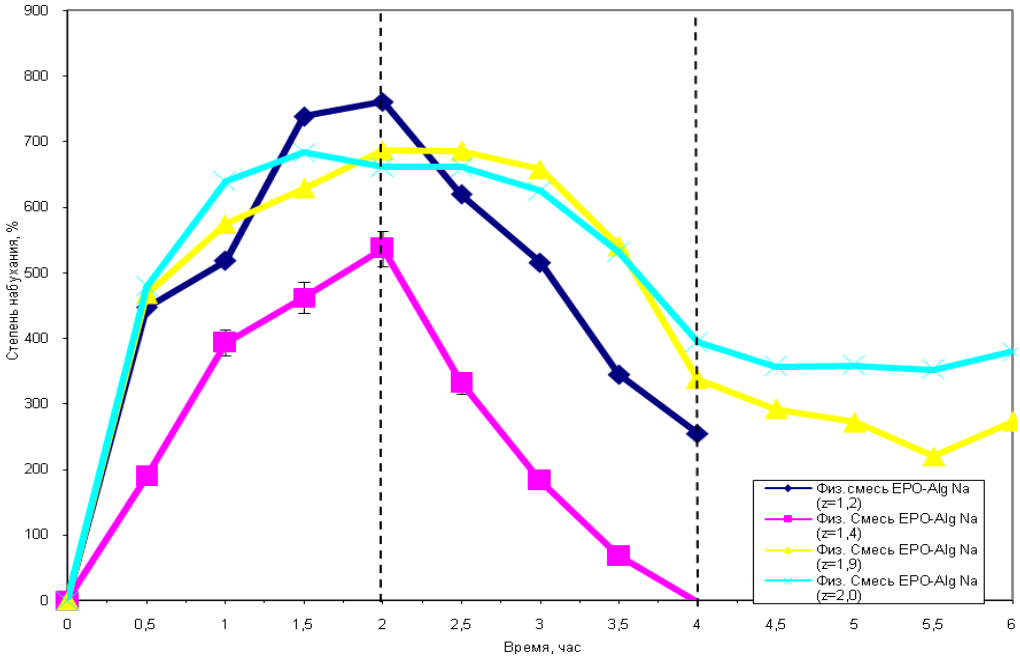


Рис. 1 Профили набухания Eudragit® E и альгината натрия

Физические смеси имеют отличающиеся параметры набухания (Рис. 2), а именно образец с Z=1.2 характеризуется резким увеличением степени набухания в течение 1.5 часов в среде фосфатного буфера (pH 5.8) с последующим снижением. При переносе матрицы в среду с pн 6.8 степень набухания уменьшается, с последующим разрушением матрицы по истечении четырех часов. Физическая смесь с Z=1.4 имеет нарастающий темп набухания в течение первых двух часов при значении pH 5.8, с последующим растворением. В случае двух других образцов наблюдаются более стабильные профили набухания независимо от pH среды.



Ри

с. 2 Профили набухания физических смесей

Характеристики набухания ИПЭК определенно отличаются от свойств сравниваемых индивидуальных полимеров и физических смесей за счет особенностей структуры комплекса.

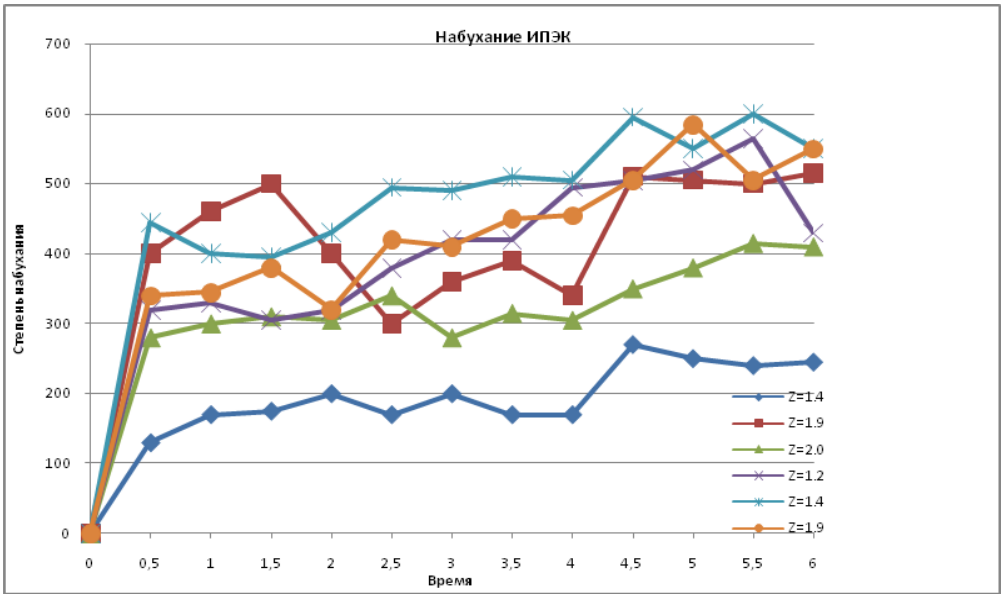


Рис. 3 Профили набухания ИПЭК (Z=1.2; 1.4; 1.9;2.0)

На Рис. 3 образец ИПЭК с Z=1.4 полученный при прямом порядке смешивания отличается небольшой степенью набухания. ИПЭК с Z=1.2 и Z=1.9, полученные при обратном порядке смешивания имеют сходные параметры набухания. ИПЭК состава Z=1.4 (обратный порядок смешения) и ИПЭК с Z=1.9 (прямой порядок смешивания) имеют одинаковую степень набухания после 6 часов пребывания в среде, имитирующей ЖКТ. ИПЭК состава Z=2.0 имеет среднюю степень набухания между вышеописанными группами.

Полученные результаты высвобождения ДН из таблеток, содержащих физические смеси альгината натрия и Eudragit® E и ИПЭК свидетельствуют о преимуществах последних. На Рис. 4 представлены графики высвобождения ДН из таблеток, состоящих из поликомплексов различных составов.

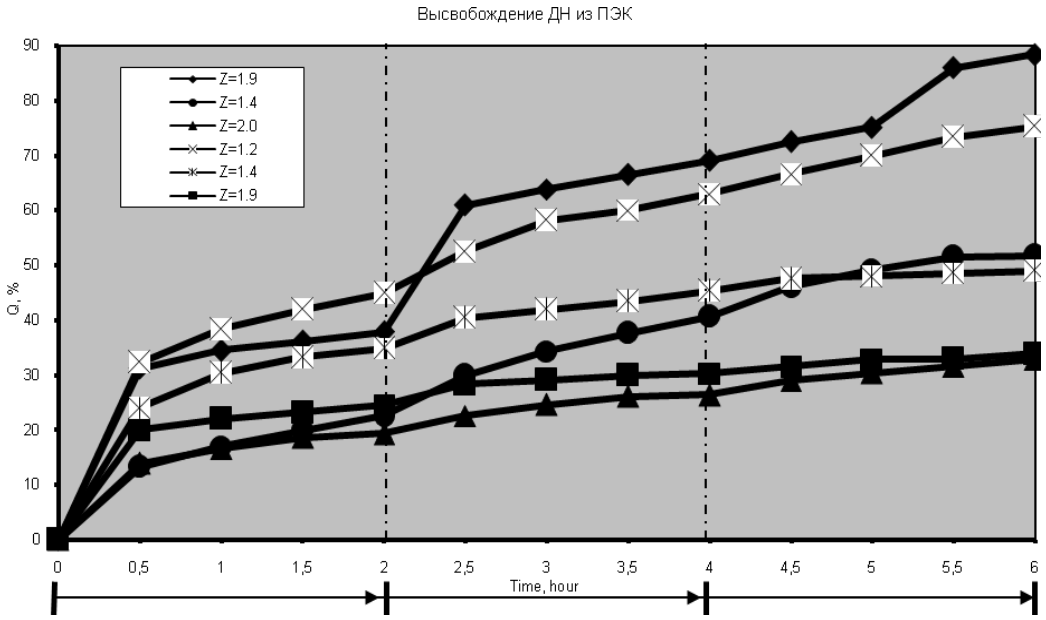


Рис.4 Профили высвобождения ДН из матриц ИПЭК в условиях, имитирующих кишечник.

Профили высвобождения ДН из ИПЭК Z=2.0 и ИПЭК Z=1.9 (обратный порядок) имеют сходные профили: происходит постепенное высвобождение лекарственной субстанции в течение 6 часов, с суммарным выходом около 30%. Из матриц на основе ИПЭК Z=1.4 ДН также высвобождается постепенно, но быстрее чем в вышеописанной паре комплексов, с суммарным выходом 50%. Высвобождение ДН из остальных ИПЭК происходит постепенным нарастающим темпом в сумме в процессе эксперимента высвобождается 70%-90%.

Таким образом, некоторые различия в составе синтезированных ИПЭК, не оказывают значительного влияния на изученные характеристики набухания и высвобождения синтезированных поликомплексов, что предполагает возможность их использования в качестве носителей ЛС при создании пероральных ЛФ с контролируемой доставкой в область кишечника.

Литература

1. А.Б. Зезин, В.Б. Рогачева, Полиэлектролитные комплексы. Успехи химии и физики полимеров, Химия, 3 – 30 (1973).
2. Р.И. Мустафин, И.М. Захаров, Химико-фармацевтический журнал, 38 (8), 456-458 (2004).
3. Kabanov, V.A., International Symposium on Macromolecular Chemistry – 8, 121–145 (1972).
4. Laurienzo, P., Malinconico, M, Mattia, G., Russo, R., La Rotonda, M.I.., Quaglia, F., Capitani, D., & Mannina, L., Journal of Biomedical Material Research, 78A (3), 523–531 (2006).
5. Moustafine, R.I., Kabanova, T.V., Kemenova, V.A., & Van den Mooter, G. Journal of Controlled Release, 103, 191–198 (2005a).
6. Moustafine, R.I., Kemenova, V.A., & Van den Mooter, G., International Journal of Pharmaceutics, 294, 113–120 (2005b).
7. Moustafine, R.I., Zaharov I.M., & Kemenova, V.A., European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 63 (1), 26–36 (2006).

РАЗРАБОТКА УНИКАЛЬНЫХ «ПЛАВАЮЩИХ» СИСТЕМ ВНУТРИЖЕЛУДОЧНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ

А.В. Буховец, Л.И. Хакимова, Р.И. Мустафин, И.И. Семина,
ГБОУ ВПО «Казанский ГМУ Минздравсоцразвития России»

Использование пероральных лекарственных форм (ЛФ) на сегодняшний день остается в большинстве случаев предпочтительным путем медикаментозного пути лечения. Но многие лекарственные вещества (ЛВ) эффективно всасываются только в верхней части желудочно-кишечного тракта (ЖКТ), а именно в желудке и проксимальной области тонкого кишечника. Поскольку время пребывания препарата в области оптимальной абсорбции в значительной степени определяет его биологическую доступность, продление времени пребывания в верхней части ЖКТ является одной из важнейших задач современной фармацевтической технологии [1, 2].

Целью настоящей работы явилась разработка системы доставки на основе синтезированных нами ранее интерполиэлектролитных комплексов (ИПЭК) с участием химически комплементарных (мет)акриловых сополимеров марки Eudragit®, обеспечивающей контролируемое внутрижелудочное высвобождение ЛВ в течение относительно продолжительного временного периода (гастроретентивный эффект).

В качестве объектов нами был выбран ряд синтезированных нами поли(мет)акрилатных комплексов, различающихся по составу и условиям получения: ИПЭК Eudragit® EPO/L100 и Eudragit® EPO/S100, полученные при различных значениях pH и при различных соотношениях компонентов в реакционной смеси. В качестве объектов сравнения служили индивидуальные сополимеры и их физические смеси, полученные в тех же соотношениях, что и в составе ИПЭК.

Основным требованием, предъявляемым к гастроретентивным ЛФ, является способность системы сохранять свои композиционные свойства, структуру и геометрическую форму в среде желудочного сока в течение длительного времени. Поэтому оценку возможности использования ИПЭК в качестве гастроретентивных систем проводили по известной методике [3], используя в качестве среды, моделирующей желудок, 0,1 М кислоту хлористоводородную. Образцы полимерных матриц, после пребывания в течение 1, 3, 6 и 24 часов, исследовали методами ИК-спетроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии с моделируемой температурой (ДСК-МТ).

Как показали результаты, матрицы на основе индивидуальных сополимеров и их физических смесей не выдержали испытания: композиции, на основе Eudragit® EPO и содержащие его избыток физические смеси – растворились, а матрицы, полученные с участием Eudragit® L100 – распались. Две композиции поликомплексных матриц Eudragit EPO/L100 (ИПЭК – 3 и ИПЭК – 1) продержались только 5 часов эксперимента (Рис.1.), в то время как матрицы на основе ИПЭК – 2 сохранили свою геометрическую форму в течение 24 ч. При этом, в последнем случае, наблюдается увеличение набухающей способности с течением времени и появление двуслойной структуры с дифференцированием таблетки на ядро и прозрачный плотный гидрогелевой слой, расположенный по периметру матрицы.

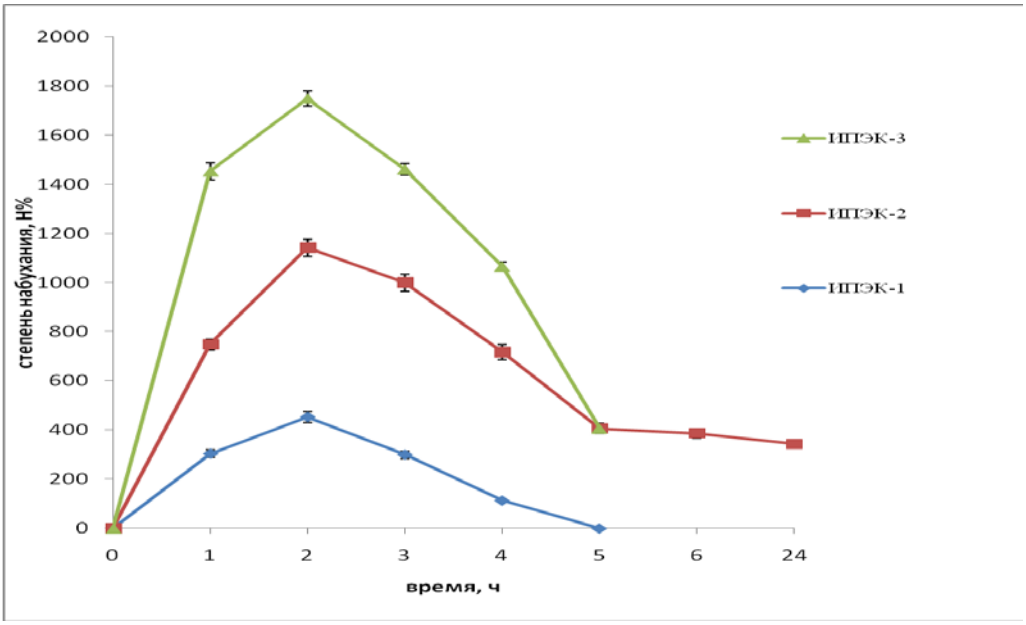
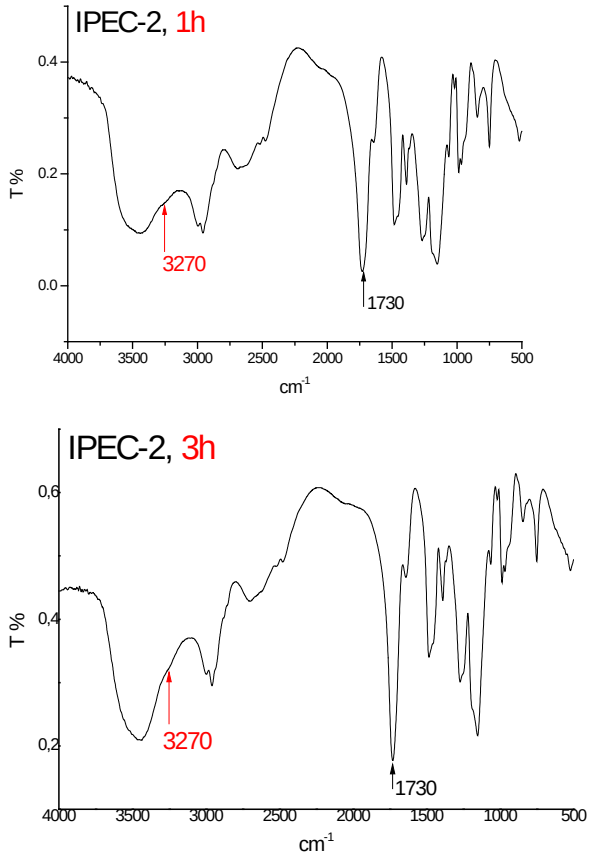


Рис.1. Профили набухания ИПЭК Eudragit EPO/L100 в среде, имитирующей желудок.

Согласно результатам ИК-спектроскопии (Рис.2.) в процессе пребывания матриц в среде, имитирующей желудок, происходит разрушение межмакромолекулярных ионных связей, стабилизирующих ИПЭК. Об этом свидетельствует отсутствие на ИК-спектрах образцов характеристической полосы при 1560-1570 см$^{-1}$, ответственной, согласно данным литературы и нашим предыдущим исследованиям, за качественное подтверждение наличия кооперативной системы ионных связей [4, 5].



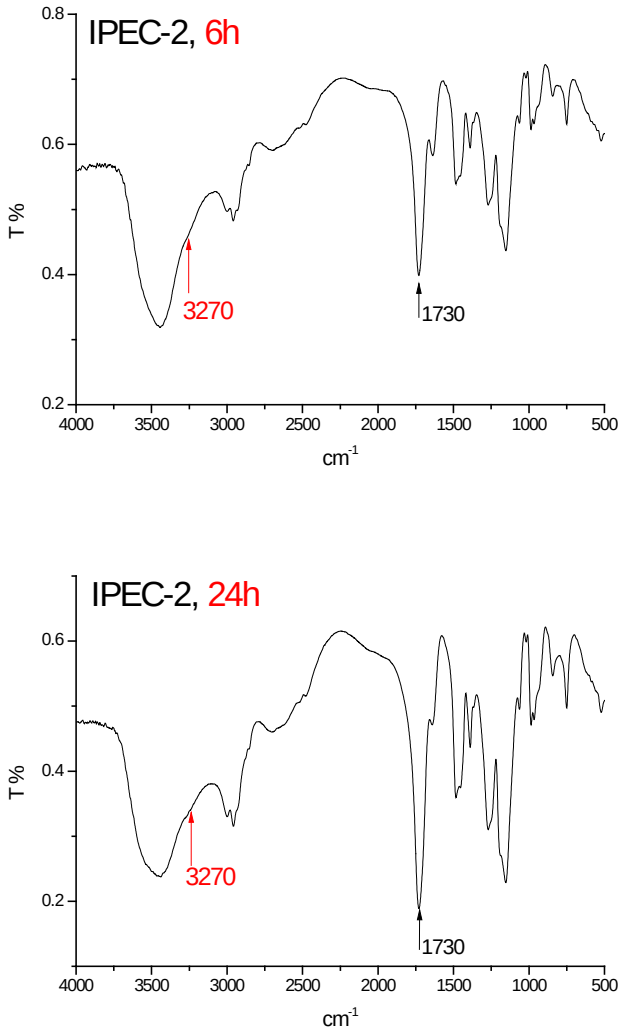


Рис.2. ИК-спектры ИПЭК-2 Eudragit® EPO/L100 в среде, имитирующей желудок.

Но, как показывают данные ДСК-МТ, поликомплексная матрица представляет собой однородное индивидуальное соединение, о чем говорит наличие только одной температуры стеклования. Интересным является и тот факт, что с увеличением времени пребывания системы в кислой среде, происходит повышение температуры стеклования образца, что, по-видимому, указывает на вымывание низкостеклующегося компонента (Eudragit® EPO).

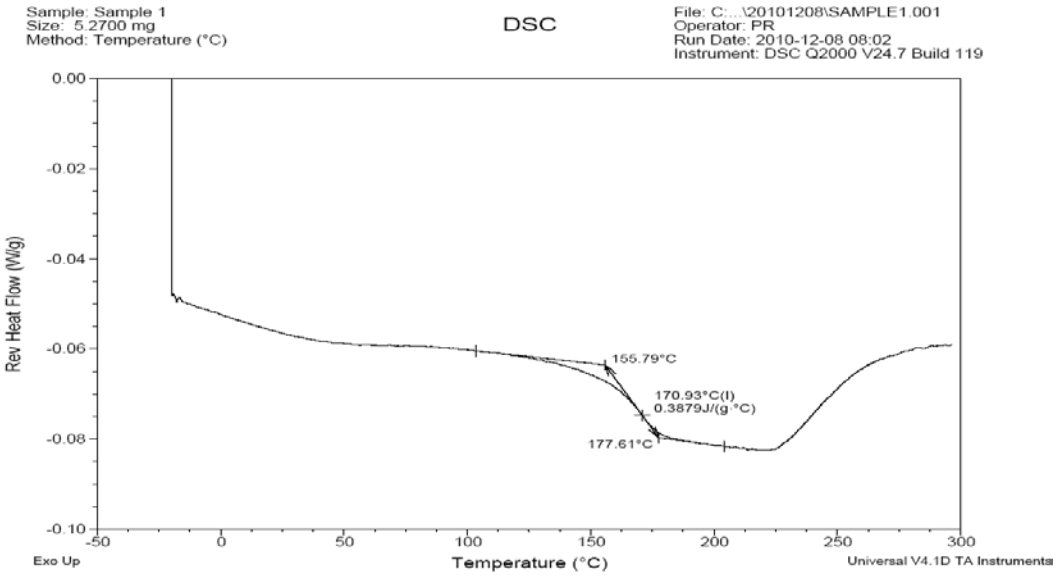


Рис. 3. ДСК-термограмма ИПЭК Eudragit®EPO/L100 в среде, имитирующей желудок.

Таким образом, в результате проведенных исследований, произведён научно-обоснованный подбор двух композиций на основе ИПЭК Eudragit® EPO и Eudragit® S100/L100 для использования их в качестве потенциальных носителей при создании гастроретентивных лекарственных форм с контролируемым высвобождением.

Литература

1. Murphy C.S., Gastroretentive Drug Delivery Systems: Current Developments in Novel System Design and Evaluation / C.S. Murphy, V. Pillay, Y.E. Choonara, L.C. du Toit // Current Drug Delivery. – 2009. - №6. – P. 451-460.

2. Хойхман Д. Гастроретентивные лекарственные формы с контролируемым высвобождением / Д. Хойхман, Л.И. Громова, Й. Сэла // Хим.-фарм.журнал. – 2004. - №11. – С. 35-38.

3. Мустафин Р.И. Потенциальные носители для контролируемой доставки лекарственных веществ на основе интерполиэлектролитных комплексов с участием Eudragit® типов EPO/L100-55. Часть 2: сравнительная оценка диффузионно-транспортных свойств /Р.И. Мустафин, В.Л. Бобылева, В.А. Кеменова // Хим.-фарм.журнал. – 2010. - №6. – С. 23-27.

4. Мустафин Р.И. Получение и исследование интерполиэлектролитного комплекса, образованного эудрагитами марок E100 и L100 /Р.И.Мустафин, Т.В. Кабанова // Хим.-фарм.журнал. – 2004. - Т.38. - №11. - С.39-41.

5. Moustafine R.I. Characteristics of interpolyelectrolyte complexes of Eudragit E100 with Eudragit L100 / R.I. Moustafine, T.V. Kabanova, V.A. Kemenova, G. Van den Mooter // J. Conrol. Rel. – 2005. - Vol.103. - P.191-198.

ИЗУЧЕНИЕ (МЕТ)АКРИЛАТНЫХ ПОЛИКОМПЛЕКСОВ В КАЧЕСТВЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ МИКРОРАЗМЕРНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ

А.Ю. Ситенков, Р.И. Мустафин, И.И. Семина,
ГБОУ ВПО «Казанский ГМУ Минздравсоцразвития России»

Применение препаратов пролонгированного действия позволяет получить длительный терапевтический эффект при снижении кратности приема, избежать колебаний концентрации лекарственных веществ (ЛВ) в крови, снизить их токсичность и вероятность возникновения побочных эффектов. Кроме того, применение пролонгированных препаратов дает возможность уменьшить суточную дозу ЛВ, что делает лечение больного более экономичным.

Особое место среди ретардированных лекарственных форм (ЛФ) занимают микрокапсулируемые системы доставки лекарств, вызывающие значительный интерес ученых по всему миру. В качестве материалов для оболочек, хорошо прилипающих к инкапсулируемому веществу, обеспечивающих герметичность, эластичность, определенную проницаемость, прочность и стабильность при хранении, используют различные натуральные и синтетические (со)полимеры. Особый интерес представляют pH-чувствительные оболочки, которые могут быть использованы в технологии получения микрокапсул обеспечивающих доставку ЛВ в заданные отделы желудочно-кишечного тракта (ЖКТ) [1]. В качестве материала подобной оболочки могут быть использованы и интерполимерные комплексы (ИПК), интенсивно исследуемые, в последнее время, в качестве потенциальных носителей в технологии пероральных ЛФ с контролируемым высвобождением в области различных отделов кишечника [2]. При этом в качестве одного из участников интерполимерной реакции часто используют сополимеры акриловой и метакриловой кислот. Особое место среди них занимают сополимеры, выпускаемые фирмой “Evonik Pharm GmbH” под общим названием Eudragit®. В перечне выпускаемых фирмой марок учтены практически все необходимые варианты, предусматривающие всасывание ЛВ в желудке (тип E), в различных отделах кишечника (типы L, S и FS), а также в технологии пролонгированных ЛФ (типы RL, RS, NM и NE). Помимо применения отдельных типов Eudragit® можно также использовать их комбинации в тех случаях, когда требуется доставка ЛВ в строго определенный отдел ЖКТ. Тем не менее, достаточно интенсивно ведутся исследования по расширению возможностей использования выпускаемых типов Eudragit®, применительно к конструированию различающихся по механизму контролирования скорости высвобождения ЛВ, макромолекулярных систем доставки. Учитывая то, что все отмеченные выше марки сополимеров являются полиэлектролитами (ПЭ), одним из возможных путей модификации их структуры является включение их в ИПК с помощью целенаправленного и научно-обоснованного подбора противоположно заряженных сополимеров [3].

Ранее, нашей научной группой были исследованы оптимальные условия образования ИПК на основе противоположно заряженных пар ПЭ Eudragit®, интерполимерным сочетанием поликатиона (EPO) с полианионами (L100-55, L100 и S100), с изучением структурных и композиционных особенностей полученных поликомплексов методами ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и элементным анализом [3, 4].

Оценка перспективности изучаемых ИПК в качестве носителей ЛВ проводилась по изучению диффузионно-транспортных свойств, исследованием параметров высвобождения модельного ЛВ диклофенака натрия из поликомплексных матриц (рис.1).

Эксперимент проводили в течение 12 часов в средах, имитирующих продвижение по ЖКТ методом «вращающейся корзинки» на приборе “Erweka DT 626” (Германия).

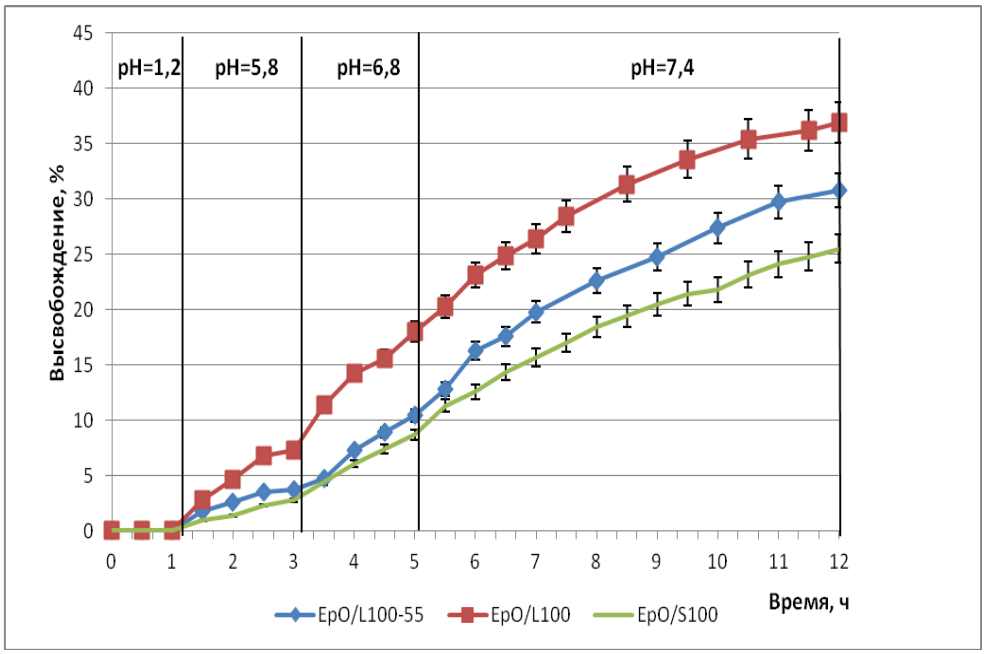


Рис.1 Высвобождения модельного лекарственного вещества диклофенака натрия из (мет)акрилатных поликомплексных матричных систем с различным типом полианиона

Учитывая характерный профиль замедленного высвобождения модельного ЛВ (порядка 40% за 12 часов) из поликомплексных матриц, близкий к кинетике нулевого порядка, позволяет сделать вывод о перспективности использования изучаемых ИПК в системах пероральной доставки лекарств в виде таблетируемых матричных систем. В этой связи, весьма интересной является возможность изучения физико-химических, фармацевтических и фармакологических свойств микроразмерных частиц на основе поли(мета)крилатных комплексов с позиции использования их в качестве новых носителей ЛВ с контролируемой доставкой, что и является целью наших дальнейших исследований.

Литература

1. Mundargi R.C. pH-Sensitive oral insulin delivery systems using Eudragit microspheres / R.C. Mundargi, V.Rangaswamy, T.M. Aminabhavi // Drug Development and Industrial Pharmacy. – 2011. – Vol. 37, №8. – P.977–985.
2. Кеменова В.А. Применение интерполимерных комплексов в фармации (обзор) / В.А. Кеменова, Р.И. Мустафин, К.В. Алексеев, А.М. Скородинская, А.Б. Зезин, А.И. Тенцова, В.А. Кабанов // Фармация. – 1991. – Т. XL, №1. – С.67–72.
3. Мустафин Р.И. Интерполимерные сочетания химически комплементарных типов сополимеров Eudragit® как новое направление в создании пероральных систем доставки и лекарственных форм с модифицированным высвобождением (обзор) / Р.И. Мустафин // Химико-фармацевтический журнал. – 2011. – Т. 45, №5. – С.28–39.
4. Мустафин Р.И. Синтез и характеристика нового носителя на основе интерполиэлектролитного комплекса Eudragit® EPO/S100 для контролируемой доставки в область толстого кишечника / Р.И. Мустафин, А.В. Буховец, А.Ю. Ситенков, В.Р. Гарипова, В.А. Кеменова, П. Ромбаут, Г. Ван ден Моотер // Химико-фармацевтический журнал. – 2011. – Т. 45, №9. – С.45–51.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-МОРФОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ДЕНТАЛЬНЫХ ИМПЛАНТАТОВ ИЗ НАНОСТРУКТУРНОГО СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА ВТ1-0 СЕРИЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА

М.З. Миргазизов, Р.Г. Хафизов, Р.М. Миргазизов, Ю.Р. Колобов, М.Б. Иванов, Ф.А. Хафизова, Р.А. Арипов, А.М. Миргазизов, Б.С. Бернацкий, А.С. Миргазизов,

Научно-образовательный и инновационный центр «Наноструктурные материалы и нанотехнологии»;
Белгородский государственный университет,
ГБОУ ВПО «Казанский ГМУ Минздравсоцразвития России»,
Фонд развития высоких стоматологических технологий «Биосовместимые материалы и имплантаты»,
Стоматологический центр «Имплантстом» г. Казань

Аннотация. В статье представлены результаты комплекных исследований, проведенных в ряде научных учреждений по разработке новых имплантационных материалов и имплантатов на основе нанотехнологий.

Annotation. This article contains selected results of conprehensive studies carried out jointly in different institusions with the purpose of the nanotechnology-based development of novel implantation materials and dental implants.

Ключевые слова: нанотехнологии, имплантационные материалы, дентальные имплантаты.

Несмотря на большие успехи дентальной имплантологии, основанные на применении титана и его сплавов и различных биосовместимых покрытий, необходимость в улучшении свойств применяемых материалов и конструкций имплантатов в настоящее время остается актуальной и перспективной задачей. Применение инновационных нанотехнологии сегодня дают большую свободу в разработке новых материалов и имплантатов.

В России в рамках государственных и отдельных учрежденческих научных программ ведутся разработки по созданию новых имплантационных материалов на основе нанотехнологии. (Белгород, Уфа, Москва, Казань, Томск). Данная работа проводилась в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., госконтракт №14.740.11.0022; госконтракт №16.740.11.0025; а также проекта №2.1.2/1061 аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» с использованием аналитического оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» БелГУ.

В Научно-образовательном и инновационном центре «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» Белгородского государственного университета удалось реализовать малозатратное и высокопроизводительное малотоннажное производство сплава ВТ1-0 в СМК и НС состояниях с применением традиционных методов обработки металлов давлением путем сочетания винтовой, радиально-сдвиговой, и продольной прокаток. Это позволило получить однородную, глобулярную субмикрокристаллическую структуру со средним размером зерна ~ 150 нм в прутках малого диаметра (6-8 мм) из нелегированного титана (сплав ВТ1-0) с высоким уровнем механических свойств. Предел прочности при растяжении тех-

нически чистого титана ВТ1-0 в НС состоянии, соответствует титановому сплаву ВТ6. Наиболее интересные результаты были получены при испытании на кручение готовых имплантатов – винтов для остеосинтеза. Согласно результатам испытаний, винты из НС сплава ВТ1-0 по прочности не уступают соответствующим из высокопрочного титанового сплава ВТ16. При этом винты из НС титана, демонстрируют чрезвычайно высокую пластичность (максимальный угол до разрушения при кручении), в 3 раза превышая соответствующую для сплава ВТ16. Проведенные испытания на мало- и многоцикловую усталость показали, что субмикрокристаллический и наноструктурный сплав ВТ1-0 имеет сопротивление усталости на уровне легированного сплава ВТ6. Полученные результаты позволяют рассматривать данный материал в качестве замены сплавов ВТ6 и ВТ16, а также для импортозамещения сплава Grade-4, применяющегося в стоматологии.

В данной статье речь идет о результатах работы по созданию прочности при миниатюризации имплантатов (для средних, больших размеров титановых имплантатов проблема прочности не столь актуальна!). Она важна для мини-имплантатов. Например, из существующих сортов титана невозможно изготовить прочные разборные мини-имплантационные системы. А показания к применению их имеются.

Это в первую очередь социально-ориентированные мини – имплантаты для престарелых пациентов, устанавливаемые при резко выраженной атрофии челюстей, когда противопоказаны реконструктивные костно-пластические операции, направленные для создания объема кости под стандартные имплантаты.

Мини-имплантаты в последнее время находят применение и в ортодонтии. Возможно в перспективе развитие и детской имплантологии при врожденном отсутствии зубов.

Имплантаты из субмикрокристаллического ВТ1-0 были использованы для испытания в эксперименте на собаках. Условия испытаний максимально были приближены к клиническим: на нижней челюсти собаки сформирован беззубый участок для установки имплантатов, аналогичный по многим параметрам беззубых участков нижней челюсти человека. Через 3-4 мес. в этой зоне с помощью специально созданных инструментов создавали костное ложе и устанавливали имплантаты (рис.1).

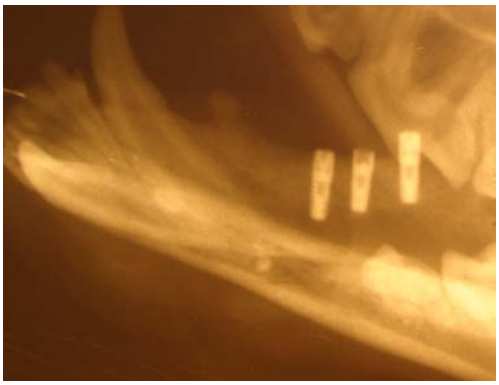


Рис.1.В костное ложе установлены имплантаты. Рентгенологический контроль.

Взаимосвязь костной ткани с имплантатами изучали в сроки 1, 3 и 6 месяцев с использованием радиовизиографической денситометрии, растровой электронной микроскопии и элементного анализа блоков кости с имплантатами ,а также гистоморфологических методов исследования.

Анализ полученных данных показывает, что через месяц после установки имплантата отсутствует плотный контакт кости с имплантатом. Особенно это характерно для апикальной трети имплантата и пришеечной его части. В зоне кон-

такта винтовых нарезок почти наполовину высоты имплантата отмечается слабоминерализованная ткань. Через 6 месяцев наступает полная остеоинтеграция имплантатов (Рис.2).

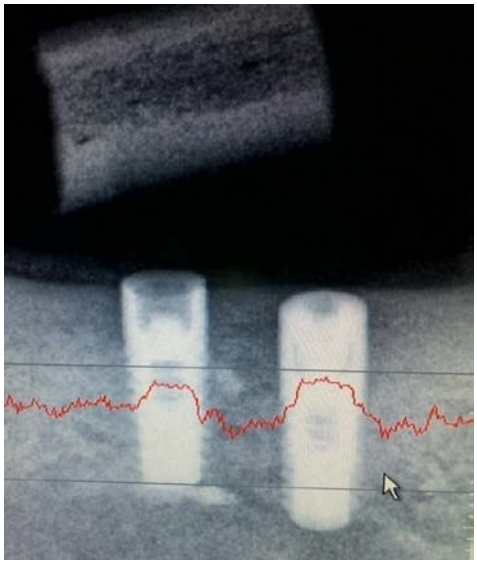


Рис.2 Выраженная остеоинтеграция имплантатов (6 месяцев)

Денсиметрические исследования подтверждаются результатами изучения препаратов растровой электронной микроскопией (рис. 3) и элементным анализом (рис. 4). Полноценная костная ткань образовалась как непосредственно на поверхности имплантата, так и в отдаленных участках. Содержание кальция и фосфора свидетельствуют о нормальном протекании минерального обмена в кости, окружающей имплантат, изготовленный из титана ВТ1-0 с субмикрокристаллической структурой.

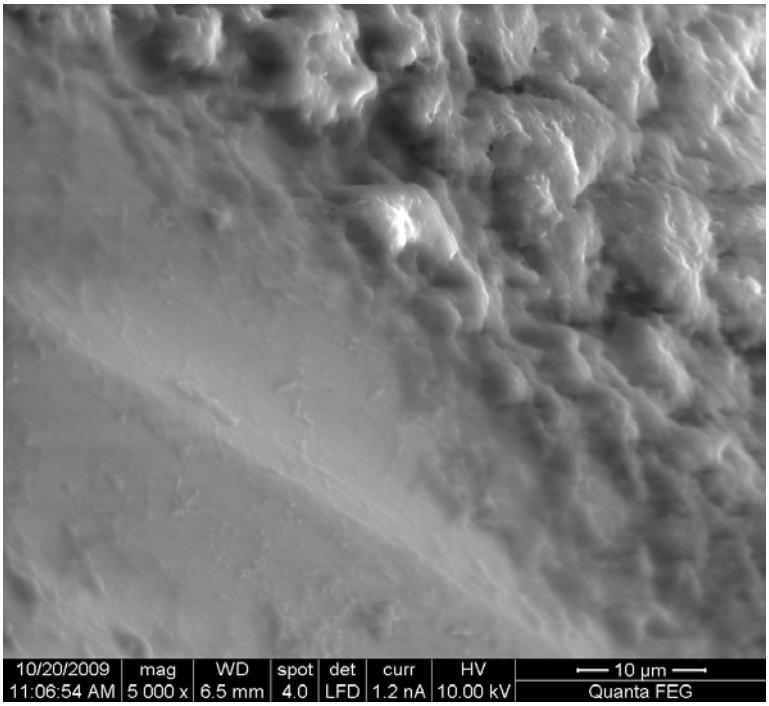


Рис.3. Растровая электронная микроскопия блока кости с интегрированным имплантатом (6мес.) Костная ткань плотно сращена с поверхностью имплантата.

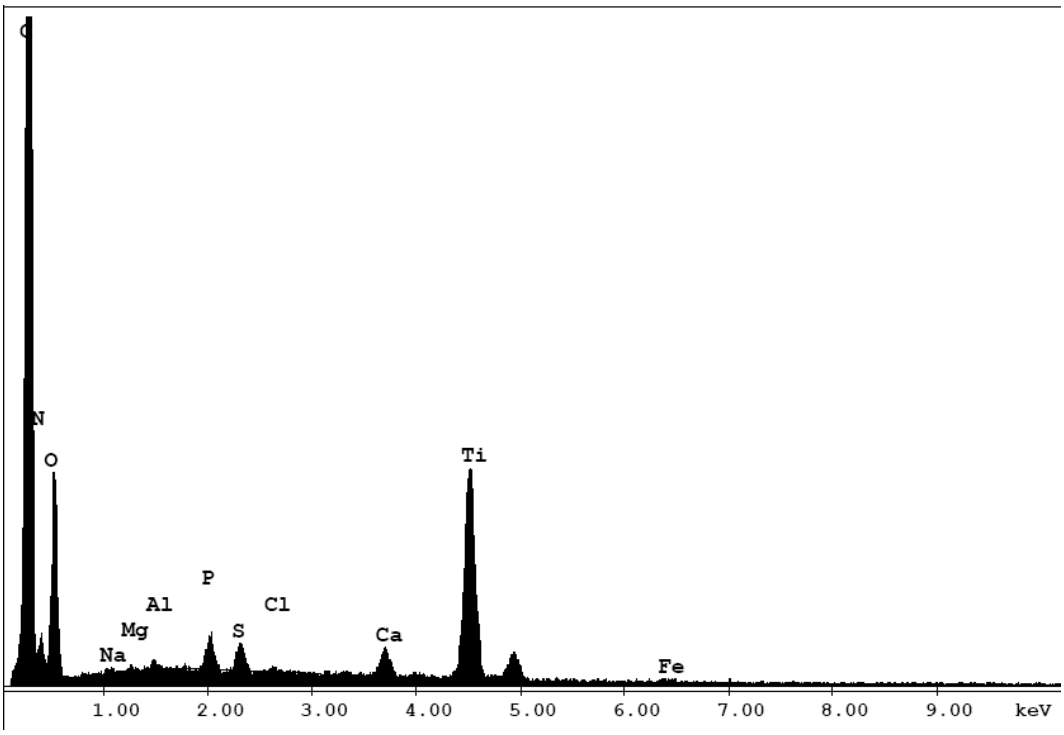


Рис. 4. Элементный состав костной ткани, контактирующий с имплантатом из субмикрокристаллического титана ВТ1-0 (6 мес.)

Изучение морфологии костной ткани до сих пор является одной из сложнейших задач гистологии и патоморфологии. Поскольку кость, наряду с дентином и эмалью, является механически прочной субстанцией, то приготовление гистологических препаратов требует обязательной предварительной декальцинации. Однако этот способ не может быть использован для изучения процессов остеоинтеграции вокруг имплантатов в костном блоке без предварительного удаления имплантата. Методом выбора в таких случаях является механическое отделение имплантата от кости, что не позволяет дать полный анализ биологических процессов, происходящих вокруг титанового имплантата после установки имплантата в костное ложе. Для решения это вопроса мы использовали авторскую методику удаления титанового имплантата из костного блока по Миргазизову.

Рис 5. Выпиливание костного блока с приживленными имплантатами.

Рис. 6. Костный блок с интегрированными непосредственными имплантатами.

Для этого костный блок, содержащий непосредственный титановый имплантат, промывали в проточной воде и помещали в специальный раствор для глубокого травления титана:

40% раствор плавиковой кислоты – 220 г.;

металлический цинк – 100 г.;

этиленгликоль – 800 г.

В результате такого химического активирования через 30 дней происходило растворение имплантата (вытравливание) с сохранением окружающей ткани (рис. 7,8).

Рис.7. Продольный срез костного блока после глубокого травления без имплантата с сохраненными окружающими тканями.

Рис.8. Отчетливо виден след резьбы на стенках костного блока после вытравливания имплантата.

Затем костный блок промывали в проточной воде и изготавливали по стандартной методике парафиновые срезы и окрашивали гематоксилином –эозином, а также по Ван Гизону.

В результате проведенных экспериментально-морфологических исследований было установлено, что через один месяц после операции в верхнем участке имплантата сохранялась грануляционная ткань с пролиферацией микрососудов и миграцией фибробластов. Разрастание коллагеновых волокон и формирование фиброзной ткани было незначительным. Более того, в отдельных случаях имели место отек, полнокровие сосудов и лимфогистиоцитарная инфильтрация с примесью нейтрофилов (рис. 9).

В средней части на данном сроке грануляционная ткань практически полностью была замещена фиброзной с выраженной пролиферацией коллагеновых волокон (рис. 10). В некоторых наблюдениях имелись начальные признаки остеогенеза.

В нижней части имплантата в большинстве случаев фиброзная ткань начинала перестраиваться в грубоволокнистую кость, которая формировалась из вновь образованных костных балок (рис. 11).

При этом на отдельных участках этой зоны в ткани, граничащей с имплантатом можно было наблюдать, хотя и нечетко выраженную, неровную внутреннюю линию с зубцами, соответствующую винтообразной нарезке.

Через 3 месяца после операции в верхней зоне практически повсеместно имела место трансформация соединительной ткани с наличием костных балок различной степени зрелости (рис.12). Отека, полнокровия и воспалительной клеточной инфильтрации не наблюдалось.

В срединном участке во всех наблюдениях была сформирована губчатая кость с балочным строением, которая полностью замещала фиброзную ткань (рис. 13).

В нижней части вокруг имплантата наряду со зрелой губчатой костью имелась пластинчатая костная ткань с врастанием в гаверсовы каналы кровеносных сосудов (рис.14).

На данном сроке эксперимента в среднем и особенно нижнем участках имелась четкая зубчатая линия от нарезки имплантата

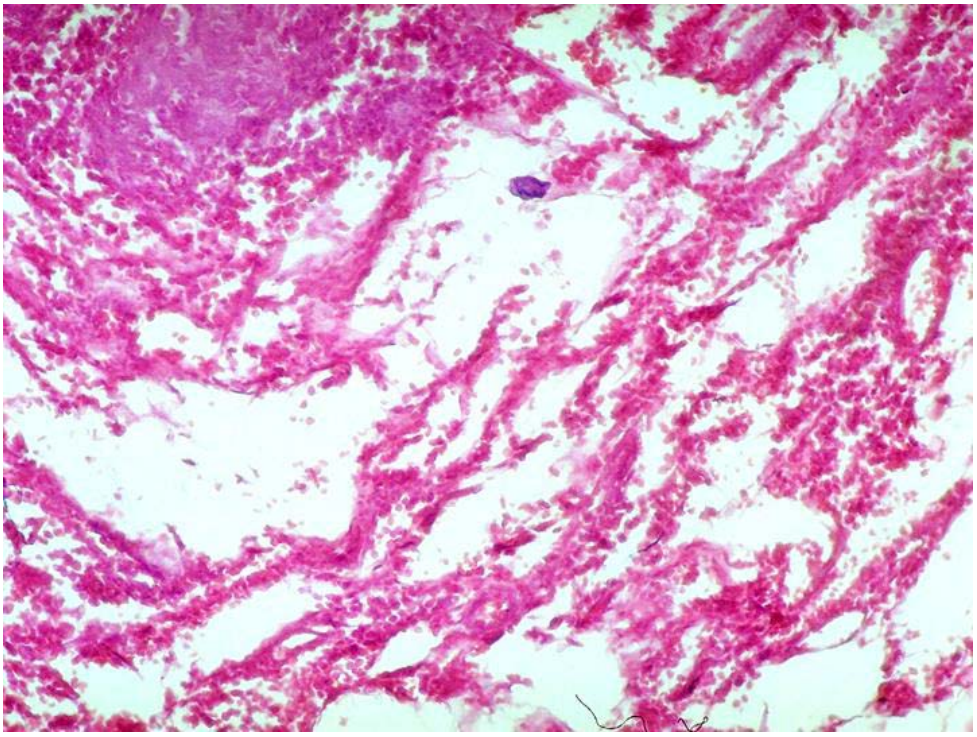


Рис. 9.Грануляционная ткань и лимфогистиоцитарная инфильтрация. Верхний сегмент имплантата через 1 мес. эксперимента. Окраска гематоксилином и эозином. х 400.

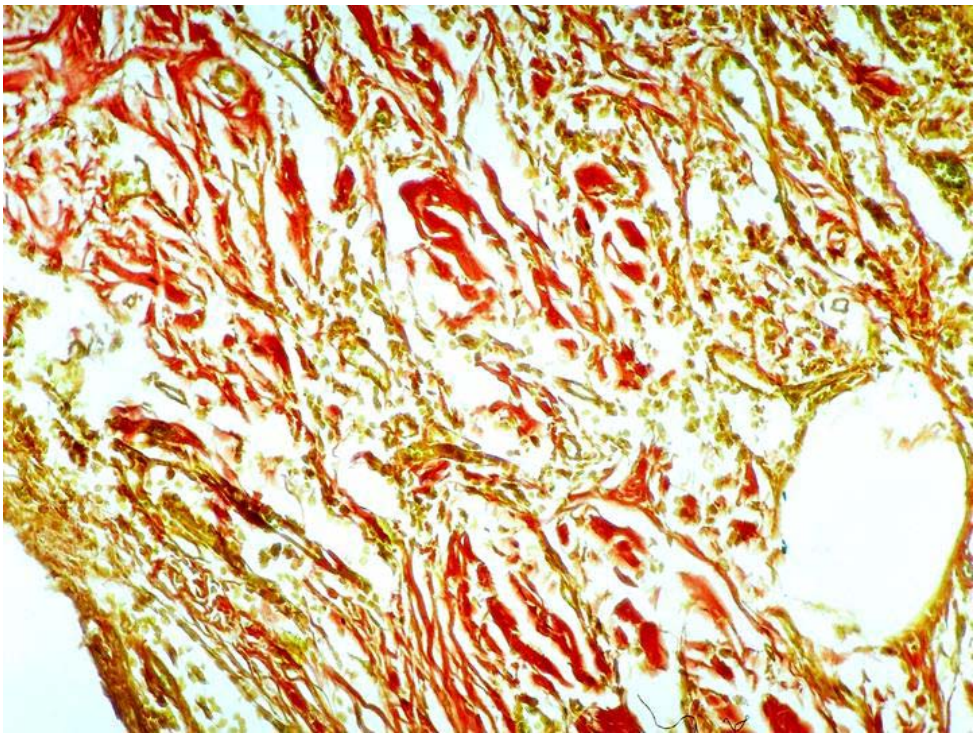


Рис.10. Грануляционная ткань и лимфогистиоцитарная инфильтрация. Средний сегмент имплантата через 1 мес. эксперимента. Окраска гематоксилином и эозином. х 400.

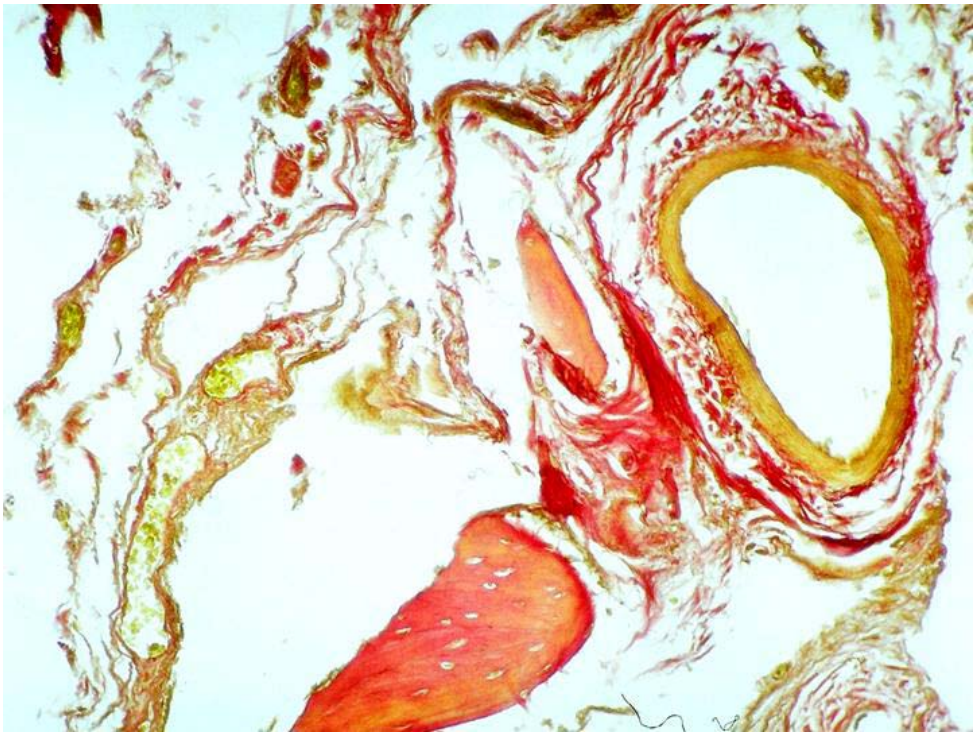


Рис.11. Соединительная ткань и отдельные костные балки. Нижний сегмент имплантата через 1 мес. эксперимента. Окраска по Ван Гизону. х 400.

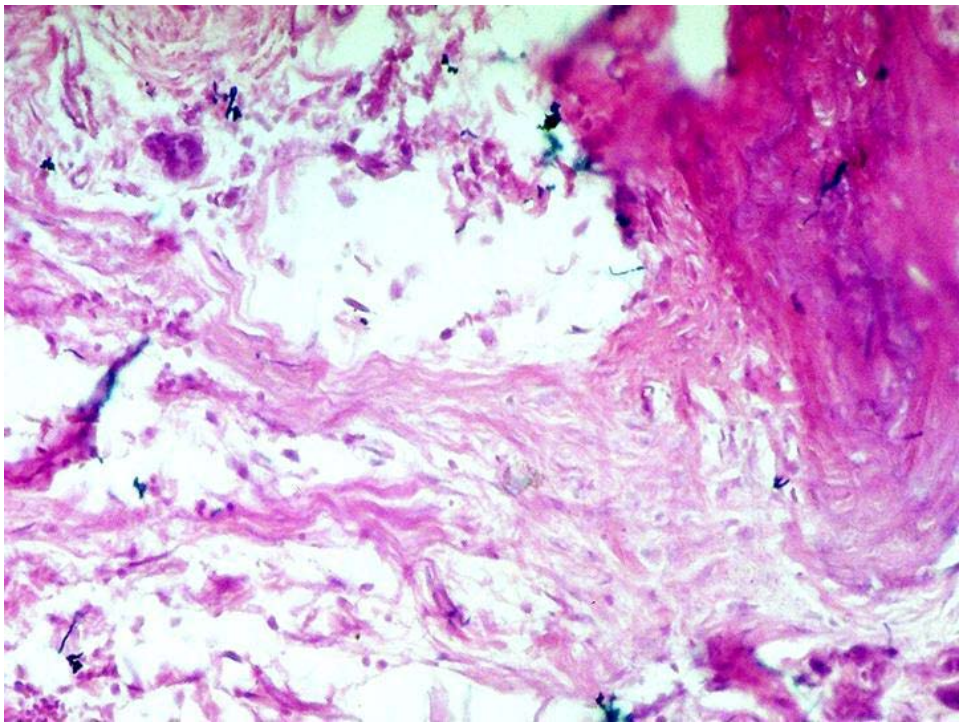


Рис. 12. Трансформация фиброзной ткани в костную. Верхний сегмент имплантата через 3 мес. эксперимента. Окраска гематоксилином и эозином. х 400.

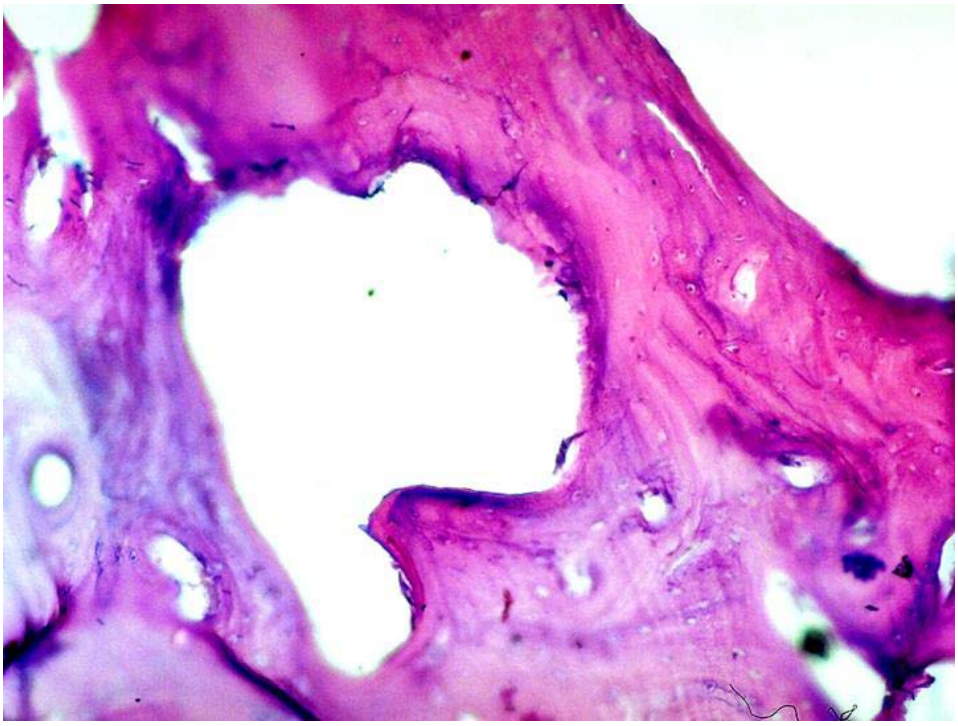


Рис. 13. Губчатая кость с балочным строением. Средний сегмент имплантата через 3 мес. эксперимента. Окраска гематоксилином и эозином. х 400.

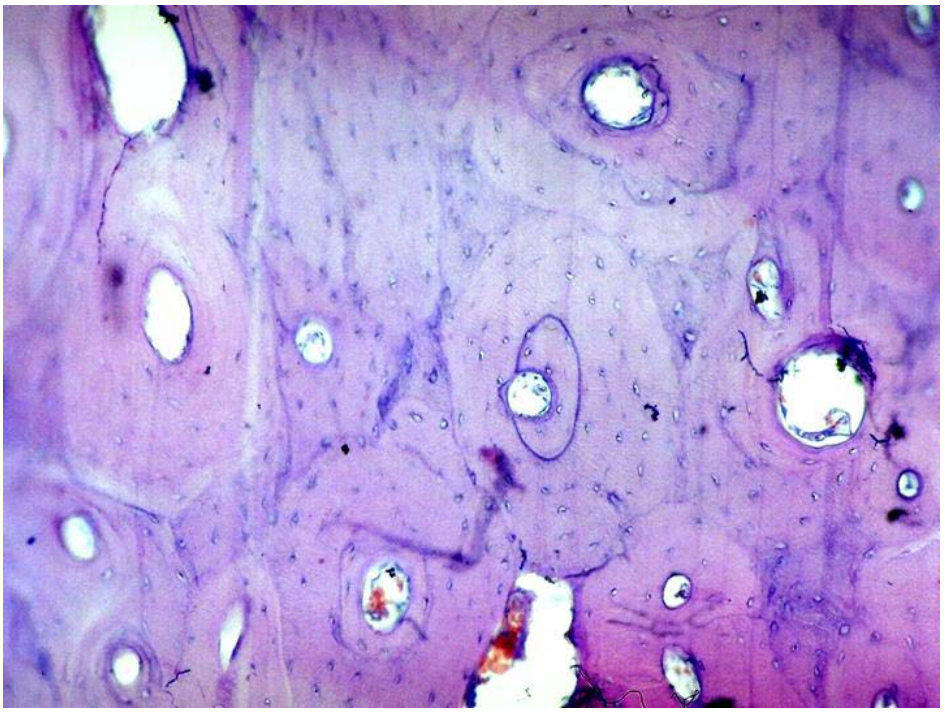


Рис.14. Пластинчатая кость с кровеносными сосудами в гаверсовых каналах (внизу). Нижний сегмент имплантата через 3 мес. эксперимента. Окраска гематоксилином и эозином. х 400.

Через шесть месяцев на всем протяжении по границе имплантата образуется зрелая пластинчатая кость с отдельными участками зрелой губчатой кости с вы-

раженными зубцами по внутренней линии соответственно поверхности имплантата (рис. 15).

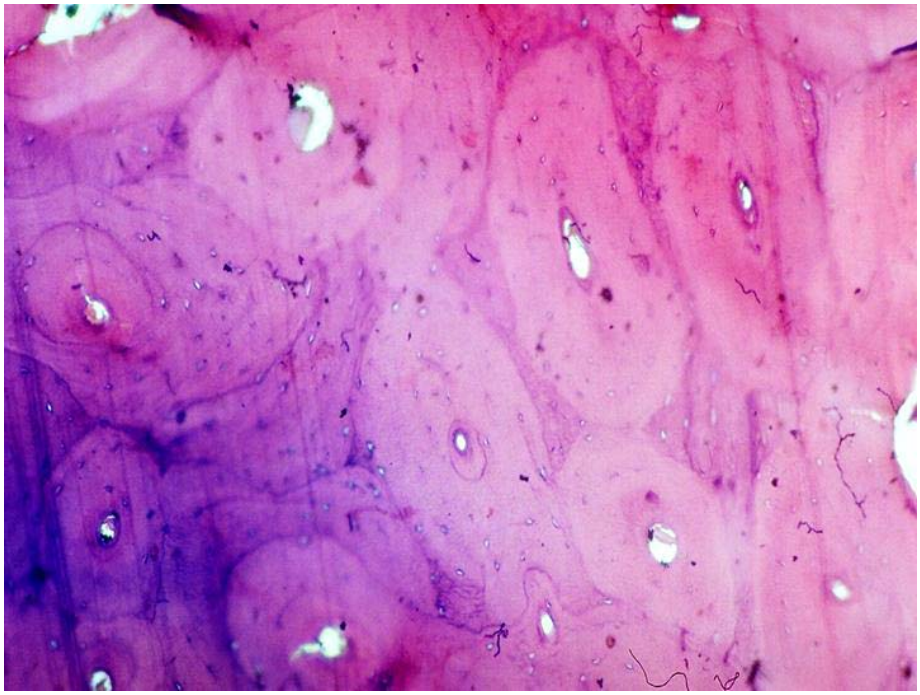


Рис. 15. Зрелая пластинчатая кость через 6 мес. эксперимента. Окраска гематоксилином и эозином. х 400.

Следует отметить, что на всех сроках эксперимента близлежащие мягкие ткани сохраняли свою обычную структуру и уже к 1 месяцу многослойный плоский неороговевающий эпителий десны не отличался от нормы (рис.16).

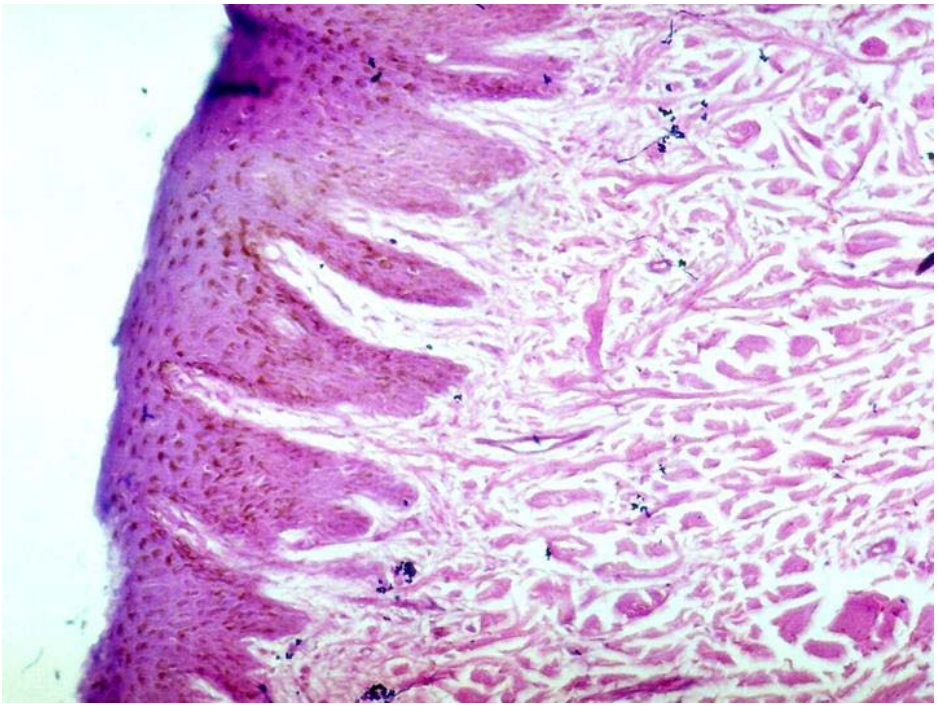


Рис.16. Многослойный плоский неороговевающий эпителий десны через 1 мес. эксперимента. Окраска гематоксилином и эозином. х 400.

Экспериментально-морфологическое изучение интеграции имплантатов, с использованием метода глубокого травления по Миргазизову, позволило выявить особенности регенерации, происходящие вокруг резьбовых имплантатов изготовленных из субмикрокристаллического наноструктурного сплава титана ВТ1-0 и подтвердить факт формирования зрелой компактной кости через три месяца в нижней половине и через шесть месяцев по всей длине имплантата.

Таким образом, полученные данные исследования подтвердили возможность и целесообразность использования имплантатов изготовленных из субмикрокристаллического наноструктурного сплава титана ВТ1-0 , для непосредственной и отсроченной имплантации.

Литература

1. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. – М.: Академия, 2005, –192 с.
2. Грабовецкая Г.П., Мишин И.П., Раточка И.В., Псахье С.Г., Колобов Ю.Р. Зернограничная диффузия никеля в субмикрокристаллическом молибдене, полученном интенсивной пластической деформацией// Письма в "Журнал технической физики", 34 (2008), 4 (февраль), 1-7.
3. Колобов Ю.Р., Дударев Е.Ф., Кашин О.А. и др. Патент РФ №2251588 «Способ получения ультрамелкозернистых титановых заготовок» от 3.06.2003. // Бюллетень изобретений. – 2005. – №13.
4. Колобов Ю.Р., Дударев Е.Ф., Лэнгдон Т.Г., Почивалова Г.П., Найденкин Е.В., Проявление сверхпластичности и истинного зернограничного проскальзывания в сплавах Al-Mg-Li после равноканального углового прессования. // Металлы. 2004. №2. с. 116.
5. Kolobov Yu.R., Ivanov K.V. Grain boundary diffusion-controlled processes and properties of bulk nanostructured metals and steels // Materials Science Forum.- 2006.- Vols. 503-504.- P. 141-148
6. Kolobov Yu.R., Grabovetskaya G.P., in book Severe Plastic Deformation: Toward Bulk Production of Nanostructured Materials. Nova Science Publishers, Inc. Monograph, 2005, p. 275 – 293.
7. Колобов Ю.Р., Голосов Е.В., Раточка И.В., Особенности субмикрокристаллической структуры и ее влияние на механические свойства титановых сплавов // Вопросы материаловедения, 2008, № 2(54)
8. Липницкий А.Г., Неласов И.В., Грабовецкая Г.П., Колобов Ю.Р. Исследования и компьютерное моделирование процесса межзеренной диффузии в субмикро- и нанокристаллических металлах // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2008. – Т.51. –№4. –С. 47-60.
9. Миргазизов М.З., Гюнтер В.Э. Разработка имплантатов с наноструктурными элементами. Российский вестник дентальной имплантологии -2006- №1/2.С.40-43.
10. Миргазизов М.З. Социально-обусловленные конструкции зубных протезов, опирающихся на внутрикостные имплантаты. Российский вестник дентальной имплантологии -2008- № 4.С.90-96.
11. Миргазизов М.З. Миргазизов А.М. Миргазизов Р. Прошлое, настоящее и будущее стоматологической имплантологии. «Beyik Galkynslar Zamanasynda Turkmenistanyn Saglygly Gorayys Ulgamyda Yetilen Sepgetler». Atly Halkara Sergi We Ylmy Maslahat. 2009-njy yylyn 21-23 iyuly,Turkmenistan, Asgabat, «Sergi Kosgi». Asgabat-2009.566-567.

12. Naidenkin E.V., Dudarev E.F., Kolobov Yu.R., Bakach G.P., Langdon T.G., The effect of equal-channel angular pressing on structure-phase changes and superplastic properties of Al-Mg-Li alloy. // Materials Science Forum Vols. 503-504 (January 2006) pp 983-988.

13. Хафизов Р.Г., Хафизова Ф.А., Арипов Р.А. Особенности реабилитации пациентов при полном отсутствии зубов с использованием и имплантатов// Российский вестник дентальной имплантологии -2007/2008- № 1/4.(17/20) С.72-75.

14. Бетехтин В.И., Колобов Ю.Р., Голосов Е.В., Кардашев Б.К., Нарыкова М.В. // Влияние интенсивной пластической деформации при винтовой и продольной прокатке на структуру и механические свойства титанового сплава ВТ1-0. Сборник материалов XIX Петербургские чтения по проблемам прочности. 2010. Ч. 2. С. 4-5.

15. Миргазизов М.З., Колобов Ю.Р., Миргазизов Р.М., Иванов М.Б., Голосов Е.В., Хафизов Р.Г., Миргазизов А.М. // Перспективы создания новых имплантационных материалов и дентальных имплантатов на основе нанотехнологий.Российский вестник дентальной имплантологии.2010.№ 1(21). Стр.96-100.

КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИКОМПЛЕКСОВ С УЧАСТИЕМ ХИТОЗАНА КАК НАИБОЛЕЕ БЕЗОПАСНЫЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ

Е.С. Фролова, Р.И. Мустафин,
ГБОУ ВПО «Казанский ГМУ Минздравсоцразвития России»

В настоящее время появилась необходимость создания лекарственных форм (ЛФ), которые регулируют скорость действия и время пребывания лекарственного вещества (ЛВ) в организме. Синтетические и природные полимеры, в этой связи, представляют уникальную возможность для создания современных (ЛФ). К числу наиболее часто применяемых биополимеров, относится полисахарид – хитозан (ХТЗ), в виду таких свойств, как биосовместимость, способность к биодеградации, низкая токсичность [1]. Однако высокая растворимость в кислой среде желудка, позволяет использовать его в системах с целенаправленной доставкой только в комбинации с кислотоустойчивым полимером, таким, как синтетический сополимер – Eudragit® L100-55 (L100-55). Одним из возможных путей модификации структуры этих противоположно заряженных полиэлектролитов является включение их в поликомплексы. В отличие от индивидуальных сополимеров, интерполиэлектролитные комплексы (ИПЭК) обладают улучшенными технологическими характеристиками, способностью регулируемого высвобождения ЛВ в заданном отделе желудочно-кишечного тракта (ЖКТ) [2].

Целью исследования является оценка физико-химических свойств поликомплексов на основе хитозана различных молекулярных масс и Eudragit® L100-55, с возможностью их дальнейшего применения в качестве новейших кишечнорастворимых систем пероральной доставки ЛВ.

Подтверждение образования ИПЭК проводилось с помощью ИК-спектроскопии. У образца L100-55 обнаруживается характерная полоса при 1730 см$^{-1}$, соответствующая поглощению карбоксильных групп акрилового сополимера, что согласуется с материалами, изложенными в спецификации концерна «Evonik Pharm GmbH». Для ХТЗ характерной является полоса при 1560 см$^{-1}$, соответствующая поглощению аминогрупп изучаемого полисахарида.

Для всех ИК-спектров ИПЭК, полученных с участием различных молекулярных масс ХТЗ характерно присутствие новой полосы при 1570 см$^{-1}$ (антисимметричные и симметричные колебания ионизированных карбоксильных групп), что указывает на наличие в их структуре межмолекулярных солевых связей, образованных ионизированными карбоксильными группами L100-55 и протонированными аминогруппами ХТЗ (Рис. 1).

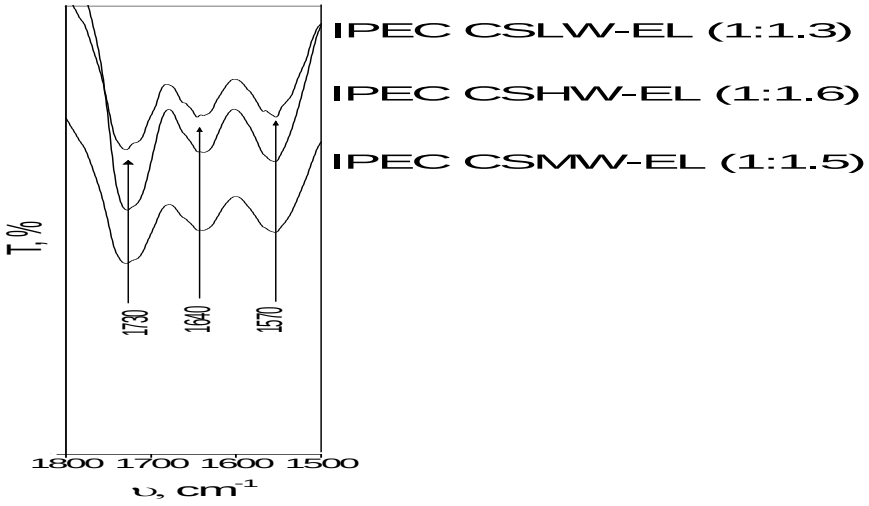


Рис. 1. ИК-спектры поликомплексов ХТЗ – L100-55, полученных при эквимольном соотношении компонентов.

Следующим этапом наших исследований было изучение способности поликомплексов к набуханию, которая определяет возможность их применения в качестве матричных основ для пролонгирования действия ЛВ. Оценка набухаемости синтезированных ИПЭК проводилась в сравнении с индивидуальными сополимерами и физическими смесями того же состава. Согласно полученным данным, характеристики набухания поликомплексов выгодно отличаются от сравниваемых образцов. Ситуация выглядит следующим образом (Рис. 2): в кислой среде степень набухания к 30 минутам сильно возрастает, что обусловлено ионизированием аминогрупп звеньев ХТЗ, находящихся в так называемых «дефектных» областях ИПЭК, т.е. не участвующих в образовании ионных связей. Затем, при переходе в среду фосфатного буфера со значением pH 5.8 происходит скачкообразное снижение степени набухания, вследствие постепенного гашения зарядов на аминогруппах ХТЗ. При переходе в среду фосфатного буфера со значением pH 6.8 степень набухания растёт, что обусловлено увеличением доли ионизированных карбоксильных групп на участках цепей эудрагита в общей структуре поликомплексных частиц.

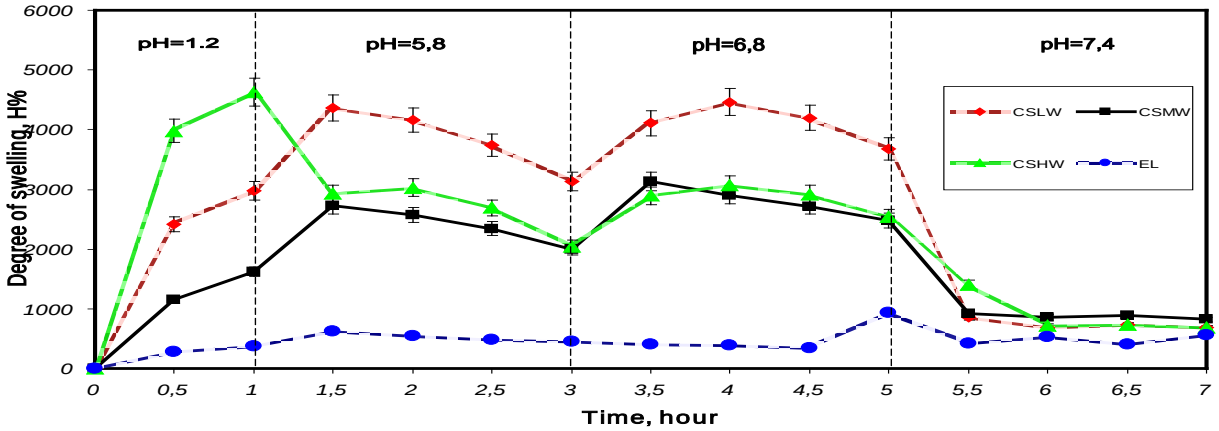
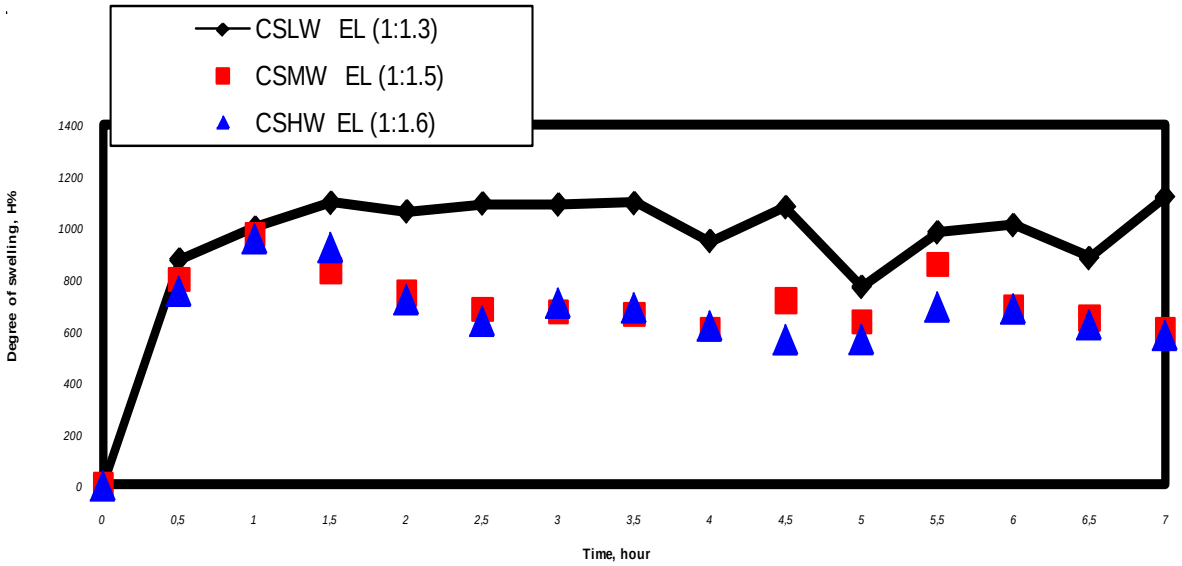


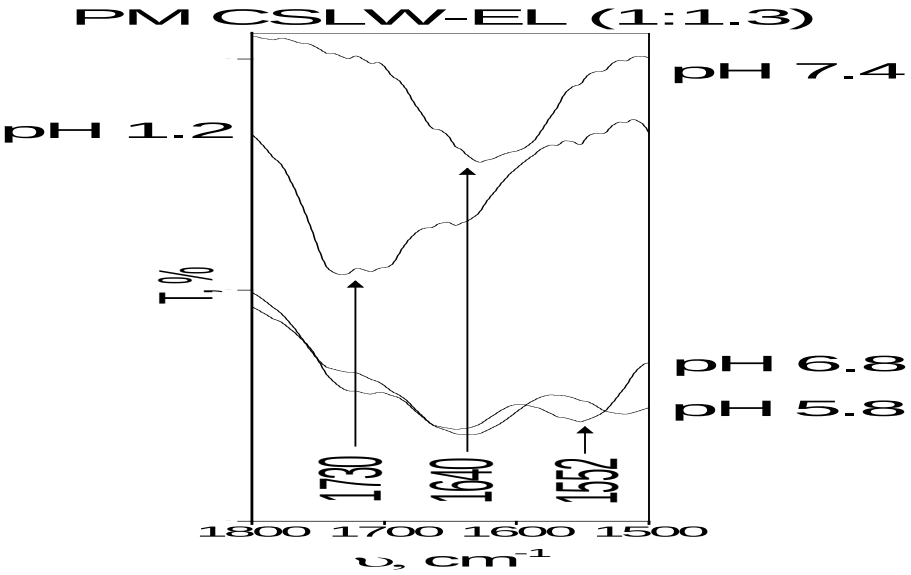
Рис. 2. Профили набухания полимерных матриц на основе ИПЭК в условиях, имитирующих ЖКТ.

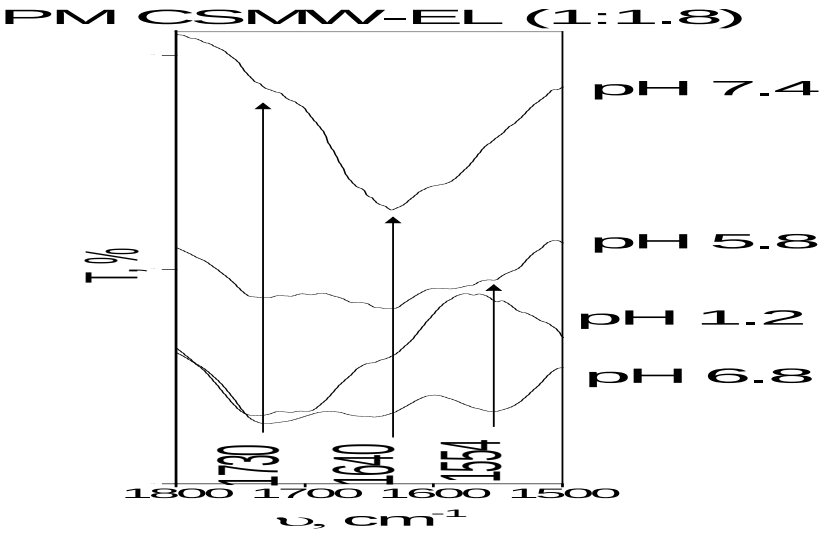
Анализ кинетики набухания физических смесей аналогичных по составу изучаемым ИПЭК показал, что в течение первого часа пребывания данных матриц в кислой среде степень набухания их возрастает не существенно (Рис. 3а). Дальнейшее поведение этих матриц схоже с поведением ИПЭК, что предположительно может быть обусловлено образованием ИПЭК в матрице, доказательством которого являются данные ИК-спектроскопии (Рис. 3б).

(а)



(б)





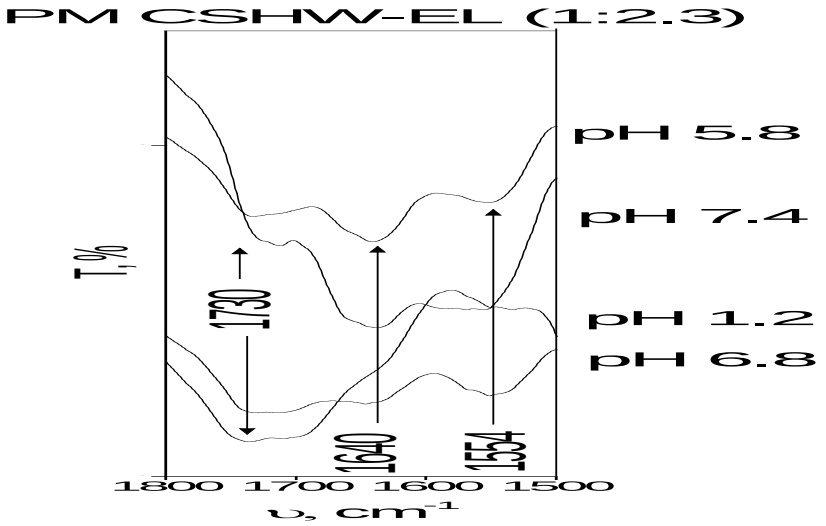


Рис.3 Профили набухания (а) и структурные преобразования (б) матриц на основе физических смесей в условиях, имитирующих кишечник

Все поликомплексы имеют сходные изменения на ИК-спектрах в начале и в конце процесса набухания. В кислой среде наблюдается разрушение поликомплексной структуры во всех образцах ИПЭК, т.к. отсутствует пик ионных связей при 1560 см$^{-1}$. Однако при переносе в среду фосфатного буфера с pH=5.8 комплексы «самовосстанавливаются» (появляется пик ионных связей) и сохраняют поликомплексность на протяжении всего эксперимента в дальнейшем (Рис. 4).

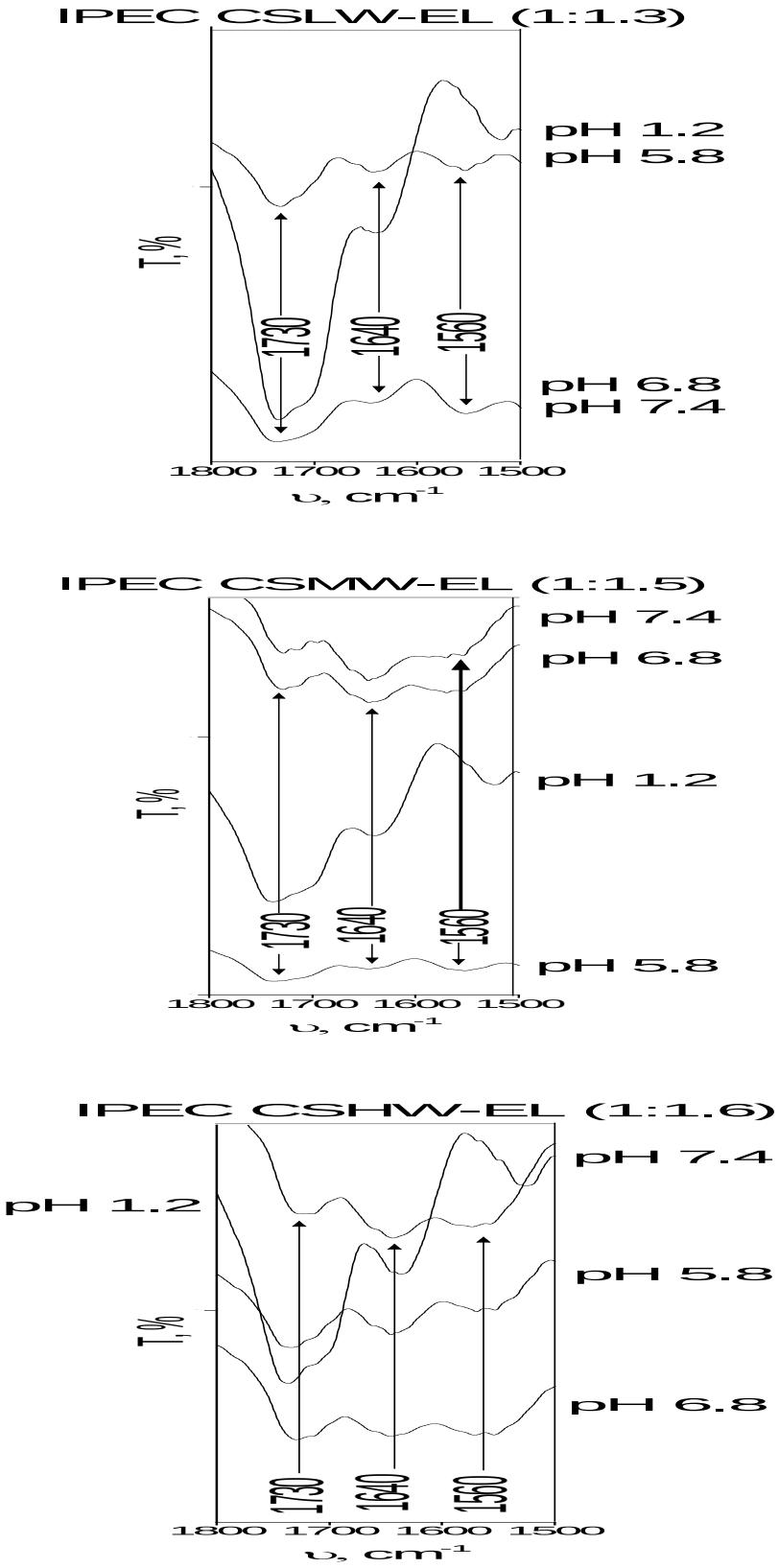


Рис. 4. ИК-спектры поликомплексных матриц ХТЗ – L100-55, полученных при стехиометрическом соотношении компонентов в процессе набухания.

В целом, полученные матрицы характеризуются pH-чуствительностью с выраженной набухаемостью в кислой среде, что позволяют предположить возможность использование их в качестве полимерных носителей ЛВ, высвобождение которых начинается уже в желудке и начальных отделах кишечника.

Как известно, поликомплексные матрицы являются pH-чувствительными и имеют различную набухаемость в зависимости от pH среды, что и оказывает влияние на скорость высвобождения ЛВ в различных отделах ЖКТ [2]. В случае высвобождения модельного ЛВ – диклофенака натрия (ДН) из ИПЭК (Рис. 5) наблюдается замедленное, pH-зависимое и кишечнорастворимое высвобождение благодаря использованию кислотоустойчивого типа Eudragit L100-55 (по истечение 6 часов высвобождается около 30-50% ДН).

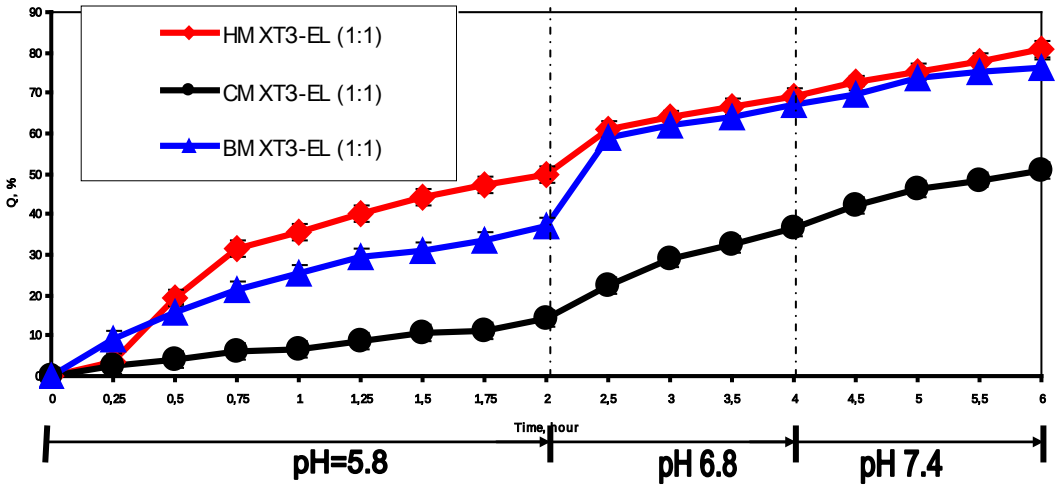


Рис. 5. Профили высвобождения ДН из матриц на основе ИПЭК в условиях, имитирующих кишечник.

Эудрагитовая матрица, характеризуется довольно быстрым высвобождением ДН (Рис. 6). В случае матриц, состоящих из ХТЗ различной молекулярной массы наблюдается постепенное, но достаточно быстрое высвобождение ДН. За весь период пребывания таблетки в нейтральной среде высвободилось порядка 80% ЛВ. При переносе матрицы в среду фосфатного буфера макромолекулы ХТЗ постепенно теряют заряд, что приводит к формированию нерастворимой «скелетного» типа системы, высвобождение ЛВ из которой происходит вымыванием растворившегося ДН.

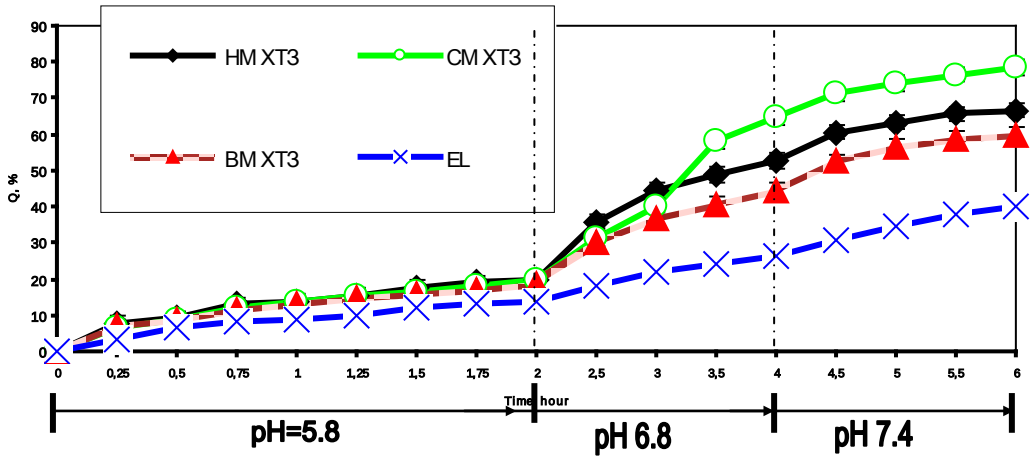


Рис. 6. Профили высвобождения ДН из матриц на основе индивидуальных полимеров в условиях, имитирующих кишечник.

Система на основе физической смеси (Рис. 7), по сути, является промежуточным вариантом, между высвобождением ДН из хитозановой и поликомплесных матриц.

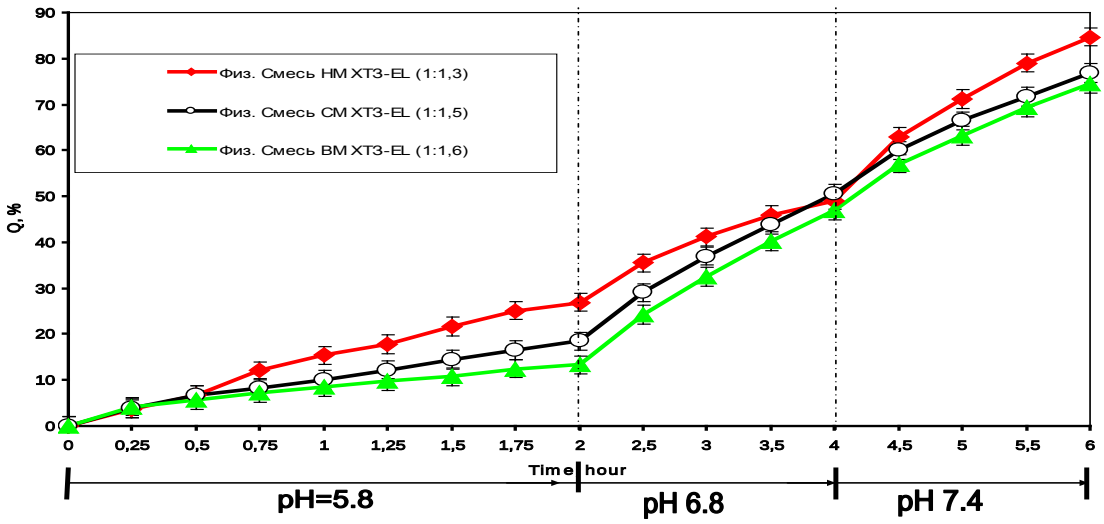


Рис. 7 Профили высвобождения ДН из матриц на основе физических смесей в условиях, имитирующих кишечник.

Таким образом, полученные матрицы на основе синтезированных поликомплексов характеризуются равномерным и pH-зависимым набуханием и высвобождением, которое не зависит от изменений в их структуре. Что позволяет предположить возможность использования полученных поликомплексов в качестве полимерных носителей с контролируемой доставкой препаратов в область тонкого кишечника.

Литература

1. Мустафин Р.И. Изучение диффузионно-транспортных свойств поликомплексных матричных систем, образованных хитозаном и эудрагитом L100 / Р.И. Мустафин, А.А. Протасова, Г. Ван ден Моотер, В.А.Кеменова // Химико-фармацевтический журнал. – 2005. – Т. 39, №12. – С. 44–46.

2. Кеменова В.А. Применение интерполимерных комплексов в фармации (обзор) / В.А. Кеменова, Р.И. Мустафин, К.В. Алексеев, А.М. Скородинская, А.Б. Зезин, А.И. Тенцова, В.А. Кабанов // Фармация. – 1991. – Т. XL, №1. – С.67–72.

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПОРИСТОГО ПРОНИЦАЕМОГО ЯЧЕИСТОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ХРОМАЛЯ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

А.И. Зенков,
Пермский национально-исследовательский политехнический университет,
г. Пермь, Пермский край

Аннотация. В докладе описывается возможность анализа технологического процесса изготовления впям на основе хромаля с использованием техник менеджмента качества. Была проведена идентификация технологических аспектов, приводящих к возникновению дефектов, брака при производстве высокопористого проницаемого ячеистого материала на основе хромаля, а также оценено воздействие нанопорошков кобальта на окружающую среду и персонал.

Annotation. The report describes the ability to analyze the process of manufacture on the basis of hppm hromal using techniques of quality management. Was identified on technological aspects that lead to the emergence of defects in the production of highly porous marriage permeable porous material based on hromal, as well as assess the impact of nano cobalt in the environment and personnel.

Ключевые слова: качество, высокопористый проницаемый материал на основе хромаля, кобальт, безопасность, наночастицы.

Один из важнейших показателей качества – это безопасность. Безопасность технологического процесса вообще, и человека при производстве продукции, в частности.[1] Так как в процессе получения высокопористого проницаемого ячеистого материала используются нанопорошки, то необходимо оценить вероятность пожаро и взрывоопасности, а также влияние наночастиц порошков на организм человека. Был проведен ряд экспериментальных работ по оценке качества с точки зрения безопасности.

Исходным пунктом анализа являются внешние и внутренние требования к качеству процесса. Внешние требования устанавливаются, например, законами и нормативными документами, а также требованиями заказчика к сырью и материалам, эмиссии, производственной безопасности, возможности переработки отходов и экономичности.

Использование Анализа Парето дает нам первичное представление о том, при каких операциях технологического процесса наблюдаются наибольшее число брака.

Вторым основным инструментом анализа является причинно- следственная диаграмма Ишикава, с помощью которой, операции , выбранные по анализу Парето, подвергаются более детальному рассмотрению.

Далее с помощью ранжирования, были выделены наиболее существенные причины образования брака для процесса:

Наличие инородных тел в порошке;

Не достаточно определены требования к порошкам по дисперсности и морфологии.

Не достаточно установлены режимы обработки порошков.

Нет обеспечения седиментационного- устойчивой суспензии на стадии получения заготовки, а также диффузию элементов в получении однородного материала на стадии спекания.

Для исследования влияния нанопорошков на окружающую среду и персонал использовался новый технический отчет ISO/TR 13121. .[1] Пошаговый характер оценки риска, изложенный в проекте ISO/TR 13121, схож с подходом, предложенным в стандарте DuPont.

На сегодняшний день технологически и экономически обосновано введение нанометрического кобальта на стадии смешивания. Введение этого активатора увеличивает усадку и уплотнение матрицы после стадии окончательного спекания. С помощью введения ультрадисперсного порошка кобальта получено повышение прочности на стадии термообработки. Оптимальным количеством порошка является 1,5 – 2 %.

Действие кобальта на организм сопровождается раздражением кожи или слизистой оболочки, иногда с образованием язв, поражаются верхние дыхательные пути, легкие, глаза Изучение заболеваемости и состояния функциональных систем организма сотрудников, имеющих постоянные контакт с нанопорошками кобальта подтверждают предположение о преимущественном воздействии на респираторную и сердечно-сосудистую системы. Эпизодический контакт с порошками металла вызывает лишь некоторое учащение случаев вегето-сосудистой дистонии, поражения бронхиального дерева не наблюдается.

Также хромаль пожаро- и взрывоопасен при контакте со многими органическими веществами. Нельзя допускать попадания этого химического вещества в окружающую среду.[2]

Если потенциальная опасность не может быть уменьшена, необходимо внедрение инженерного контроля. Тип контроля должен учитывать информацию о потенциально опасных свойствах рассматриваемого материала, его продуктов и полупродуктов. Основу таких инженерных мероприятий составляет изоляция источника образования наночастиц от рабочих и локальные системы вентиляции.

В основе приобретения трудовых навыков лежит знание о потенциальных опасностях на рабочем месте и разработка процедур, описывающих действия, направленные на защиту рабочих. Такие процедуры должны периодически пересматриваться и обновляться. Действия, предпринимаемые для улучшения условий работы, должны постоянно доводиться до сведения работников.

Таким образом, используя технику менеджмента качества была проведена идентификацию технологических аспектов, приводящих к возникновению дефектов, брака при производстве высокопористого проницаемого ячеистого материала на основе хромаля, а также оценено воздействие нанопорошков на окружающую среду и персонал.

В результате можно принять объективные управленческие решения, направленные на постоянное улучшения процесса.

Литература

1. С. Хохлявин Стандартизация- поддержка исследований в нанотехнологиях. Наноиндустрия№2 2010г

2. ТрошинВ.И. Интегрированные системы менеджмента- что это такое./В.И Трошин/ Стандарты и качество.- 2002.-№11с.10-13

3. Методологические проблемы изучения и оценки био-и нанотехнологии(нановолны, частицы, структуры, процессы, биообъекты) в экологии и человека и гигиене окружающей среды./Материалы пленума Научного совета по экологии человека и окружающей среды РАМН и Минздравсоцразвития Российской Федерации. Под редакцией академика РАМН Ю.А.Рахманина. Москва 2009г.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОПОРОШКОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ СОВРЕМЕННОСТИ

А.И. Зенков,
Пермский национально-исследовательский политехнический университет,
г. Пермь, Пермский край

Аннотация. Бурно развивающаяся промышленность все более загрязняет окружающую среду. Уже сегодня многие ученые говорят о невозможности устранения последствий этого загрязнения. Однако рост нанотехнологий позволяет надеяться на их возможное использование в процессе защиты и очищения окружающей среды, что позволит сохранить нашу планету. В докладе описываются возможности использования существующих нанотехнологий для решения экологических проблем.

Annotation. Thriving industry more pollute the environment. Already, many scientists say is impossible to eliminate the effects of this contamination. However, the growth of nanotechnology allows us to hope for their possible use in protecting and cleaning the environment, which will save our planet. The report describes the use of existing capabilities of nanotechnology to solve environmental problems.

Ключевые слова: экология, нанотехнологии, загрязнение, чистая вода, фильтры, нанопорошковые покрытия.

Проектирование материалов на молекулярном и атомарном уровне и манипулирование ими открывает перед учеными огромные возможности для создания новых методов защиты окружающей среды. Уникальные свойства нанопорошков могут дать ощутимые преимущества в методах производства энергии, ее эффективного использования, водопользования и восстановления окружающей среды.[1]

Одной из основных экономических проблем современности (не только для развитых, но и для развивающихся стран) является поиск альтернативных и возобновляемых источников энергии. Основные надежды в этой области сейчас связаны с использованием силы ветра, а также с прямым преобразованием солнечной энергии в электрический ток. Эксперты считают, что создание фотогальванических элементов на основе полупроводниковых наночастиц (вместо традиционно используемых кремниевых пластин) позволит сократить расходы на 80%. Многообещающими являются также проекты, базирующиеся на использовании слоев синтетических красителей, способных с высокой эффективностью поглощать слабые и рассеянные (диффузные) потоки света. Эта способность достигается именно за счет особенностей структуры содержащего частицы красителя - нанопорошкового покрытия, что позволяет повысить эффективность поглощения света на 8% и к.п.д. преобразования энергии на 12%. Дешевизна исходных материалов и простота производства делает производство таких преобразователей экономически выгодным даже при существующем уровне разработок.[2]

Прогресс в полимерной электронике уже позволяет создать гибкие, механически подвижные и экономически выгодные солнечные батареи, которыми в будущем можно будет покрывать стеклянные перекрытия и сводчатые поверхности зданий большой площади. В далеком будущем можно представить себе даже функциональную интеграцию элементов из органических солнечных элементов в обычную одежду. Технически проблема сводится лишь к повышению эффективности преобразования энергии такими устройствами, которая пока достигает только 3%.

Вода является важным аспектом в жизни человека. Загрязненная отходами вода пагубно влияет на здоровье. Чистая вода является большой экологической проблемой, особенно в развивающихся странах с военными конфликтами и частыми стихийными бедствиями

Рост народонаселения и интенсивное ведение сельского хозяйства связаны с постоянно растущим потреблением чистой воды, поэтому все более актуальными становятся поиски новых методов ее очистки. Применение наноматериалов может помочь улучшить существующие, а также создать совершенно новые технологии и материалы, используемые для очистки воды.

Использование керамических мембран позволяет очищать воду. Эти мембраны и фильтры разнообразных размеров используются для разделения веществ. В зависимости от своих свойств им удается выполнять эту работу с переменным успехом.[4]

При ультрафильтрации создается повышенное давление с одной стороны мембраны, которое способствует прониканию компонентов с малым молекулярным весом сквозь поры. При этом более крупные молекулы могут перемещаться только вдоль мембраны и не проникают сквозь поры из-за своего размера. Полунепроницаемая ультрафильтрационная мембрана имеет поры величиной от 0,0025 до 0,01 мкм.

Исследователи из Университета Райс (США) создали реактивную мембрану из ферроксана , то есть керамики на основе оксида железа. Благодаря уникальным химическим свойствам железа эти реактивные мембраны позволяют очищать воду, удаляя из нее загрязняющие вещества и органические отходы. Кроме того, обнаружено, что ферроксановые материалы способны разлагать загрязнения с бензойной кислотой.

Наноструктурные керамические мембраны способны фильтровать и очищать воду в пассивном и активном режимах. Керамические мембраны можно использовать в традиционных системах очистки загрязненной воды и воздуха.[5]

Применение нанопрепаратов в растениеводстве может обеспечить повышение устойчивости к неблагоприятным погодным условиям и увеличение выхода готовой продукции. Почти для всех технических и продовольственных культур – картофеля, зерновых, овощных, плодово-ягодных, хлопка и льна показатели урожая увеличились в 1,5-2 раза, потому-то микроэлементы в растение за счет наноразмера частиц проникают очень быстро. Нанотехнологии уже активно внедряются при послеуборочной обработке подсолнечника, табака и картофеля, хранении яблок в регулируемых средах, озонировании воздушной среды.

Изучена биологическая роль кремния в живых организмах и активность органических соединений кремния – силатранов. Силатраны, являющиеся клеточным образованием и содержащие кремний, оказывают физиологическое действие на живые организмы на всех этапах эволюционного развития от микроорганизмов до человека. Применение кремнийорганических биостимуляторов в растениеводстве позволяет повысить холодостойкость, выносливость к жаре и засухе, помогает благополучно выйти из стрессовых погодных ситуаций (возвратные заморозки, резкие перепады температуры и т. д.), усиливает защитные функции растений к болезням и вредителям.

Использование наноразмерных фильтров для улучшения качества воды и экологической реабилитации может способствовать повышению безопасности продуктов питания, в особенности в развивающихся странах. Прогресс в области технологии маркировки, в основе которой будет лежать, скорее всего, использование полимерных светоизлучающих диодов, также откроет, как ожидается, новые способы хранения, отображения и считывания информации на упаковке. Достижения такого рода могут позволить людям получать больше информации об

источнике, происхождении и хранении конкретных пищевых продуктов, их диетологических характеристиках и их пригодности для генетической системы и образа жизни отдельных потребителей.

Литература

1. Нанонаука. Нанотехнология. Энциклопедия систем жизнеобеспечения. Сборник. М. Техносфера 2009г. 991с.
2. Значение перспективных нанотехнологий для пищевых продуктов и их упаковки /Технологии переработки и упаковки. Минск. 2010 г. 245с.
3. Наночастицы-крохотные материалы. Возможности и риски. Европейский портал нанотехнологий. www nanoforum.org
4. Методологические проблемы изучения и оценки био-и нанотехнологии./Материалы пленума Научного совета по экологии человека и окружающей среды РАМН и Миндравсоцразвития Российской Федерации. Под редакцией академика РАМН Ю.А.Рахманина. Москва 2009 г.
5. Анциферов В.Н. Наука о материалах и высоких технологиях: современные проблемы, прогноз развития в Российской Федерации: Учебное пособие. / В.Н. Анциферов. – Пермь: Изд-во Перм. гос. тех. ун-та, 2009. – 44 с.
6. Анциферова И.В. Окружающая среда и производство порошковых изделий: Конспект лекций; Перм. гос. техн. ун-т. Пермь. 2002. 29 с.

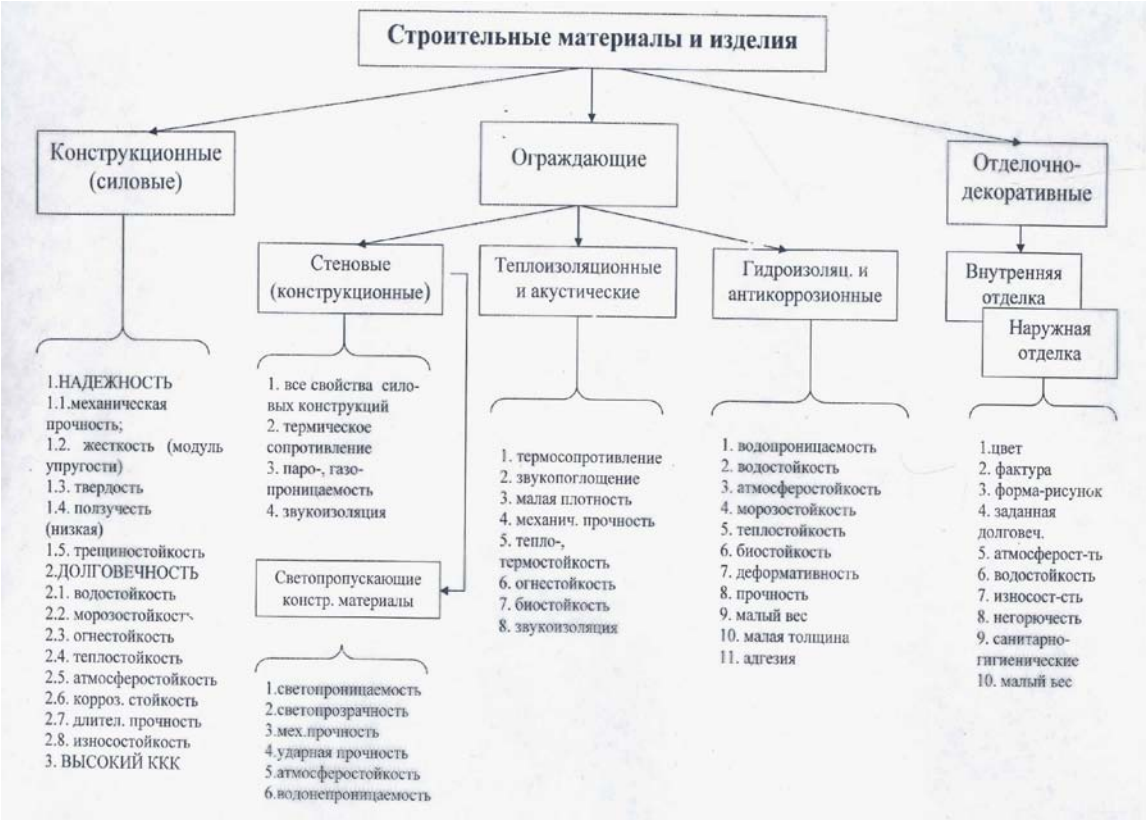
Секция 6

НАНОТЕХНОЛОГИИ В НЕФТЕГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

ПРОБЛЕМЫ НАНОМОДИФИКАЦИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.Г. Хозин,
ФГБОУ ВПО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет»

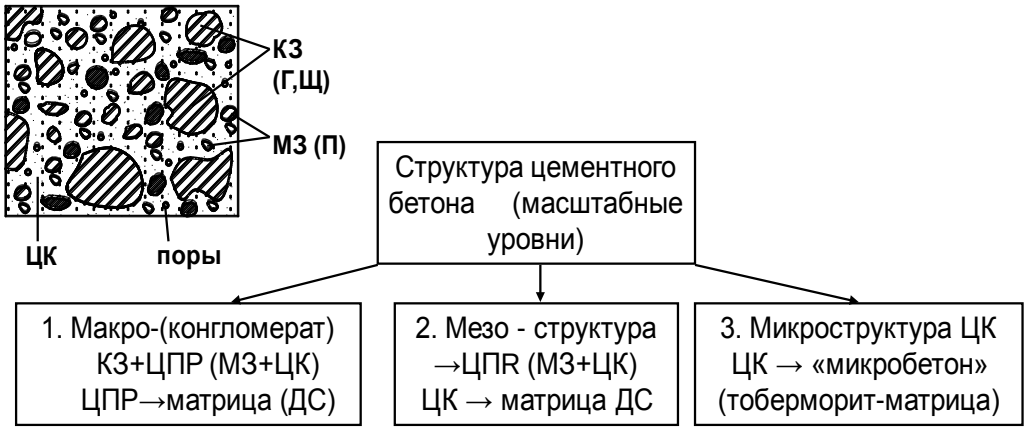
Строительные материалы (СМ) – это большое множество твердых, реже высокоэластичных или пластичных материалов, природных, искусственных и синтетических.



Различаются они, в первую очередь, по функциональному назначению в конструкциях и частях зданий и сооружений: конструкционные, для которых главные свойства: прочность, жесткость (модуль упругости) и долговечность; ограждающие (тепло-, звуко-, гидроизоляция) – пористость и плотность (диффузионная непроницаемость), долговечность; защитно-декоративные – стойкость к агрессивным средам, в том числе атмосферным факторам, цвет, текстура поверхности и т.п., долговечность. В то же время в каждом из этих функциональных классов могут работать разные по химической природе и физической структуре (агрегатному состоянию) материалы: металлы, природные камни и древесина, бетоны (цементные, силикатные), асфальтбетоны, органические полимеры и композиты на их основе, стекло и строительная керамика, а также композиционные материалы, сочетающие в себе часть совершенно разные по химической природе и структуре компоненты (или фазы), прочно связанные в монолит по границам раздела.

Поэтому задачи модификации СМ определяются их функциональным назначением, а возможности – химическим составом и физической структурой. Как известно, всем, без исключения, конденсированным веществам (жидким и твердым) и материалам присуща гетерогенность, от флуктуаций плотности и состава в условно гомогенных, например, в жидкостях и стеклах (что одно и то же в струк-

турном отношении), до четко выраженной гетерофазности как в монокристаллических материалах (веществах), так и еще более в поликристаллических материалах. Но основные строительные материалы, керамика и бетоны, отличаются еще и крупномасштабной гетерогенностью – конгломератной с размером фаз от долей мм, до нескольких см. Для них характерна структурно-масштабная иерархия. Например, в цементных бетонах: ультрадисперсность тоберморитового геля, микрокристаллогидраты и их сростки, а также наноразмерные гелевые поры – это структура цементного камня, далее мезоструктура цементно-песчаного раствора и макроструктура крупнозернистого (щебень, гравий) цементного бетона.



Структурные параметры

- гранулометрия КЗ
- плотность упаковки
- форма зерен (кусков)
- вещественный состав
- плотность зерна КЗ

- объемная доля ЦПР
- гранулометрия МЗ
- плотность упаковки МЗ
- вещественный состав
- форма зерен МЗ

- объемная доля ЦК
- плотность упаковки на уровнях: 1) десятки мкм: зерна Ц, НП и микронаполнитель, поры
2) «микронный» - кристаллогидраты (КГ), поры
3) наноуровень (10^{-9} м) тоберморитовый гель, вода,

Столь же сложна гетерофазная структура керамики, силикатных бетонов, полимерных композитов. Главными структурными параметрами (факторами) строительных материалов являются структура и свойства непрерывной фазы (матрицы, связующего, вяжущего компонента), прочность ее сцепления (адгезия) с поверхностью дискретной фазы (наполнителя, заполнителя), структура и свойства межфазных слоев и их объемная доля, морфология макроструктуры композита или конгломерата (плотность упаковки заполнителя или наполнителя).

При всем разнообразии свойств материалов и требований к ним, определяющими являются механическая прочность (от нее зависит широта областей их практического применения), далее модуль упругости. Оба этих конструкционных параметра материалов определяются плотностью энергии когезии (объемной концентрации связей: химических – ионных, ковалентных и физических: ванн-дерваальсовых, водородных, донорно-акцепторных), а также количеством и видом дефектов (структурных, объемных и поверхностных). Поэтому увеличение плотности упаковки структурных элементов на всех масштабных уровнях и энергии межфазного взаимодействия являются главными целями любой модификации

строительных материалов, в том числе и так называемой рецептурно-технологической, связанной с введением каких-либо добавок в материал.

Наноразмерные частицы, все-таки, наверное, твердого вещества, как модифицирующие добавки, обладают двумя достоинствами: малым единичным размером (10^{-9} м) и высокой поверхностной энергией нескомпенсированных связей, обуславливающую огромную адсорбционную и даже хемосорбционную активность, умноженную на колоссальную удельную поверхность (сотни $м^2$ на грамм). Это предполагает возможность их проникновения, точнее размещения в ультрамалых неплотностях молекулярной и кристаллиной упаковки вещества и в других структурных дефектах, превращая их в уплотняющие и, благодаря поверхностной активности, в усиливающие (упрочняющие) центры в структуре материала.

Уплотнение структуры в любом случае вызовет упрочнение и увеличение непроницаемости материала. Увеличение же когезии (плотности энергии когезии) зависит от химического средства наночастицы и окружающей фазы (межмолекулярного физического или химического взаимодействия).

Кроме топологического и энергетического факторов модификации материала наноразмерными частицами, наверное, есть и другие, о которых я не знаю.

Каковы же проблемы модифицирования строительных материалов наноразмерными добавками твердых веществ?

Первая – разработка технологий получения наноразмерных веществ (наноматериалов) разной химической природы для разных строительных материалов и их компонентов. Это могут быть методы и химического синтеза, в том числе реакции гидратации, механического и механо-гидравлического (УЗВ) в режиме кавитации, электрогидравлического диспергирования неорганических минеральных продуктов, методы «химического наполнения», например, как в карбамидных смолах (доклад Л.Мубаракшиной). Должно быть создано производство широкой номенклатуры наномодификаторов строительных материалов, не только углеродные нанотрубки и фуллерены, по относительно простым технологиям из относительно дешевого минерального сырья (или искусственных продуктов).

Вторая – известная и наиболее сложная проблема совмещения и распределения наномодификаторов в разных видах искусственных (бетоны, керамика, битумы, стекла!) и синтетических (полимерных) материалов. Сложность обусловлена микродозами наномодификаторов («гомеопатические» дозы), склонностью их к агрегированию. Для каждого вида СМ необходимо разработать оптимальную технологию регулируемого и равномерного введения и распределения по объему наномодификатора.

Третья – выявление закономерностей и механизма изменения структуры и свойств материалов при их наномодификации с целью достижения максимальных технико-экономических эффектов наномодифицирования.

Четвертая – выявление возможного негативного воздействия наномодификаторов строительных материалов в технологическом процессе и в период их эксплуатации на организм человека и разработкам мер обеспечения безопасности «нанотехнологий».

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА РАННЮЮ РАСПАЛУБОЧНУЮ ПРОЧНОСТЬ ВЫСОКОПРОЧНОГО БЕТОНА

М.Г. Габидуллин[1], А.Ф. Хузин[1], Р.З. Рахимов[1], Н.М. Сулейманов[2], П.Н. Тогулев[2], С.М. Хантимеров[2],

[1]ФГБОУ ВПО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет»,

[2]Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН

Аннотация. Многие перспективные направления в нанотехнологиях связывают с использованием углеродных нанотрубок (УНТ) для регулирования свойств цементных композиций, в том числе бетонов. Здесь их можно использовать не только как центры кристаллизации, но и как объекты, изменяющие направление и регулирующие скорость физико-химических процессов в твердеющих материалах. Достоинства УНТ, являющихся полыми волокнами, - запредельная прочность, превышающая сотни гигапаскалей, и абсолютная инертность по отношению к любым кислотам и щелочам.

Исследовано и экспериментально доказано влияние УНТ, равномерно распределенных с помощью ультразвуковой диспергации в объеме цементных композитов, на кинетику твердения высокопрочных бетонов, особенно в ранние сроки (через 8-24 часа после формования).

Abstract. Many perspective directions in nanotechnologies connect with carbon nanotubes. Carbon nanotubes (CNTs) are frame structures or the huge molecules consisting only from carbon atoms. They can be applied not only as nucleus of crystallization, also as the objects veering and regulating speed of physical and chemical processes of curing materials. Advantages of CNTs – ultra high values of durability exceeding hundreds gigapascal, and absolutely passive in relation to any acids and alkalis.

Experiments show an influence of multiwalled carbon nanotube, dispersed in volume of cement composites by the ultrasonic methods, to the curing rate, especially at the early age (after 8 – 24 hours of curing).

Ключевые слова: бетон, углеродные нанотрубки, УНТ, модификация, ультразвуковая диспергация.

Одним из факторов, сдерживающих применение УНТ в бетонах, является их дороговизна (1-3 $ США за 1грамм), связанная со сложностью их производства, не развитостью рынка, отсутствием рентабельного тоннажного производства [1], научных и технологических основ производства, комплектности технологического оборудования, обеспечивающего равномерность распределения микродоз нанодобавок в объеме смеси, а также нормативных документов, регламентирующих их применение. Кроме того, не следует недооценивать заявления ряда исследователей о негативном влиянии углеродных нанотрубок и в целом наноразмерных частиц на здоровье производственного персонала.

На сегодня разработаны три основные технологии получения УНТ и множество их модификаций:

- Получение на основе метода лазерного испарения;
- Получение с использованием вольтовой дуги;
- CVD-технология или метод химического осаждения из паровой фазы — chemical vapor deposition.

В исследованиях использовались УНТ, полученные по CVD технологии, так как он считается наиболее перспективным, поскольку позволяет получать готовый

продукт в непрерывном режиме и допускает более гибкое управление параметрами техпроцесса [2].

Метод химического осаждения из паровой фазы (Chemical Vapour Deposition - CVD) основан на том, что источник углерода, например, метан, ацетилен или моноксид углерода, подвергают высокотемпературному нагреву для того, чтобы расщепить углеводородную молекулу и получить реакционно-активный атомарный углерод. Далее происходит его распыление над разогретой подложкой, покрытой катализатором (обычно это переходные металлы Fe, Co, Ni и др.), на котором осаждается углерод. Углеводород (ацетилен) с потоком гелия поступает в кварцевый реактор. В зоне печи предварительного нагрева он прогревается до температуры ~250 °С, при которой происходит испарение углеводорода. Далее он попадает в зону печи пиролиза с температурой 500-800°С, где происходит полное разложение углеводорода до отдельных атомов углерода.

Процесс роста нанотрубок заключается в растворении атомов углерода в наноразмерных кристаллитах, образованных на поверхности металла. После достижения насыщения углерод выделяется из металлического нанофрагмента с образованием характерной для роста углеродных структур шапки с последующим ростом стенок трубки [3]. Далее возможны два варианта развития событий: если адгезия перенасыщенной наночастицы металла, меньше определённого значения, то она отрывается от подложки, и, поднимаясь вверх, образует на конце трубки частицу металла; при значительной адгезии наночастиц металла, она остаётся на подложке, а рост углеродных нанотрубок происходит вверх с её поверхности.

Авторами настоящей работы на первом этапе иследований, изучалось влияние УНТ на динамику нарастания предела прочности при сжатии цементного камня. Для этого готовилось цементое тесто путем смешивания в течение оптимального времени предварительно подготовленного органонаноуглеродного модификатора (ОНУМ), приготовление которого описано в [4], с цементом до получения однородной смеси. В качестве вяжущего использовался Вольский портландцемент марки СЕМ I/42,5 N, в качестве суперпластификатора – добавка СП-1.

Результаты испытаний по определению предела прочности на сжатие образцов-кубиков цементного камня в возрасте 3, 14 и 28 суток приведены на рис. 1.

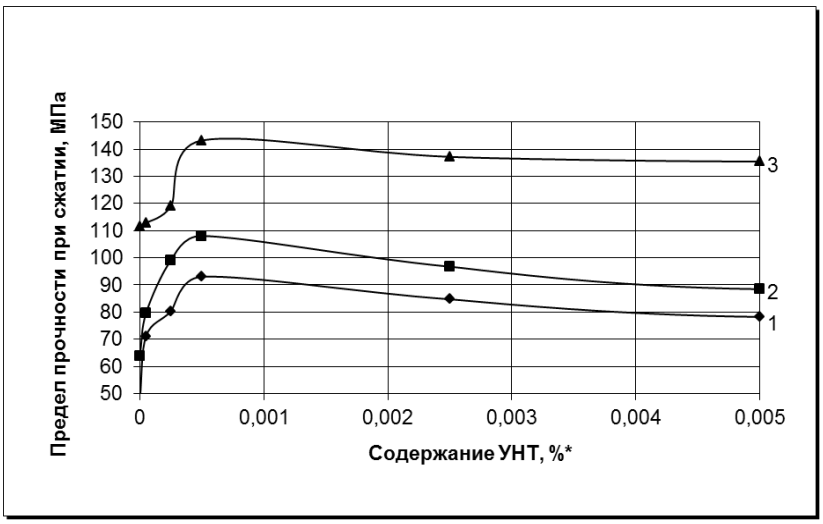


Рис. 1. Влияние концентрации УНТ на прочность цементного камня в возрасте: 1 – 3 суток; 2 – 14 суток; 3 – 28 суток.

Анализ характера кривых, представленных на рис. 1, показывает, что зависимости “прочность – УНТ” носят экстремальный характер для цементного камня независимо от его возраста. Оптимальная концентрация УНТ в ОНУМ составляет 0,0025-0,0005 мас.% от расхода цемента. При этом доказано, что введение ОНУМ с содержанием УНТ 0,0005% от массы цемента увеличивает предел прочности цементного камня на 93%, 69% и 28% в 3, 7 и 28 суточном возрасте соответственно по сравнению с камнем без добавки.

На втором этапе иследований было проверено влияние наномодификата с оптимальными концентрациями УНТ (0,0005% и 0,0025%) на кинетику твердения высокопрочного (В45) и водонепроницаемого (W>10) бетона. Целью исследований являлось достижение ранней распалубочной прочности (более 15 МПа) бетона через 8-12 часов.

В качестве компонентов бетона использовались: гранодиоритовый щебень фракции -20 мм, мелкий заполнитель - речной песок с модулем крупности 2,65, вяжущее - портландцемент марки СЕМ I/42,5 N, суперпластификатор – СП-1. Химический и минералогический состав цемента приведен в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Химический состав цемента

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Щелочи	$CaO_{св}$
20,64	4,98	4,71	63,58	1,15	0,75	0,67	0,2

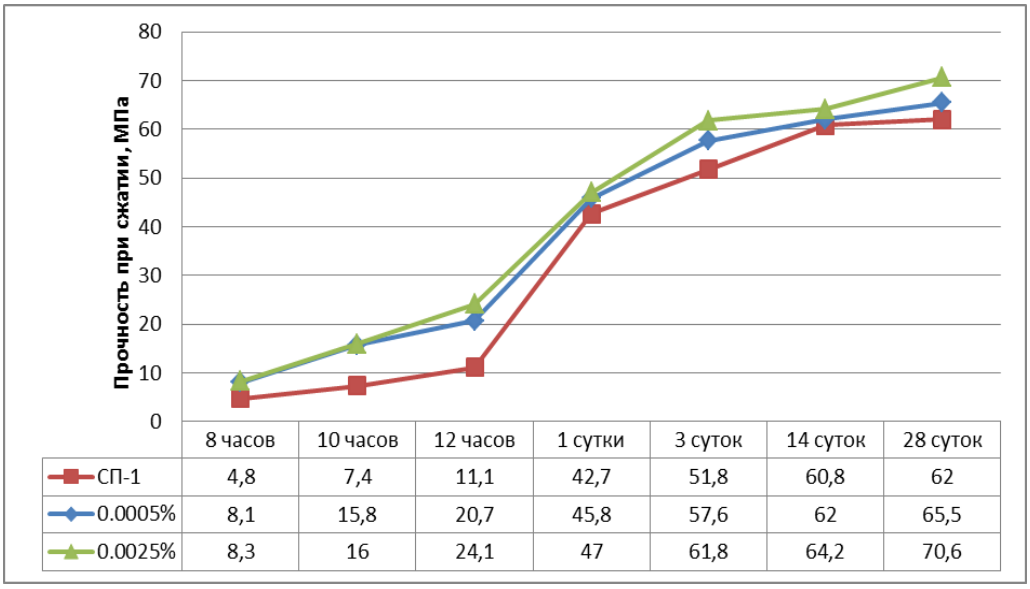
Таблица 2

Минералогический состав цементов

Содержание основных минералов				Содержание добавок
C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	SO_3
64	17	4	15	2,28

Для оценки влияния УНТ на прочность бетона из разработанного оптимального состава бетонной смеси формовались контрольные образцы-кубы размером 0,1 х 0,1 х 0,1 м, которые подвергались мягкому режиму ТВО

при 35°С до возраста 1 суток, а затем набирали прочность при нормальных условиях. Испытания образцов производили после 8, 10, 12 часов и после 1, 3, 14 и 28 суток. Зависимости изменения прочности при сжатии бетона от уровня микроконцентраций УНТ от расхода цемента представлены на рис. 2.



	8 часов	10 часов	12 часов	1 сутки	3 суток	14 суток	28 суток
СП-1	4,8	7,4	11,1	42,7	51,8	60,8	62
0.0005%	8,1	15,8	20,7	45,8	57,6	62	65,5
0.0025%	8,3	16	24,1	47	61,8	64,2	70,6

Рис. 2. Влияние концентрации УНТ на кинетику набора прочности высокопрочного бетона

Характер кривых на рис. 2 показывает, что введение в состав бетона нанодобавки на основе УНТ способствует повышению прочности бетона по сравнению с базовым составом без добавки. При этом наблюдается четкая картина значительногоувеличения прочности бетона особенно в ранние сроки твердения (10-12 часов). Уже через 8 часов твердения достигется двухкратное увеличение прочности бетона с добавой УНТ, хотя не достигается проектная распалубочная прочность, принятая более 15 МПа. В возрасте 10 и 12 часов прочность бетона превышает требуемые 15 МПа при уровне дозировки УНТ 0,0025-0,0005 мас.% от расхода цемента.

В возрасте 8, 10 и 12 часов (в ранние сроки твердения) увеличение прочности образцов с добавкой УНТ по сравнению с контрольными образцами составил 69, 114, 86% соответственно.

Проектные прочности образцов бетона с добавкой УНТ 0,0005 и 0,0025% в возрасте 28 суток составили соответственно 65,5 и 70,6 МПа, что соответствует спроектированному составу высокопрочного бетона класса В45.

Литература

1. Бурьянов А.Ф. К вопросу модификации структуры и свойств гипсовых материалов углеродными нанотрубками // Материалы XV Академических чтений РААСН - Межд. н/т конф. «Достижения и проблемы материаловедения и модернизации строительной индустрии. Т.II. Казань, 2010 г. –с. 272-274.

2. Грибачев В.П. Технология получения и сферы применения углеродных нанотрубок // Компоненты и технологии, 2008, №12. – с. 135-138.

3. Jung Inn Sohn, Seonghoon Lee, Yoon-Ho Song, Sung-Yool Choi, Kyoung-Ik Cho, Kee-Soo Nam. Patterned selective growth of carbon nanotubes and large field emission from vertically well-aligned carbon nanotube field emitter arrays.// Applied physics letters, 2001, №7. – С. 901 – 903.

4. Влияние добавки наномодификатора на основе углеродных нанотрубок на прочность цементного камня // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета", г. Казань, №2 (16) 2011, стр. 185-189.

НАНОМОДИФИКАЦИЯ СУХИХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА НЕАВТОКЛАВНОГО ПЕНОБЕТОНА*

Н.М. Красиникова, В.Г. Хозин,
ФГБОУ ВПО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет»

Аннотация. Описывается новый способ приготовления неавтоклавного пенобетона из сухой смеси, модифицированной тонкодисперсными порошками. Установлено распределение частиц по размерам (РЧР) тонкодисперсных порошков на лазерном анализаторе «HORIBA LA-950 V2». В результате модификации пенобетона получена прочность, близкая к прочности автоклавного газобетона.

Abstract. The new way of preparation non- autoclaved foam concrete from the dry mix modified тонкодисперсными by powders is described. Distribution of particles in the sizes (DPS) small dispersion powders on the laser analyzer «HORIBA LA-950 V2» is established. As a result of foam concrete updating the durability close to durability autoclaved aerated concrete is received.

Проблема энергосбережения в России приобретает критическую форму: дефицит энергии в регионах превратился в привычное явление. В то время как более 90% российского фонда зданий и сооружений, возведенных до начала 2000-х годов, не соответствуют действующим требованиям СНиП 23-02-2003 по строительной теплотехнике, и на единицу жилой площади у нас расходуется в 2–3 раза больше энергии, чем в европейских странах.

По расчетам НИИ «Теплопроект», головной организации Госстроя России, потребность в утеплителях к 2010 году достигнет 50–55 млн м^3, в том числе в жилищном строительстве — 25–30 млн м^3.

Среди всех современных теплоизоляционных строительных материалов является ячеистые бетоны, которые по комплексу технических, экономических и экологических показателей и, особенно, долговечности превосходят все другие конструкционно – теплоизоляционные материалы в строительстве. Это пенобетон и газабетон (автоклавный). Первый, хотя и имеет больший исторический возраст, однако до сих пор «не дотягивает» по прочности и трещиностойкости автоклавный газобетон. А поэтому, проблема увеличения его прочности и устранения усадочных трещин остается главной в достижении его конкурентоспособности.

Изделия из ячеистого бетона наилучшим образом адаптированы к сложным климатическим и экономическим условиям России. Они имеют ряд важных достоинств: невысокая средняя плотность (γ=100 -1200 кг/м^3), низкая теплопроводность (λ= 0.08 -0.38 Вт/м *С^0), пониженное водопоглощение (W= 8 – 22 %), огнестойкость. Экологическая оценка их производства положительна.

Неавтоклавный пенобетон является многофункциональным строительным материалом, производимый из недорогого и доступного сырья. Но, структурная прочность неавтоклавного пенобетона на два – три класса (до 50 %) ниже, чем у автоклавного газобетона.

Неавтоклавный пенобетон имеет влажностную усадку, в 2 – 4 раза превышающую этот показатель у автоклавного газобетона. По этим причинам, изделия из неавтоклавного пенобетона имеют низкую трещиностойкоть, что снижает долговечность строительных изделий из них и тормозит развитие производства пенобетона, особенно в монолитном строительстве. Одним из путей преодоления этих «врожденных» недостатков пенобетона является модификация его малыми добав-

ками (легирование), в т. ч. твердыми частицами наноразмерного интервала. Другой путь, более радикальный заключается в изменении самой технологии изготовления пенобетона.

Нами разработана технология изготовления механоактивированых сухих смесей для получения неавтоклавного пенобетона, лишенного присущих ему недостатков и близкого по свойствам к автоклавному газобетону. Технология и ее аппаратурное оформление достаточно просты, мало энерго -, и металлоемки. Состав сухих смесей включает все известные компоненты, в том числе жидкие пенообразователи, переходящие в процессе получения СС в сухое состояние (патент РФ № 2342347, дата приоритета от 18.01.2007). Нами было установлено, что оптимальный перевод жидкого пенообразователя в сухое состояние возможен химико – гидратационным способом.

Он заключается в механоактивации путем совместного помола составляющих сухой смеси (портландцемента, концентрированного раствора пенообразователя и водопонижающего реагента), что «созвучно» с технологией производства цементов низкой водопотребности (ЦНВ). Результатом новой технологии пенобетона, в первую очередь, - высокая прочность, близкая к прочности автоклавного газобетона (см. табл.1).

На кафедре технологии строительных материалов, изделий и конструкций КазГАСУ недавно «родился» НИЦ «НАНОТЕХ – СМ» одной из главных задач которого является исследование эффективности наномодифицирования строительных материалов на основе неорганических и полимерорганических вяжущих. В рамках программы работы этого НИЦ авторы статьи и сделали попытку наномодифицирования пенобетона, осозновая, что получить только наночастицы в узком интервале значений даже при интенсивном помоле невозможно, а лишь какая – то часть порошка может иметь размеры в наноинтервале, т.е. менее 100 нм.

В России начинается выпуск пенобетонов с применением наномодификаторов, главное преимущество которых состоит в существенном повышении физических показателей бетона [1,2,3,4]. Сделали такую попытку и авторы этой статьи.

В качестве исходных материалов использованы промышленно выпускаемые химические продукты и материалы: портландцемент ПЦ 500 Д0-Н Вольского цементного завода (C_3A=4,6%), синтетический пенообразователь ПБ-2000 - водный раствор солей алкилсульфатов первичных жирных спиртов со стабилизирующими добавками (ТУ 2481-185-05744685-01), химические добавки: суперпластификатор С-3 (ТУ 6-36-0204229-625-90), пластификатор ЛСТ (ТУ 81-04-225-79). В качестве модификаторов применяли хризотиловое волокно А-6К-30 (ГОСТ12871-93), аэросил, углеродные нанотрубки, наножелезо, микроволластонит.

Добавки – модификаторы вводили в готовую сухую смесь для пенобетона D400 в количестве 0.2% от массы цемента. Результаты влияния модификаторов на относительную прочность пенобетона при сжатии представлены на рис 1.

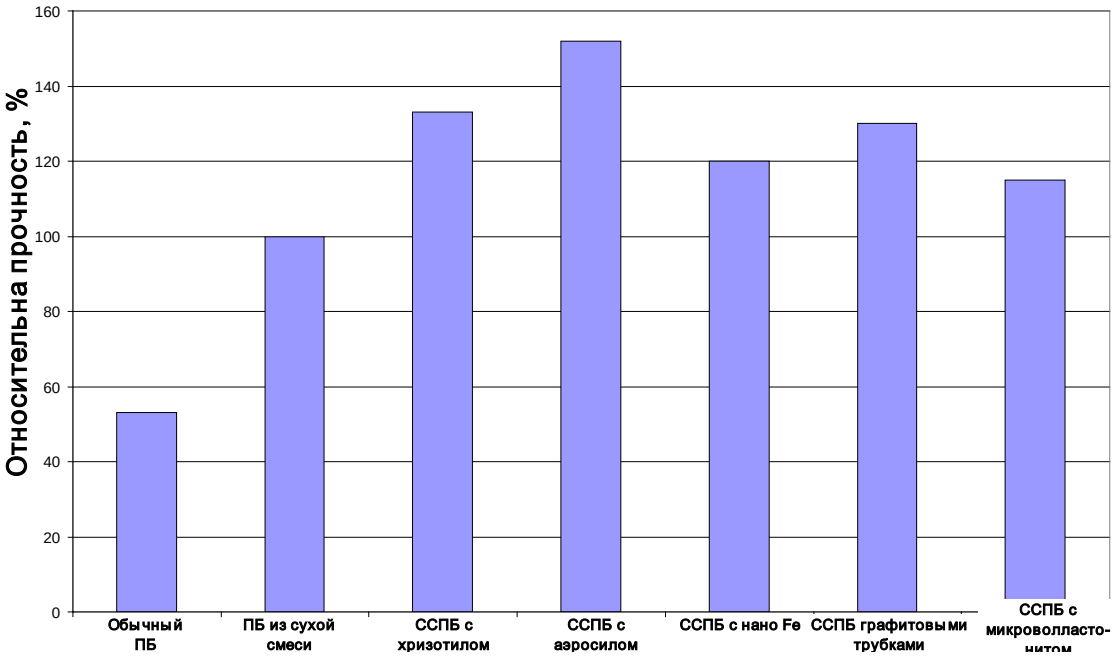


Рис. 1. Влияние модификаторов на прочность пенобетона D400 при сжатии

Из рис.1 видно, что прочность из сухой смеси в два раза выше пенобетона по традиционной технологии, а максимальный эффект модифицирования получен при модификации аэросилом (прочность пенобетона с аэросилом выше контрольного состава пенобетона из сухой смеси на 40%).

Перспективность ячеистого бетона очевидна, т.к. пенобетон из сухой смеси по свойствам приближается к автоклавному газобетону, поэтому он будет конкурентоспособным. К тому же применение сухих «пенобетонных» смесей открывает возможность производства изделий (блоков, плит и др.) и монолитных конструкций по предельно простой технологии, которая состоит в смешении с водой и заливке пенобетонной смеси в формы или опалубку непосредственно на строительной площадке. В результате этого можно ожидать сокращения продолжительности строительного процесса и снижения стоимости готового объекта, в частности жилья.

*Работа выполнена при финансовой поддержки «Ивестиционно – венчурного фонда» Республики Татарстан.

Литература

1. Юдович Б.Э, Зубехин С.А. Субмикрокристаллический пенобетон: новое в основах технологии. //Цемент и его применение,2009,№1, 81-85с.
2. Яковлев Г.И., Кодолов В. И., Крутиков В.Д., Плеханова Т.А., Бурьянов А.Ф., Керене Я. Нанодисперсная арматура в цементном пенобетоне // Технологии бетонов, 2006, № 3, 68-71 с.
3. Крутиков В.А., Колодов В.И.Ячеистые бетоны, содержащие наноструктуры. Десятые Академические чтения РААСН/ Изв-во Казанского государственного архитектурно – строительного университета. – Казань, 2006. – С. 246 – 251.
4. Войтович В.А., Фирсов Л.И. Утилизация гальваноношламов. Обезвоживание. Реагенты. Техника, 2005, № 13-14. – С.43-45.

НАНОМОДИФИКАЦИЯ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Л.Ф. Мубаракшина,
ФГБОУ ВПО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет»

Аннотация. Представлены результаты исследований, направленных на изучение наномодифицирования карбамидоформальдегидных смол латексом и гидрозолями, содержащими наночастицы оксидов металлов (кремния и алюминия), с целью повышения химической стойкости и улучшения физико-механических свойств отвержденных композитов на основе карбамидоформальдегидных связующих и строительных материалов на их основе.

Abstract. Results of researches aimed at studying the nanomodifying of urea-formaldehyde resins by latex and hydrosols containing the nanoparticles of metal oxides (silica and aluminum) to improve chemical resistance and physical and mechanical properties of cured composites based on urea-formaldehyde binders and building materials based on them are shown.

Ключевые слова: карбамидоформальдегидная смола, наномодификация, гидрозоли, древесно-полимерные композиты, карбамидный пенопласт.

Карбамидоформальдегидные смолы являются самыми дешевыми и крупнотоннажными среди других термореактивных смол. Тенденция наращивания объемов производства карбамидоформальдегидных смол, наметившаяся в 2010 году, сохранилась. По итогам первого полугодия 2011 года объемы выпуска карбамидоформальдегидных смол в России выросли по сравнению с аналогичным периодом прошлого года на 17% и составили порядка 130 тыс. тонн.

Лидером по производству товарных карбамидоформальдегидных смол в РФ попрежнему является компания «Метадинеа». На долю ее продукции по итогам первых двух месяцев 2011 года пришлось порядка 20% валового всероссийского выпуска продукта. Вторым крупнейшим производителей КФС в России является «Акрон». Доля его продукции в январе и феврале занимает 13%. Необходимо отметить, что доля КФС основных отечественных производителей в валовом производстве продукции в России в первые два месяца этого года не изменилась относительно сопоставимого периода прошлого.

Предпосылок к изменению ситуации на российском рынке карбамидоформальдегидных смол нет. Спрос на продукцию отечественного производства останется высоким. Производственные показатели отечественных предприятий, выпускающих карбамидоформальдегидные смолы, равно как и объемы потребления товарного продукта на внутреннем рынке, будут расти.

Карбамидоформальдегидные смолы широко применяются для изготовления пенопластов, древесностружечных, древесноволокнистых, ориентированно-стружечная плит, а также фанеры, специальных влагопрочных сортов бумаги и картона, а также для производства полимербетонов и лакокрасочных материалов. Однако существенным недостатком карбамидоформальдегидных смол является хрупкость и усадка, что негативно отражается на долговечности, эксплуатационных и физико-механических показателях строительных материалов и изделий на их основе.

Известно большое количество работ [1-4], заключающихся в химической модификации карбамидоформальдегидных смол на стадии синтеза. Здесь достигнуты дос-

таточно большие успехи,- создано и производится множество малотоксичных модифицированных смол.

На сегодняшний день разработаны малотоксичные с низким содержанием формальдегида, так называемые детоксицированных карбамидоформальдегидные смолы, которые удовлетворяют самым жестким гигиеническим требованиям. К примеру, древесностружечные плиты, полученные на основе детоксицированных карбамидоформальдегидных смол, по содержанию формальдегида относятся к классам безопасности Е-1 и Е-0.

Однако применение детоксицированных карбамидоформальдегидных смол не позволяет устранить усадку и проводит к незначительным эффектам упрочнения строительных материалов на их основе.

Среди различных путей улучшения свойств полимерных строительных материалов наиболее эффективным может стать тонкодисперсное и нанонаполнение, направленное на улучшение структуры и свойств самой полимерной матрицы (связующего) [5-7].

Одной из проблем при внедрении нанотехнологии в производство строительных материалов является технологические сложности диспергирования гомеапатических доз наномодификаторов в объеме материала.

С этой точки зрения, преимуществом карбамидоформальдегидные смолы явяется их водорастворимость, что предопределяет их совместимость с различными наномодификаторами.

А если рассматривать карбамидоформальдегидные смолы как макромолекулярные образования и полимерные системы (олигомеры) в силу особенностей своего строения они, по определению Иванчев С.С., они сами являются наноструктурными образованиями.

Цель научно-исследовательской работы – выявление закономерностей наномодификации карбамидоформальдегидных смол с целью получения теплоизоляционных материалов, клееных материалов из древесины (фанера), древесно-стружечных (ДСП), ориентировано-стружечных (OSB) и древесно-волокнистых плитных (ДВП) материалов строительного назначения с превосходящими «в разы» показателями технических свойств по сравнению с традиционными материалами. Основные задачи:

-выбор наномодификаторов на основе данных о минеральном, химическом и гранулометрическом составе;

-выявление особенностей влияния наномодификаторов различной природы на структуру, технологические и эксплуатационные свойства карбамидоформальдегидных полимеров;

-разработка древесно-полимерных и конструкционных пластиков и теплоизоляционных пенопластов на основе наномодифицированных карбамидоформальдегидных смол, с высокими физико-механическими свойствами, термостойкостью и пониженной горючестью, усадкой и минимальной эмиссией формальдегида.

В последнем случае одной из главных проблем является совершенствование существующих традиционных технологических процессов без значительных изменений.

Наилучшие прочностные показатели карбамидного полимера удалось достичь при механическом диспергировании в течение 2-3 минут. Водорастворимость и низкая вязкость карбамидных смол позволяет достичь высоких эксплуатационно-технических показателей наномодифицированного карбамидного полимера при высокоскоростном механическом диспергировании гидрозолей оксидов алюминия и водной дисперсии стирол-бутадиенового латекса, а также методом химического наполнения - методом in situ при использовании карбонатсодержащих компонентов, в частности доломита.

В последнем случае формирование наночастиц происходит непосредственно в среде карбамидного полимера, что дает возможность получать гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты, характеризующиеся не только максимально равномерным распределением наночастиц в объеме, но и прочным химическим взаимодействием между компонентами.

Наиболее эффективными нанонаполнителями оказались алюмозоль и латекс. Алюмозоль - золи оксида алюминия, представляющие собой коллоидные системы с наноразмерными частицами. Плотность -1,013 г/см3, pH -4,5, диаметр мицелл –8нм. Латекс - коллоидная система, представляющая собой водные дисперсии синтетических полимеров. Стирол-бутадиеновый латекс с соотношением стирола и бутадиена (65:35). Средний диаметр частиц – 110 нм; Водородный показатель – pH 7.

Получены первые результаты по наномодификации теплоизоляционного материала на основе карбамидоформальдегидной смолы – карбамидного пенопласта. При неизменных технологических параметрах (вязкость и время гелеобразования пеномассы) добились увеличения прочности на сжатие карбамидного полимера на 40-60 %, улучшения стойкости к агрессивным средам и теплостойкости на 30-40%. Установлено, что применение выбранных наномодификаторов, не влияет ни на реологические параметры производства карбамидного пенопласта (не наблюдается снижение кратности вспенивания), ни на клеящие свойства смолы в производстве ДВП, ДСП и OSB-плит. Кроме того, наблюдается резкое снижение количества свободного формальдегида в отвержденном полимере и изделиях на его основе (в 7-9 раз), что по европейскому стандарту соответствует классу E1 (E0) [8].

Литература

1. Алексеев В.Е. Производство карбамидоформальдегидных смол // Пластические массы, 2004, №5. - С. 46-48.
2. Лабзунов П.П. Проблемы и перспективы ценовой конкурентоспособности важнейших видов синтетических смол, пластмасс и изделий из них российских продуцентов // Пластические массы, 2003, №4. - С. 23-26.
3. Курта С.А., Федорченко С.В., Хабер М.В. Модификация карбамидоформальдегидных смол на стадии поликонденсации // Вопросы химии и хим. технологии, 2002, №3 - С.73-76.
4. Салазкин С.Н., Шитиков В.К., Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Шершнева В.О., Полищук О.Ф. Модификация карбамидоформальдегидных смол фенолами различного строения // Пластические массы, 2000, №10.-С 24-26.
5. Леонович А.А., Коврижных Л.П., Корнеев В.И. Золь диоксида кремния как компонент карбамидоформальдегидного адгезива // Журнал прикладной химии, 2002,- т. 75, вып. 8.
6. Дудкин Б.Н., Кривошапкин П.В., Кривошапкина Е.Ф. Влияние наночастиц оксида алюминия на свойства карбамидоформальдегидной смолы // Журнал прикладной химии, 2006, т.79, вып.9.
7. Qiaojia Lin , Guidi Yang, Jinghong Liu and Jiuping Rao. Property of nano-SiO2/urea formaldehyde resin // Frontiers of Forestry in China, Volume 1, Number 2.-p. 230-237.
8. Мубаракшина Л.Ф., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г., Зарипова В.М. Наномодификация карбамидоформальдегидных смол для производства строительных материалов // Известия вузов. КазГАСУ, 2010, №2 (14).-С.239-244.

НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Л.А. Абдрахманова [1], Р.К. Низамов [1], В.Г. Хозин [1], И.В. Колесникова [1], А.И. Бурнашев [1], А.Х Ашрапов.[1], В.И. Дергачев [2], Р.З. Азанов [2],
[1]ФГБОУ ВПО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет»,
[2]ООО «В+2», Республика Марий Эл, Волжский район

Аннотация. Рассмотрены принципы и структурные основы наномодифицирования полимерных строительных материалов на основе поливинилхлорида (ПВХ). Рассматривается возможность применения наноразмерных частиц в полимерных материалах, в частности для использования их в качестве возможного модификатора структуры поливинилхлоридных смесей.

Annotation. Principles and structural bases of nanomodifying polymeric building materials on the basis of polyvinylchloride (PVC) are considered. Application possibility nanodimensional particles in polymeric materials, in particular for their use as the possible modifier of structure of polyvinylchloride mixes is considered.

Ключевые слова: поливинилхлорид, наномодификация, древесно-полимерный композит.

Поливинилхлорид (ПВХ) прочно остается на 3 месте среди полимеров по производству и потреблению, при этом являясь полимерным материалом №1 в строительной индустрии. Причем, самым активным образом развивается спрос, и соответственно, производство профильно-погонажных изделий.

В данной работе представлены материалы по созданию высоконаполненных древесно-полимерных композитов (ДПК) на основе термопластов и высокопрочных композитов на основе традиционных наполненных ПВХ-рецептур [1-5].

ДПК - одна из перспективнейших, развиваемых и постоянно расширяющихся технологий в настоящее время. Рост потребления древесных пластиков, в первую очередь, обусловлен именно развитием ДПК на основе термопластов, как экологически чистых материалов. Традиционные ДПК на основе термореактивных фенол- и карбамидоформальдегидных смол, древесных стружек и опилок (ДСП, ДВП и МДФ) отличаются невысокими физико-механическими характеристиками, низкой водо- и биостойкостью и повышенной токсичностью.

Производство ДПК на основе термопластов является на данный момент одним из наиболее перспективных для получения высококачественных экологически чистых материалов. Практически все используемые ДПК являются жесткими композитами и используются для замены древесины в домостроении, садовой архитектуре, изготовления оконных и дверных профилей и других профильно-погонажных изделий, подоконников и мебели. Мировой рынок ДПК находится в стадии роста, и ежегодное увеличение объемов их производства за последние 7 лет составляет порядка 15%.

При создании ДПК речь прежде всего идет о высоконаполненных материалах с содержанием органического наполнителя более 50 масс.%, что позволит значительно снизить полимероемкость и стоимость получаемых материалов.

В мировой практике в качестве полимерных матриц обычно применяются три группы термопластичных полимеров: полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП) и поливинилхлорид (ПВХ). Композиты на основе ПВХ имеют ряд неоспоримых

преимуществ: повышенные прочностные показатели, разнообразие возможностей переработки, негорючесть и уникальная способность ПВХ к модификации с целью получения широкой номенклатуры изделий [5]. Однако, по объемам применения ПЭ и ПП занимают более 80%, а небольшой процент применения ПВХ объясняется сложностью его переработки ввиду низкой стойкости к энергетическим воздействиям и высокой вязкости расплавов.

Промышленное производство изделий из ДПК налажено во многих странах мира. Лидером мирового производства является США (около 70%), растет производство оконных и дверных профилей, кровельных и напольных материалов, автомобильных деталей и т.д.

В России рынок на стадии зарождения. Но интерес уже очень большой. Этому свидетельствуют и многочисленные специализированные конференции, форумы, публикации. Хотя производителей ДПК пока насчитывается всего несколько десятков, причем, как и во всем мире – это, в первую очередь, изделия на основе ПЭ и ПП. Хотя имеющиеся данные говорят о ряде преимуществ применения ПВХ перед другими термопластами. Во многих публикациях утверждается, что с ПВХ трудно работать, его нельзя использовать вторично, в составе ПВХ присутствует хлор, поэтому возникают экологические проблемы.

Да, работать и перерабатывать ПВХ-композиции сложнее, но никакой другой пластик не может сравниться с ним по оптимальному соотношению его стоимости и эксплуатационных свойств.

При создании высоконаполненных ДПК проводят модифицирование поверхности древесного наполнителя (в качестве которого, преобладающим образом, используется древесная мука марки 180) связующими агентами - веществами, обеспечивающими совместимость полимера и древесных частиц. Но все известные на сегодняшний день связующие агенты, эффективные в полиолефиновых матрицах, при попытке использования в ПВХ-композитах не дают положительного результата, иногда приводя даже к снижению показателей [6,7].

Поэтому поиск эффективных модификаторов для древесной муки, способствующих увеличению степени наполнения ПВХ и улучшению физико-механических и технологических характеристик этих строительных композитов, является актуальной научной и прикладной задачей. В настоящее время популярна модификация строительных материалов, в частности, на основе полимеров, нанодобавками, позволяющая создавать композиты нового поколения с улучшенными характеристиками при использовании микродоз модификаторов [8-13].

Наша разработка касается подбора связующего агента. Наиболее эффективными связующими добавками оказались кремнезоли, стабилизированные щелочью и имеющие pH=10,3, и углеродные нанотрубки (УНТ). В данной технологии многослойные углеродные трубки использованы в виде устойчивых водных суспензий, что позволяет разрешить ряд, как технологических, так и экологических проблем.

Введение в древесную муку кремнезоля или УНТ способствует блокированию кислотных центров на поверхности частиц древесной муки и усилению межфазного взаимодействия в системе «полимер-наполнитель», в результате чего возрастает степень наполнения без ущерба эксплуатационным показателям.

В случае использования, в частности, кремнезоля: удалось:

- повысить прочность при растяжении почти в 1,5 раза;
- повысить термостабильность в полтора раза (можно уменьшить поэтому содержание дорогого комплексного стабилизатора);

- снизить показатель водопоглощения и снизить горючесть за счет использования связующего агента неорганической природы.

Эффект модификации достигается при увеличении степени наполнения жестких ПВХ-композиций до 60 масс.%, а оптимальное содержание кремнезоля в композиции составляет 0,35 масс.%.

Технологический процесс может двухстадийным или одностадийным. Двухстадийный способ позволяет производить более качественные изделия, но при выборе соответствующего эффективного экструзионного оборудования одностадийный процесс считается более экономичным.

Использование нанодобавки предопределяет необходимость решения задачи введения малых доз в состав рецептуры полимерной смеси, т.к. оптимальная концентрация кремнезоля всего 0,35 % и равномерного его распределения в объеме. В этом плане предлагаются различные технологические решения.

Нами созданы высоконаполненные ПВХ-композиции строительного назначения с использованием древесной муки, модифицированной эффективными наноразмерными связующими агентами, в частности кремнезолем, являющимся экологически безопасной добавкой..

Вторая разработка связана с возможностью улучшения механических, то есть конструкционных свойств профилей из жестких рецептур на основе ПВХ. Здесь эффективными оказались углеродные нанотрубки в количестве до 0,002 м.ч. на 100 масс.ч. ПВХ, при этом повысилась прочность материалов и снизилась вязкость расплавов, что значительно сокращает энегозатраты на переработку.

В технологии производства таких изделий мы ориентировались на приготовление премиксов. Преимущество премиксов заключается в том, что их рецептура содержит достаточно высокую концентрацию нанонаполнителя (почти на порядок больше, чем в конечном материале), и потому достичь высокой однородности распределения нанодобавок значительно проще. В премиксе на поверхности частиц ПВХ сорбируются УНТ, снижающие накопление статического электричества и оказывая потому положительное влияние на процесс совмещения его с ПВХ и переработки композиции в экструдере.

Технологическая схема позволяет гибко выбрать желаемую цепочку от премикса как товарного продукта, до гранулята и готовых профильных изделий.

Положительная динамика технических показателей (табл.) разработанных композиций может быть перспективна для практической реализации и дальнейшего совершенствования рецептуры и технологии.

Таблица

Сравнительные эксплуатационные показатели ПВХ-композитов на основе исходной и модифицированной 0,35% кремнезолем древесной муки

Показатель	Древесная мука, на 100 масс.ч. ПВХ		
	Исходная, 50 масс.ч.	Модифицированная 0,35% кремнезолем	
		50 масс.ч.	100 масс.ч.
Прочность при растяжении, МПа	31	38	32
Модуль деформации при растяжении, МПа	700	1000	1300
ПТР, г/10 мин	0,22	0,32	0,1
Термостабильность, мин	82	86	105
Истираемость, мкм	75	61	74
Микротвердость по Виккерсу, кгс/мм^2	12,6	17,5	15,7

Литература

1. Колесникова И.В., Бурнашев А.И., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К. Получение высоконаполненных древесно-полимерных композитов на основе ПВХ Известия вузов. Строительство. 2010, №11-12.С.32-37.

2. Abdrakhmanova L.A., Khozin V.G., Burnaschtv F.I., Nizamov R.K. Nano-modified wood0polymer composites on the basis of polyvinylchloride /Third International Conference on Nano-Nechnology in construction (NTC 2011).- 2011.- Cairo-Egypt.- P.23.

3. Ашрапов А.Х., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Хозиг В.Г. Исследование ПВХ-композиций с углеродными нанотрубками /научный интернет-журнал Нанотехнологии в строительстве.-2011.№3. С. 13-24.

4. А.И.Бурнашев, Л.А.Абдрахманова, Р.К.Низамов, В.Г.Хозин, И.В.Колесникова, Ф.Х.Фахрутдинова Наномодифицированная древесная мука – эффективный наполнитель поливинилхлоридных композиций //Строительные материалы. – 2011. – №9. – С.72-74.

5. Абдрахманова Л.А. Наномодификаторы для строительных материалов на основе линейных и сетчатых полимеров /Строительные материалы, 2011. - №7.- С.61-63.

6. Уилки, Ч., Саммерс, Дж., Даниелс, Ч. Поливинилхлорид / Ч. Уилки, Дж. Саммерс, Ч. Даниелс. Пер. с англ. под ред. Г.Е. Заикова. – СПб.: Профессия. – 2007. – 728 с.

7. Клесов, А.А. Древесно-полимерные композиты / А.А. Клесов. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 736 с.

8. Фаликман В.Р. Об использовании нанотехнологий и наноматериалов в строительстве. Часть 2. /Нанотехнологии в строительстве. 2009 №2. с 10-21.

9. Чернышов Е.М. Нанотехнологические исследования строительных композитов: общие суждения, основные направления и результаты /Нанотехнологии в строительстве. 2009. №1. с 45-49.

10. Огрель Л.Ю., Строкова В.В., Ли Я. Наследование полимерными композитами структур наноразмерных неорганических наполнителей /Строительные материалы. 2009. № 9. С. 75-77.

11. Хозин В.Г., Низамов Р.К. Полимерные нанокомпозиты строительного назначения /Строительные материалы, 2009. № 8. С. 33-35.

12. Ашрапов А.Х., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К. Разработка эффективных способов введения наномодификаторов в ПВХ композиции /сборник трудов IX чтений РААСН, Казань, 2010, С. 267-271.

13. Zhang L., Chen X., Li C. Mechanical properties of PVC/nano-CaCO3 composites /Journal of materials science. 2005. is. 40, P. 2097-2098.

ОТРАСЛЕВОЙ ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР КОЛЛЕКТИВНОГО ПОЛЬЗОВАНИЯ «СИСТЕМЫ ВОДОСНАБЖЕНИЯ И ВОДООТВЕДЕНИЯ, ИНЖЕНЕРНАЯ ЭКОЛОГИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИИ В ПРОЦЕССАХ ПОДГОТОВКИ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД»

А.Б. Адельшин[1], А.В. Бусарев[1], А.С. Селюгин[1], Л.Р. Хисамеева[1], Д.М. Кордончик[1], В.П. Горячкин[2], Р.И.Салимов[2],

[1]ФГБОУ ВПО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет»,

[2]ГУП РТ «Татарстанский центр научно-технической информации», г. Казань

Аннотация. Рассмотрено создание отраслевого информационного центра коллективного пользования; приведены организационная и информационная структура, цели и задачи данного центра; показаны возможности его применения.

Abstract. We consider the creation of industrial information center for communities, its organizational and informational structure, aims and objectives of the center, and demonstrate its application possibilities

Ключевые слова: нанотехнологии, природные и сточные воды, инженерная экология, отраслевой информационные центр, системы водоснабжения и водоотведения.

В Республике Татарстан (РТ) разработана стратегия научной и инновационной деятельности на период до 2015г., определенная Указом Президента РТ №Уп-243 от 17.06.2008г. Кабинетом Министров РТ подготовил в исполнение данного Указа план мероприятий, утвержденный Постановлением № 319 от 18.05. 2009г. Руководствуясь этими документами Казанский государственный архитектурно-строительный университет (КГАСУ) и Татарстанский Центр научно-технической информации (ТатЦНТИ) создали отраслевой информационный центр коллективного пользования «Системы водоснабжения и водоотведения, инженерная экология и нанотехнологии в процессах подготовки природных и сточных вод» (ОИЦКП).

Целью создания ОИЦКП является формирование информационной инфраструктуры образовательной и научно - технической деятельности в области подготовки природных и сточных вод; обеспечение распространения научных исследований и разработок в реальный сектор экономики нашей страны; повышение качества высшего образования для студентов и аспирантов специальности 270112 «Водоснабжение и водоотведение».

Создание ОИЦКП улучшит взаимодействие ученых ВУЗов с научными и проектными организациями РТ, органами власти нашей республики; будет способствовать укреплению научных связей ВУЗов различных регионов Российской Федерации (РФ), а также зарубежных стран; будет способствовать внедрению инновационных технологий в предметную среду обучения; поможет в создании совместных исследовательских коллективов; в проведении научных конференций и семинаров.

Развитие ОИЦКП позволит решить ряд важных задач: повысить уровень научных исследований в области подготовки природных и сточных вод; создать общее информационное пространство; обеспечить равные возможности для учебных заведений по доступу к базам современных информационных ресурсов; повысит качество подготовки студентов и аспирантов.

ОИЦКП создается на базе кафедры «Водоснабжение и водоотведение» КГАСУ и размещается в кабинете активного обучения данной кафедры.

ОИЦКП имеет следующие технические характеристики: существующая компьютерная сеть, операционная система не ниже WinXP, объем жесткого диска сервера не менее 300Гб, доступа к системе Интернет.

ТатЦНТИ предоставляет ОИЦКП возможность пользования специализированной базой нормативно-технической и патентной информацией фонда информационных ресурсов научно - технического развития РТ. Этот фонд размещен в центральной научно - технической библиотеке ТатЦНТИ. Он включает в свой состав фонды нормативно-технической документации, патентной информации и информационно-справочный.

Фонд информационных ресурсов ТатЦНТИ, который становиться доступным для студентов, аспирантов и сотрудников КГАСУ, содержит более 4 млн. документов в электронном виде и на бумажных носителях, среди них: нормативные и отраслевые документы РФ – технические регламенты, ГОСТ, ТУ, ОСТ, СНиП, РД, ГЭСН и др.; международные стандарты – ISO, MEK, DIN, BS, AFNOR и др.; патенты РФ; изобретения стран мира; периодические издания, методические и справочные материалы; тематические электронные сборники документов; нормативно-правовые базы, базы промышленных каталогов, НИОКР, адресные базы.

Данные информационные материалы могут быть использованы студентами КГАСУ в процессе курсового и дипломного проектирования, аспирантами и сотрудниками данного ВУЗа при их научно-исследовательской деятельности, всеми, кто занимается изобретательской деятельностью в процессе проведения патентного поиска.

КГАСУ в свою очередь в рамках информационного обмена будет предоставлять ТатЦНТИ сведения о своих научно - исследовательских и научно - конструкторских разработках в области подготовки природных и сточных вод.

На кафедре «Водоснабжение и водоотведение» КГАСУ уделяется большое внимание по внедрению инновационных технологий, оснащению лабораторий новейшим оборудованием в процессе подготовки студентов и аспирантов специальности 270112. Так, в процессе обучения кроме ОИЦКП широко используются:

-кабинет активного обучения, предназначенный для организации и проведения активных методов обучения студентов (в т.ч. деловые игры, игровые занятия и т.д.) и информационно-коммуникационных технологий обучений (мультимедийные презентации, поиск информации в Интернете, обмен информацией с использованием электронной почты и др.;

-многофункциональная автоматизированная комплексная учебно-исследовательская лаборатория (МАКУИЛВ) предназначенная для проведения практических и лабораторных занятий;

-учебно-исследовательская лаборатория «Очистка и контроль качества природных и сточных вод» (УИЛ ОККПСВ);

-учебно-исследовательская лаборатория «Инновационные технологии, оборудования систем водоснабжения и водоотведения» (УИЛ ИТОСВВ), внедренная совместно с Австрийской компании E. Hawle Armaturenwerke GmbH в мае 2011г.

В дальнейшем согласовано совместное сотрудничество компании Hawle и кафедры ВиВ в проведении международных научных конференций, оснащение лаборатории новейшей продукцией компании по мере появления ее на рынке.

В настоящее время ведутся активные работы совместно с компанией «Standartpark» производителя систем поверхностного и внутреннего водоотвода, а также систем очистки поверхностных стоков по созданию учебно-исследовательской лаборатории «Водоотведение и очистка поверхностных стоков».

Все данные разработки будут использованы при организации на базе кафедры ВиВ КГАСУ инновационной площадки.

МОДИФИКАЦИЯ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ МНОГОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Г.И. Яковлев[1], Г.Н. Первушин[1], С.Н. Леонович[2], А.Ф. Бурьянов[3], И.А. Пудов[3], Mohamed Saber[4], И.Г Дулесова[5],

[1]Ижевский государственный технический университет, Россия
[2]Белорусский национальный технический университет, Белоруссия
[3]ВНИИСТРОМ им. П.П. Будникова, Россия,
[4]Египетско-Российский университет, Египет,
[5]Ижевский государственный технический университет, г. Ижевск

Аннотация. В работе исследуется бетон плотной структуры на основе портландцемента, модифицированный углеродными нанодисперсными системами. В качестве модифицирующих добавок использовались углеродные нанотрубки Graphistrength™ корпорации «Arkema», диспергированные в гидродинамической установке в растворе поверхностно-активного вещества Полипласт СП-1. Отмечается прирост прочности мелкозернистого бетона на изгиб на 45,1%, на сжатие на 96,8%. Повышение прочности бетона связано с изменением морфологии кристаллогидратных новообразований, обеспечивающих формирование малодефектной структуры цементной матрицы повышенной плотности по поверхности твердых фаз в составе бетона.

Стоимость композиционных материалов строительного назначения в основном определяется стоимостью вяжущего, в то же время применяемые вяжущие имеют огромный потенциал в повышении механических характеристик за счет направленного изменения структуры матрицы при модификации протяженными углеродными наносистемами. При разработке цементных бетонов с улучшенными механическими свойствами рационально использование в качестве модифицирующих добавок углеродных нанодисперсных систем [1, 2]. Установлено [3 - 5], что введение углеродных наносистем в состав минеральных вяжущих матриц приводит к ее структурированию с формированием кристаллогидратных новообразований повышенной плотности и прочности.

Основной целью работы является установление возможности модификации структуры плотного цементного бетона нанодисперсной добавкой в виде многослойных углеродных нанотрубок Graphistrength™ корпорации «Arkema» и влияние их на структуру, минералогический состав и свойства модифицированной цементной матрицы.

Основной причиной недостаточного влияния наносистем на структуру и свойства модифицируемой цементной матрицы является неполная диспергация углеродных нанотрубок. При синтезе они объединяются в клубки или гранулы, размеры которых могут достигать 400 - 900 мкм, обладая при этом высокой поверхностной энергией. При этом наночастицы трудно распределяются на единичные наноструктуры в водной дисперсионной среде и требуют специальных технологий по их диспергации. Главная задача при работе с углеродными нанотрубками – дезинтеграция пучков и крупных агломератов, возникающих при синтезе, и обеспечение их стабилизации в водной суспензии и устойчивости суспензий нанотрубок при хранении.

Для стабилизации суспензий с наноструктурами используются различные поверхностно-активные вещества (сурфактанты) [7], молекулы которого адсорбируются на межфазной границе твердое тело – жидкость, окружая отдельные нанотрубки и их пучки. При адсорбции ПАВ на поверхности нанодисперсных частиц поверхностное натяжение уменьшается. Чем плотнее упаковка ПАВ на поверхности, тем больше снижение поверхностного натяжения [8-9].

Диспергации подвергались многослойные углеродные нанотрубки Graphistrength™ корпорации «Arkema», которые состоят из нескольких слоев нанотрубок с

внешним диаметром от 10 до 15 нм, длиной от 1 до 15 мкм и средней плотностью 50-150 кг/м^3.

Благодаря диспергации углеродных наносистем в гидродинамической установке, были получены углеродные наносистемы с эффективным диаметром в 168,3 нм с наименьшим значением диаметра в 73,3 нм.

В суспензиях неизбежны процессы седиментации из-за разности плотностей дисперсионной среды и дисперсной фазы. Со временем частицы твердой фазы агрегируют и оседают. После выдержки суспензии в течение 30 дней в результате коагуляции эффективный диаметр наносистем составил 403,7 нм. Седиментация является обратимым процессом, и суспензию можно довольно легко редиспергировать повторной обработкой в диспергаторе.

Изготовление образцов для механических испытаний производили по стандартной методике. Применялись образцы-балочки размером 40х40х160 мм. Были исследованы свойства мелкозернистого цементного бетона на портландцементе марки ПЦ400-Д0 и кварцевом песке с модулем крупности $М_к$ = 3,08.

В качестве сурфактантов при диспергации углеродных нанотрубок были использованы карбоксилметилцеллюлоза в сочетании с суперпластификатором Полипласт СП-1. Натриевая карбоксиметилцеллюлоза является аниоактивным полимером, продукт взаимодействия целлюлозы с монохлоруксусной кислотой. Суперпластификатор Полипласт СП-1 представляет смесь натриевых солей полиметиленнафталинсульфокислот.

Микроструктура м микроанализ цементной матрицы бетона исследовалась на растровых электронных микроскопах FEI Quanta 200, XL 30 ESEM-FEG фирмы PHILIPS и JSM JC 25S фирмы «JEOL.

Анализ размеров наносистем в суспензиях проводился на приборе BI-MAS/plus 90.

Полное тепловыделение и скорость изменения тепловыделения исследовалось в термосном калориметре.

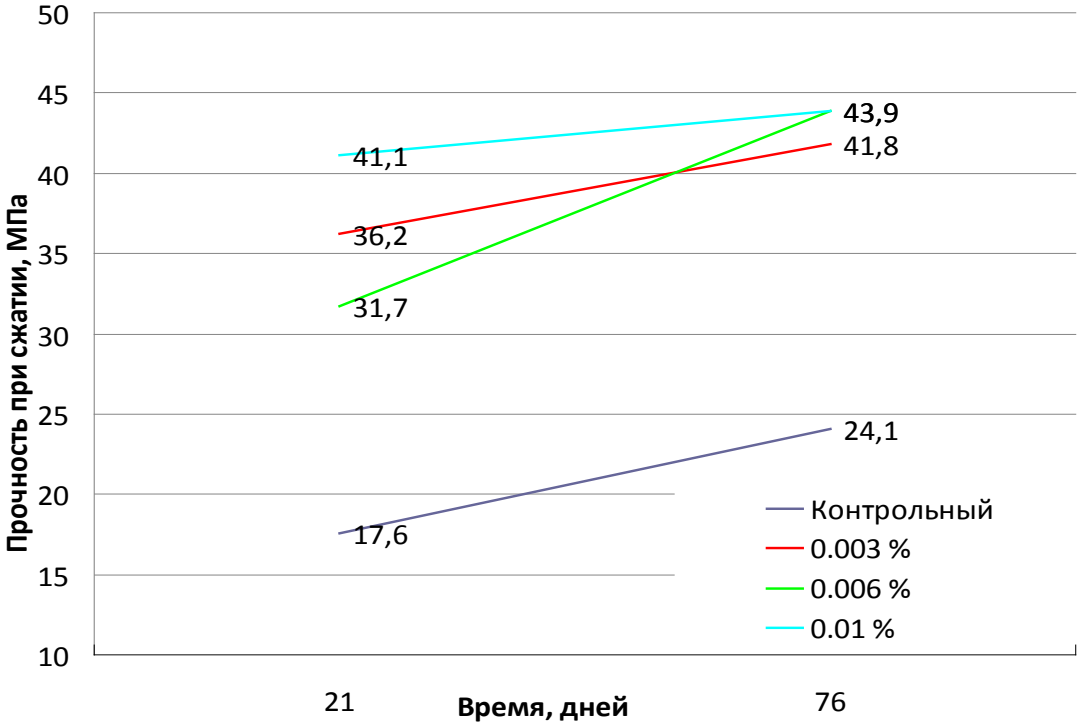
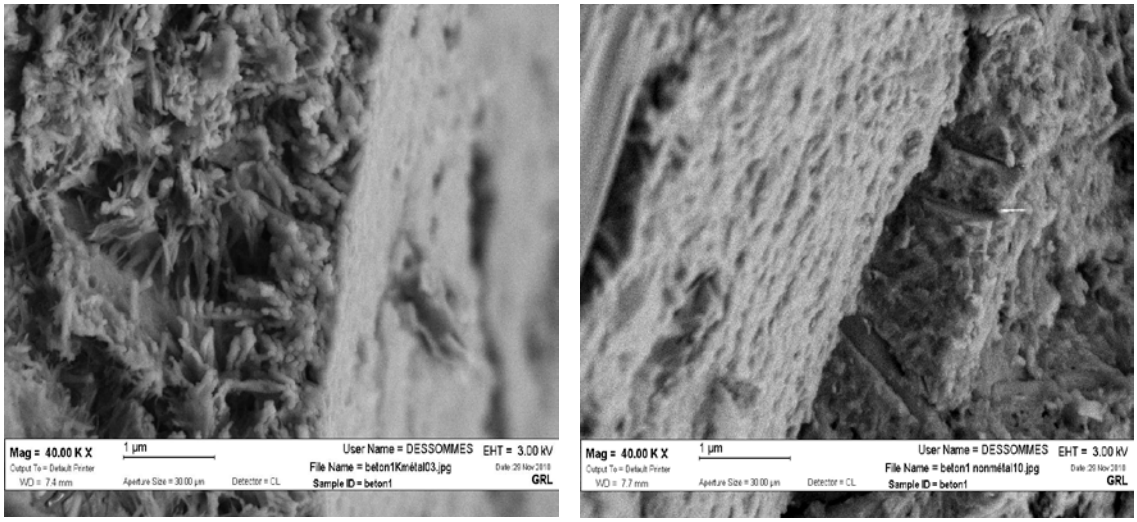


Рис. 1. Влияние углеродных нанотрубок на прочность модифицированного цементного бетона

Оптимальное содержание углеродных нанотрубок при определении прочности образцов-балочек на растяжение при изгибе составило 0,006 % от массы цемента (рис. 1). Прочность на изгиб достигла 3,35 МПа (у контрольного образца – 2,31 МПа), что дает увеличение прочности на 45,1%. Оптимальное содержание нанотрубок при определении прочности балочек при сжатии составило 0,006 % от массы цемента. При этом прочность на сжатие достигла 36,33 МПа (у контрольного образца - 18,46 МПа), что составляет прирост прочности на 96,8 %.

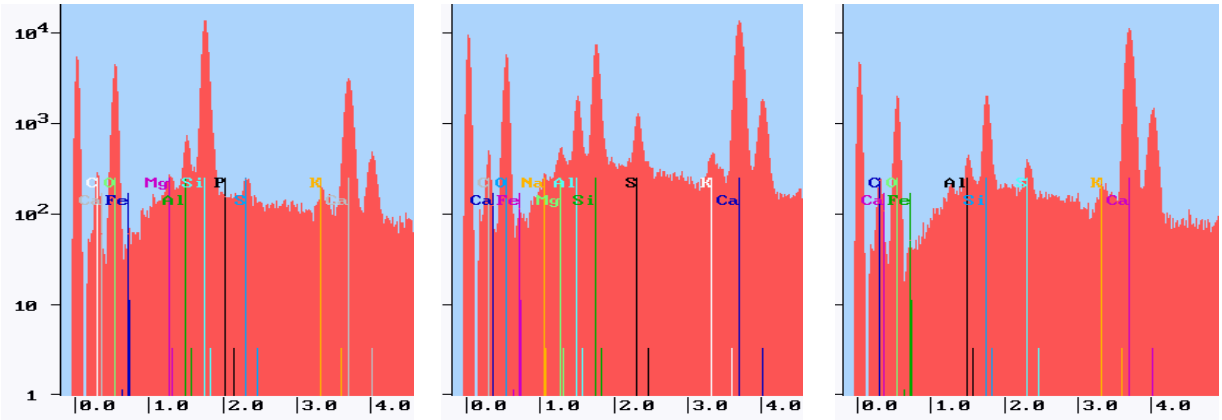
Анализ микроструктуры при больших увеличениях показал, что в контактной зоне цементной матрицы без модифицирующих углеродных нанотрубок наблюдаются кристаллы гидросиликатов кальция рыхлой структуры, а контактная зона имеет дефекты структуры (рис. 2а). Структурирование цементной матрицы после введения дисперсии углеродных нанотрубок приводит к формированию плотной оболочки толщиной от 1 до 5 мкм с морфологией кристаллогидратов, ориентированных вертикально к поверхности твердой фазы (рис. 2б).



а) **б)**

Рис. 2. Морфология новообразований в межфазном слое на границе заполнителя: (а) – рыхлая цементная матрица без углеродных нанотрубок, (б) – модифицированная цементная матрица

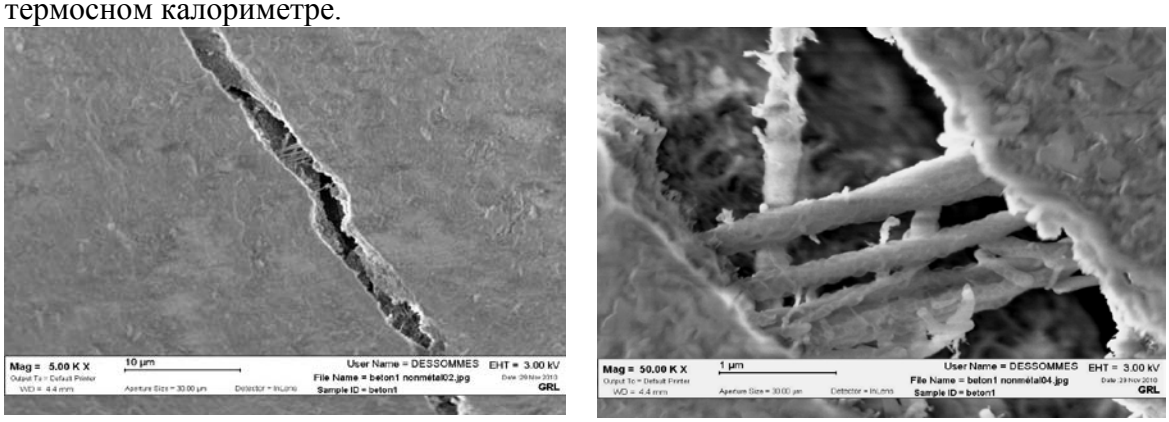
Проведенный микроанализ элементного состава структурированного слоя цементной матрицы на поверхности твердой фазы показал изменение соотношения между содержанием атомов кремния и кальция по толщине слоя (рис. 3). Так, на границе между твердой фазой и цементной матрицей отмечено существенное повышение интенсивности пиков, соответствующих атомам кальция, что позволяет говорить о повышении основности гидросиликатов кальция (рис. 3в). По мере отдаления от граничного слоя нарастает интенсивность пиков, соответствующих атомам кремния (рис. 3б, а).



а) **б)** **в)**

Рис.3. Микроанализ структурированного слоя гидросиликатов кальция: (а) – на внешней оболочке слоя, (б) – внутри оболочки, (в) – на границе между твердой фазой и цементной матрицей

Гидросиликаты кальция отмечены в зарастающих усадочных трещинах, рост которых тормозится армирующим эффектом углеродных нанотрубок (рис. 4). Анализ диаметра нанотрубок явно превышает исходный диметр нанотрубок, который с учетом наличия на поверхности нанотрубок ПАВ составляет 40 - 50 нм. На рис. 4б диаметр нанотрубок составляет 300 - 400 нм, что свидетельствует о покрытии нанотрубок слоем гидросиликатов кальция, что также подтверждено работой [8]. При этом в статье отмечается, что в силу высокой активности зарастание поверхности наступает в первые часы гидратации портландцемента. По всей видимости это связано с тем, что введение дисперсий нанотрубок интенсифицирует процессы гидратации портландцемента, что подтверждено исследованиями в термосном калориметре.

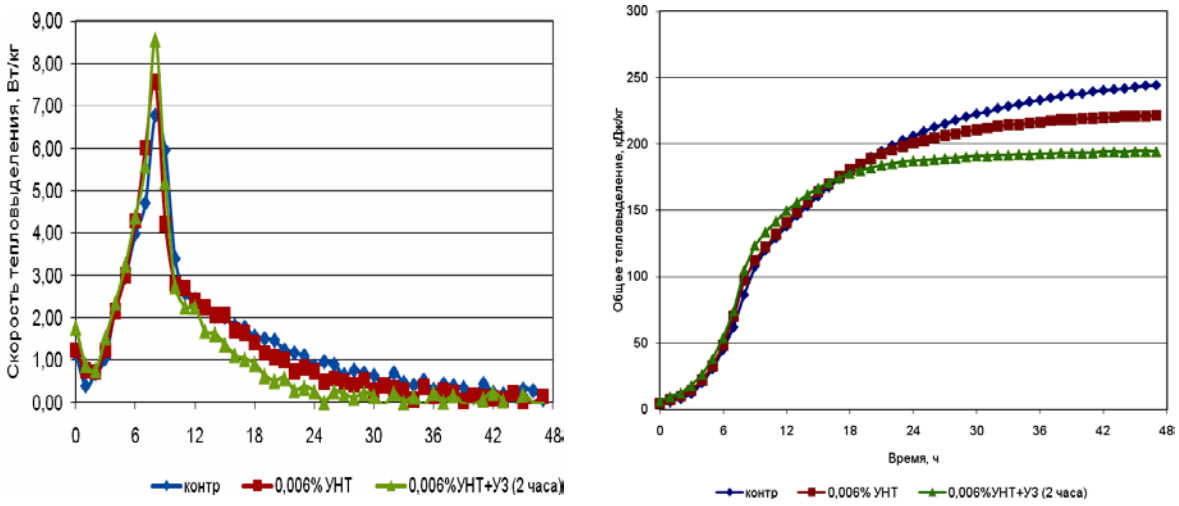


а) **б)**

Рис. 4. Зарастающая трещина в структуре цементной матрицы, модифицированной углеродными нанотрубками (а), фрагмент трещ ины с нанотрубками, покрытыми гидросиликатами кальция

Для изучения кинетики гидратации цемента в присутствии многослойных углеродных нанотрубок было проведено исследование полного тепловыделения и скорости изменения тепловыделения в термосном калориметре (рис. 5). Проведенные исследования показали, что введение многослойных углеродных нанотрубок вызывает повышение скорости протекания гидратационных процессов, выражающееся в увеличении скорости тепловыделения при образовании кристаллогидратных новообразований на этапе формирования первоначально каркаса (рис. 5а). В процессе формирования структурированных слоев повышенной плотности

на поверхности цементных частиц интенсивность гидратации цемента уменьшается, соответственно, снижаются экзотермические процессы при твердении цементной матрицы, что наглядно отражается на интегральных кривых тепловыделения цементного камня, модифицированного углеродными нанотрубками (рис. 5б). При этом отмечается, что дополнительная обработка дисперсий с нанотрубками перед введением их в бетонную смесь позволяет ускорить структурообразование, отражающееся на форме кривых тепловыделения. Микроанализ элементного состава подтверждает снижение диффузии ионов кальция через структурированную оболочку, что приводит к формированию в контактной зоне на поверхности частиц цемента гидросиликатов кальция повышенной основности.



а) **б)**

Рис. 5. Влияние углеродных нанотрубок на скорость тепловыделения (а) и общее тепловыделение (б) при гидратации цемента

Анализ морозостойкости бетона, показал повышение показателя морозостойкости с F200 для контрольных образцов до F300 для опытных образцов бетона, модифицированного дисперсией многослойных углеродных нанотрубок. Морозостойкость цементного камня определяется прежде всего пористостью структуры. В цементных бетонах, модифицированных дисперсиями углеродных нанотрубок, вследствие наличия структурированных слоев цементной матрицы, пористость значительно снижается за счет уплотнения новообразований. Плотная структура цементного камня предопределяет понижение его водопоглощения и, соответственно, снижает деформации бетона при кристаллизации воды при воздействии на бетон низких температурах.

Возможно, повышение морозостойкости бетона связано с дополнительным наноармированием структуры цементного камня в бетоне. Как видно из рис. 10, трещины, формирующиеся в цементном при испытании его на морозостойкость, преобладают в контрольном образце, приготовленном без модифицирующих углеродных нанотрубок. Рост микротрещин в опытном образце сдерживается равномерно распределенными в цементном камне многослойными углеродными нанотрубками.

Таким образом, результаты исследования показывают, что в процессе хранения суспензии углеродные нанотрубки склонны к коагуляции с образованием агломератов с размерами в несколько микрометров. Следовательно, для более эффективного обеспечения равномерного распределения нанотрубок в минеральных вяжущих матрицах необходимо применение свежеприготовленных суспензий.

Введение дисперсий углеродных нанотрубок в цементные бетоны плотной структуры позволяет улучшать механические характеристики материала. При этом существенное влияние на механические характеристики бетона оказывает вид пластифицирующей добавки, используемой при диспергации углеродных нанотрубок.

При использовании пластифицирующей добавки Полипласт СП-1 прочность бетона модифицированного дисперсией углеродных нанотрубок в количестве 0,006 % от массы портландцемента повышается на 96,8 %.

Анализ микроструктуры новообразований в цементной матрице показывает, что модификация цементных бетонов многослойными углеродными нанотрубками меняет морфологию кристаллогидратов с формированием контактных зон повышенной плотности по поверхности твердой фазы. Такая структура обеспечивает повышение прочности цементного бетона и морозостойкости, что подтверждается результатами физико-механических испытаний бетона, модифицированного многослойными углеродными нанотрубками.

За помощь в проведении экспериментов авторы выражают благодарность руководителю института "Строительных материалов" Технического университета г. Дрездена доктору, профессору В.С. Мещерину, а также сотрудникам института С. Хемпель и А.М. Соболькиной.

Литература

1. Староверов В.Д. Структура и свойства наномодифицированного цементного камня. Автореф. дис. канд. техн. наук. СПб., 2009. – 19 с.

2. Липанов А.М., Тринеева В.В., Кодолов В.И., Яковлев Г.И., Крутиков В.А., Волкова Е.Г. Получение углеродных металлсодержащих наноструктур для модификации строительных композиций // Альтернативная энергетика и экология. № 8 (64), 2008. - С. 82-85.

3. G. Yakovlev, Ja. Kerienė, T. Plechanova, V. Krutikov. Nanobewehrung von Schaumbeton. In: Beton- und Stahlbetonbau, Vol. 102, Is. 2 , 2007, p. 120–124.

4. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Крутиков В.А., Макарова И.С., Мачюлайтис Р., Фишер Х.-Б. Газобетон на основе фторангидрита, модифицированный углеродными наноструктурами // Строительные материалы, № 3, 2008. – С. 70-72.

5. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Бурьянов А.Ф., Кодолов В.И., Крутиков В.А., Фишер Х.-Б., Керене Я. Модификация поризованных цементных матриц углеродными нанотрубками // Строительные материалы, № 3, 2009. – С. 99 – 102.

6. Холмберг К. Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества полисмеры в полных растворах / Пер. с англ. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 528 с.

7. Tadros, T. F. Applied surfactants: principles and applications. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2005. – 654 p.

8. Rasaiah, J. C. Statistical mechanics of strongly interacting systems: liquids and solids, in I. H. Moore; N. D. Spencer, Eds. Encyclopedia of chemical physics and physical chemistry, vol. 1: fundamentals, Bristol: Institute of Physics, 2001. – P. 379 - 476.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОД-КРЕМНЕЗЕМИСТОЙ НАНОДИСПЕРСНОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ БЕТОНОВ

Н.П. Лукутцова, А.А. Пыкин, С.В. Васюнина,
ФГБОУ ВПО «Брянская государственная инженерно-технологическая академия»,
г. Брянск

Аннотация. Представлены результаты исследований влияния наночастиц углерод-кремнезема, полученных ультразвуковым способом из техногенного шунгитового сырья, на свойства цементного камня и мелкозернистого бетона. Обоснована экологическая безопасность технологии производства разработанной нанодобавки.

Annotation. Results of investigations of the influence of carbon-silica nanoparticles derived from man-made ultrasonically schungite raw materials, the properties of the cement paste and fine-grained concrete. Reasonable environmental safety technology developed nanodispersed admixture.

Ключевые слова: шунгитовые отходы, ультразвуковое диспергирование, углерод-кремнеземистая нанодисперсная добавка, эффективность, экологическая безопасность.

В настоящее время большинство технологий получения нанодисперсных веществ характеризуется повышенной экологической опасностью, обусловленной необходимостью применения высоких давлений, плазмы, дугового разряда, высокотоксичных реактивов (толуола, изопропанола, элитеноксидов, сильных кислот и др.) с многостадийной химической очисткой. При этом одним из опасных факторов для здоровья рабочего персонала является появление воздушных взвесей наночастиц как побочного продукта их производства. По данным ряда исследований, попадание взвешенных наночастиц в организм человека может привести к воспалению легочной ткани, поражению сердечно-сосудистой системы, печени и почек [1].

Поэтому важнейшим объектом исследования при оценке экологической безопасности, связанного с развитием нанотехнологий в строительной индустрии, энергетике, электронике, биотехнологиях, авиакосмической технике, приборостроении и других отраслях промышленности, является степень потенциальной опасности наноматериалов для здоровья человека и окружающей среды как в процессе их получения, так и при непосредственном применении.

Целью работы является исследование эффективности углерод-кремнеземистой нанодисперсной добавки для бетонов и оценка экологической безопасности технологии ее получения.

В качестве основного сырья для получения углерод-кремнеземистой нанодисперсной (УКН) добавки использовались отходы от производства декоративных облицовочных изделий из шунгитовых пород III вида с содержанием углерода 29,8 % и диоксида кремния 56,2 %.

Характерной особенностью шунгитовых пород является их двухкаркасная структура. В каркасе, образованном достаточно равномерно распределенными минеральными кристаллическими частицами с преобладанием кремнезема SiO_2 размерами от 1-2 до 10-12 мкм, расположена матрица из фуллереноподобных глобул углерода с размерами 10-20 нм [2].

Несмотря на отсутствие химических связей между кремнеземом и углеродом, в составе шунгитовых пород они представляют собой две взаимопроникающие фазы с контактной поверхностью около 20 $м^2/г$ и не разделяются даже при диспергировании до размеров 1 мкм.

Биполярная углерод-кремнеземистая структура шунгитов обусловливает проявление у пород таких физико-химических свойств, как высокие показатели по прочности, плотности, твердости, стойкости к истиранию, удару и воздействию сильноагрессивных сред, адсорбционной активности, антибактерицидности, а также теплопроводности и способности проводить электрический ток, экранировать или поглощать вредные высокочастотные, сверхвысокочастотные электромагнитные и геомагнитные излучения [3].

Известно, что наличие гидрофобной углеродной пленки на поверхности кремнезема в структуре шунгита приводит к сегрегации шунгитового микронаполнителя и цементных частиц, а ее сорбирующие свойства способствуют формированию структуры порового пространства, не заполненного твердой фазой новообразований цементного камня [4]. При этом потенциально полезные элементы шунгита, в частности кремнезем, связаны и не проявляют своих свойств.

В основу получения добавки УКН положены принципы технологии «сверху вниз», связанные с уменьшением размеров применяемого сырья вплоть до наноразмеров при совместном применении механического и ультразвукового способов его обработки.

Установлено, что к оптимальным условиям синтеза добавки УКН относятся: помол шунгитовых отходов с анионным поверхностно-активным веществом нафталин-формальдегидного типа (ПАВ НФТ) в шаровой мельнице и ультразвуковое диспергирование (УЗД) полученного полуфабриката в водной среде.

Методом фотон-корреляционной спектроскопии доказано, что ультразвуковое диспергирование в воде шунгитовых микрочастиц, стабилизированных ПАВ НФТ, способствует получению суспензии с размером частиц от 90 до 426 нм (рис. 1) и величиной ζ-потенциала -56,42 мВ. При этом в 3-х суточном возрасте суспензия содержит 72 % частиц с размерами от 100 до 300 нм и 28 % частиц с размерами от 300 до 500 нм.

Установлено, что полученная суспензия практически не теряет свою устойчивость через 3 месяца хранения: около 89 % частиц имеет размеры от 300 до 400 нм, а величина ζ-потенциала изменяется от -56,42 до -48,69 мВ.

Результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и микрозондового анализа показывают, что УЗД шунгитовых отходов способствует разделению их углеродной и кремнеземистой фаз. При этом кремнеземистая составляющая шунгита, отделенная от углерода, под действием ультразвука подвергается эрозии и диспергированию, вследствие чего образуются более мелкие микро- и наноразмерные частицы с аморфизированным поверхностным слоем. В свою очередь, анионы ПАВ НФТ препятствуют обратной агрегации углеродных наноструктур и образующихся микро- и наночастиц SiO_2.

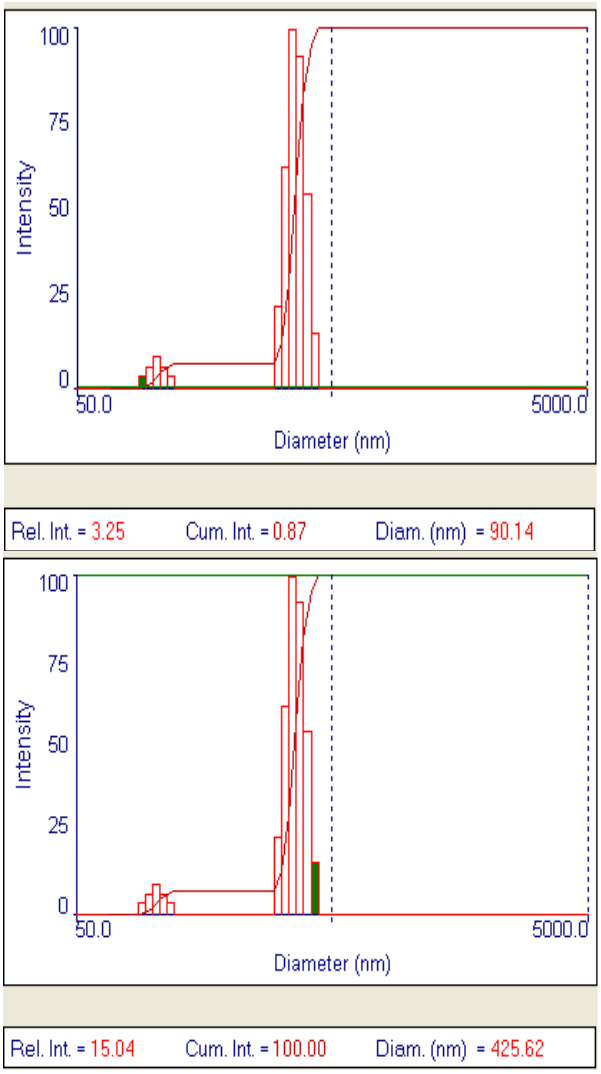


Рис. 1. Гистограммы распределения частиц по размерам шунгитовых отходов после ультразвукового диспергирования в присутствии ПАВ НФТ

По данным рентгенофазового анализа, установлено, что при введении добавки УКН в количестве 1 % происходит перераспределение содержания $Ca(OH)_2$ в твердеющем цементном камне (ЦК). Через 1 сутки твердения интенсивность отражения портландита резко повышается от 203 до 850 имп/с. Затем наблюдается снижение $Ca(OH)_2$ от 695 до 525 имп/с через 3 суток, от 592 до 426 имп/с – 7 суток, от 332 до 213 имп/с – 28 суток твердения цементного камня [5].

Результаты СЭМ показывают, что структура цементного камня с добавкой УКН в возрасте 28 суток (рис. 2) отличается наличием в трещинах и микропорах волокнистых столбчатых кристаллов с длиной от 0,5 до 10 мкм, шириной от 0,3 до 1,5 мкм. Морфология данных кристаллов характерна для гидросиликатов кальция типа CSH (I) и CSH (II), количество которых, по данным рентгенофазового анализа, в бездобавочном цементном камне меньше на 38-40 %.

Образование дополнительного количества продуктов гидратации, способствующих уплотнению структуры и повышению прочности цементного камня, происходит за счет взаимодействия интенсивно выделяющегося портландита с аморфизированной поверхностью кремнеземистой фазы добавки. При этом углеродные наночастицы выполняют роль центров кристаллизации новообразований при

твердении цементной системы, что способствует ускорению схватывания и твердения цементного теста (табл. 1).

Максимальный прирост прочности цементного камня наблюдается при введении добавки УКН в количестве 1 % от массы цемента. При этом прочность повышается в 1,9-2,5 раза через 1 сутки, в 1,6-1,9 раза – 28 суток твердения.

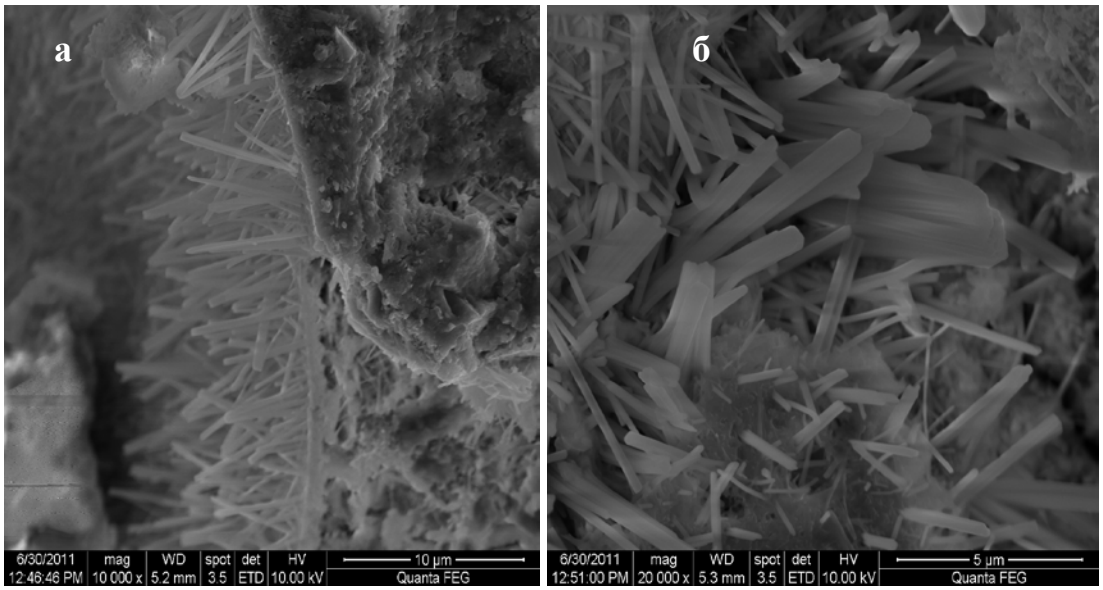


Рис. 2. Микроструктура цементного камня с добавкой УКН:
а – морфология новообразований на границе микропоры, × 10000;
б – морфология новообразований внутри микропоры, × 20000

Таблица 1

Влияние добавки УКН на свойства цементного теста и предел прочности при сжатии цементного камня

Состав	НГ цемент-мент-ного теста, %	Сроки схватывания цементного теста, мин		Предел прочности при сжатии, МПа			
		начало	конец	1 сут.	3 сут.	7 сут.	28 сут.
без добавки	25,8	210	328	29,7	30,2	35,9	49,4
1 % добавки УКН	25,3	193	300	73,5	77,3	88,1	94,8
5 % добавки УКН	24,8	186	285	66,3	71,6	80,6	89,4
10 % добавки УКН	24,5	183	277	58,7	60,5	72,0	78,7

Примечание: в исследованиях применялся нормальнотвердеющий портландцемент класса прочности 42,5 (РУП «Белорусский цементный завод», г. Костюковичи, Белоруссия).

Введение разработанной углерод-кремнеземистой нанодисперсной добавки в мелкозернистый бетон (МЗБ) в количестве 10 % способствует снижению среднего размера его пор от 0,39 до 0,19 мкм, то есть в 2 раза, а общей пористости от 16,6 до 13,6 %, что объясняется образованием в поровом пространстве цементной

матрицы дополнительного количества новообразований, способствующих уплотнению структуры бетона.

Результаты исследований (табл. 2) показывают, что добавка УКН приводит к увеличению подвижности бетонной смеси или сокращению расхода воды на 10 %; возрастанию прочности МЗБ через 1 и 3 суток твердения: при изгибе в 2,3-2,8 и 3-4,4 раза, при сжатии – в 1,8-1,9 и 2,3-2,8 раза; повышению средней плотности на 15-17 % и марочной прочности бетона в 1,9-2 раза; снижению истираемости в 3,8-4 раза и водопоглощения в 2,2-2,4 раза.

Таблица 2

Физико-механические свойства мелкозернистого бетона с добавкой УКН

№ п/п	Состав			Средняя плотность, кг/м^3	Предел прочности при изгибе, МПа, через сутки			Предел прочности при сжатии, МПа, через сутки			Истираемость, г/см^2	Водопоглощение, %
	цемент, г	песок, г	В/Ц		1	3	28	1	3	28		
1(К)	500	1500	0,43	1960	0,8	1,4	2,4	4,4	12,1	27,7	0,031	4,08
10 % добавки УКН												
2	500	1500	0,43	2242	1,9	5,2	7,6	7,6	25,7	45,5	-	2,05
3	500	1500	0,39	2297	2,2	6,2	8,8	8,5	33,4	57,2	0,008	1,80

Примечание: твердение образцов МЗБ размерами 4×4×16 см происходило в естественных условиях.

Кроме того, применение разработанного наномодификатора позволяет снизить в составе мелкозернистого бетона количество цемента на 20 % с обеспечением марочной прочности при сжатии 29,6 МПа, несколько превышающей прочность бетона без добавки, равную 27,7 МПа.

Таким образом, на основании выполненных исследований установлено, что углерод-кремнеземистая нанодисперсная добавка является эффективным модификатором структуры бетонов на нано- и микроуровнях, существенным образом изменяя их физико-технические характеристики и способствуя получению высокопрочных и быстротвердеющих композиционных материалов.

На технологию производства добавки УКН на основе шунгитых отходов получен патент [6].

Оценка данной технологии с экологической точки зрения дает основание утверждать, что негативные последствия от применения на производстве ультразвукового механоактиватора могут быть выявлены по факторам безопасности исходного сырья, а также материальных и энергетических выбросов в процессе сушки шунгитовых отходов и их тонкого измельчения совместно с ПАФ НФТ.

Известно, что тонкодисперсные шунгитовые породы не взрывоопасены, не горючи, не токсичны, не оказывают вредного воздействия при контакте с человеком и на окружающую среду, характеризуются низкой радиоактивностью. Предельно допустимая концентрация пыли в воздухе рабочей зоны составляет 2,0 мг/м^3 [7].

Используемое поверхностно-активное вещество нафталин-формальдегидного типа относится к 3-му классу опасности (умеренно опасное), не образует токсичных соединений в воздушной среде и сточных водах.

Для нейтрализации углекислых газов и минимального снижения количества пыли, образующихся в процессе сушки шунгитовых отходов и их измельчении совместно с ПАВ НФТ, в сушильном и помольном отделениях предусматривается установка циклонов, рукавных фильтров и пенного аппарата мокрой очистки, что позволит значительно улучшить санитарно-гигиеническую среду внутри производственного помещения и на прилегающей территории.

Ввод в технологический процесс производства добавки УКН операции по ультразвуковому диспергированию является фактором, существенно снижающим приток других видов энергии, особенно тепловой, необходимых для получения наночастиц твердых веществ. Ультразвуковые технологии с аппаратным обеспечением на базе многофункциональных маломощных генераторов во многом удовлетворяют требованиям, предъявляемым к реутилизационным, ресурсосберегающим, экологически безопасным процессам и обеспечивают более рациональное использование природных ресурсов.

Кроме того, получение разработанного модификатора для бетонов ультразвуковым способом способствует связыванию углерод-кремнеземистых наночастиц в воде и препятствует их попаданию в организм человека через дыхательные пути.

Литература

1. Трифонова, Т.А. Экологическая безопасность наночастиц, наноматериалов и нанотехнологий: учеб. пособие / Т.А. Трифонова, Л.А. Ширкин.- Владимир: Изд-во ВГУ, 2009.- 64 с.

2. Соколов, В.А. Шунгиты – новое углеродистое сырье / В.А.Соколов, Ю.К. Калинин, Е.Ф. Дюккиев.- Петрозаводск, 1984.- 184 с.

3. Калинин, Ю.К. Шунгиты Карелии – для новых стройматериалов, в химическом синтезе, газоочистке, водоподготовке и медицине / Ю.К. Калинин, А.И. Калинин, Г.А. Скоробогатов.- СПб: Изд-во ВВМ, 2008.- 220 с.

4. Комохов, П.Г. Нанотехнология радиационностойкого бетона / П.Г. Комохов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века.- 2006.- № 5.- С. 22-23.

5. Лукутцова, Н.П. Особенности процессов структурообразования цементного камня с углерод-кремнеземистой нанодисперсной добавкой / Н.П. Лукутцова, А.А. Пыкин, Е.Г. Карпиков // Строительные материалы. Наука.- 2011.- № 9.- С. 66-67.

6. Пат. 108033 Россия, МПК C04B 22/00, B28B 1/00. Энергоэффективная технологическая линия производства нанодисперсной добавки для бетонов / Н.П. Лукутцова, С.А. Ахременко, А.А. Пыкин, Е.В. Дегтярев; Брянская гос. инж.-технолог. академия.- заявлено 07.04.2011; опубл. 10.09.2011.- 6 с.

7. ТУ 2169-001-57753937-2002. Порошок шунгитовый. Технические условия. [Текст].- М.: Изд-во стандартов, 2002.- 3 с.

НАНОДИСПЕРСНАЯ ДОБАВКА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ ДЕКОРАТИВНЫХ БЕТОНОВ ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Н.П. Лукутцова, О.А. Чудакова,
ФГБОУ ВПО «Брянская государственная инженерно-технологическая академия»,
г. Брянск

Аннотация. Рассмотрены условия получения наночастиц TiO_2 путем диспергирования неорганического пигмента. Исследовалось влияние полученной суспензии на технико-эксплуатационных свойства декоративного МЗБ.

Annotation. The conditions for obtaining nanoparticles by dispersing an inorganic pigment. Studied the effect of the resulting suspension on technical and operational characteristics of decorative fine concret.

В настоящее время назрела необходимость привлекать в проекты строительства новые эффективные разработки, шире применять местные строительные материалы, использовать эффективные строительные системы быстровозводимых зданий. При этом нельзя забывать, что жилье должно быть не только доступным, но и комфортным. Комфортность жилья в первую очередь определяется экологической безопасностью применяемых материалов. Поэтому выбор материалов для возведения зданий должен осуществляться с учетом всех факторов.

В связи с этим одной из важнейших проблем промышленности строительных материалов является развитие производства эффективных строительных материалов на основе экономии материальных и топливно-энергетических ресурсов, максимального использования местного и техногенного сырья. А также использования технологий, в которых используются высокоэффективные технические приемы.

Применение отходов производства не всегда способно решить проблему долговечности строительных изделий. Одним из направлений решения данной проблемы является использование наномодифицирующих добавок для бетонов, способных управлять процессами структурообразования на микро- и наноуровнях.

Одним из важнейших направлений нанотехнологии – это получение наноразмерных порошков (нанопорошков). Изменение фундаментальных свойств традиционных материалов в нанодисперсном состоянии открывает широкий диапазон применения нанопорошков в области создания новейших материалов и технологий, принципиально новых приборов и устройств.

Перспективы использования нанопорошков с особыми свойствами связаны с отработкой технологии их получения.

Так, интересен уже достаточно богатый опыт применения наночастиц диоксида титана. Цементные композиты с наночастицами TiO_2 сохраняют свои эстетические характеристики, особенно цвет, в течение длительного времени даже под воздействием агрессивного городского окружения.

Проводимые исследования показывают, что такие материалы имеют хороший потенциал при контроле городского загрязнения. Среди загрязнителей, которые могут быть уничтожены фотокаталитической системой TiO_2/цемент, можно особо выделить NOx, SOx, NH3, CO, летучие органические углеводороды, такие как бензол и толуол, органические хлориды, альдегиды и конденсированные ароматические соединения [1].

Основным свойством диоксида титана является его фотокаталитическая способность. Под воздействием ультрафиолета модифицированный TiO_2 работает

как фотокатализатор, выделяя атомарный кислород из паров воды или атмосферного кислорода. Выделенного атмосферного кислорода достаточно для окисления и разложения органических загрязнений, дезодорирования помещений, уничтожение бактерий. Использование наночастиц диоксида титана при производстве декоративных бетонов способствует их высокой долговечности.

На сегодняшний день для получения наночастиц диоксида титана затрачивается огромное количество энергии и сами процессы получения дисперсного TiO_2 весьма дорогостоящи и экологически небезопасны.

В данной работе рассматривается ультразвуковой метод получения нанопорошка диоксида титана, стабилизированный органическим растворителем.

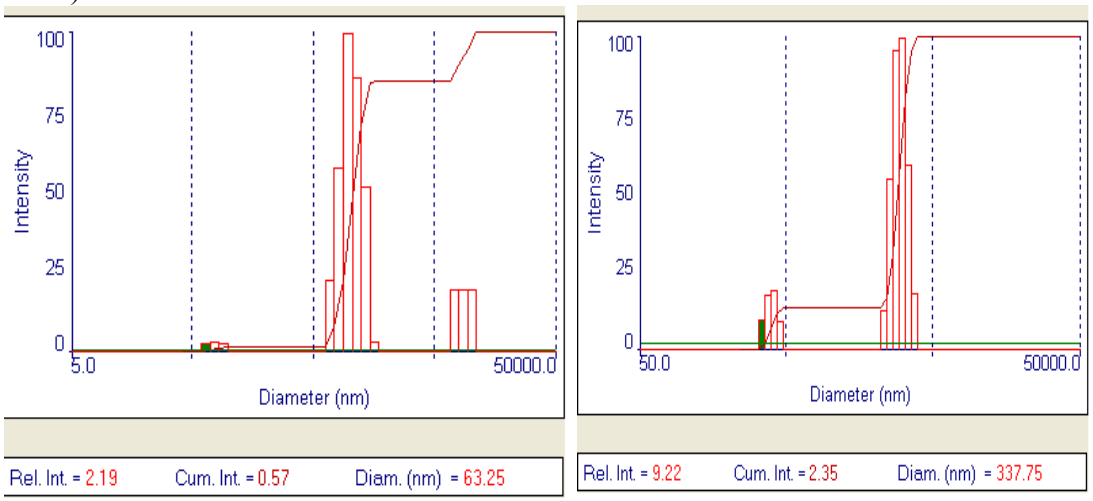
Наночастицы диоксида титана получали в условиях ультразвукового диспергирования (УЗД) пигментного порошка размером частиц 30 мкм, которое происходит за счет кавитации и взаимного трения быстродвижущихся и соударяющихся частиц. TiO_2-наночастицы получали в две фазы: в первой фазе (протекающей в течении нескольких десятков секунд) измельчение происходит благодаря наличию в исходных частицах большого количества микротрещин и поэтому трение частиц о жидкость и их взаимные соударения играют определяющую роль; во второй фазе измельчение происходит за счет кавитационных ударных волн, формирующих в частицах новые микротрещины [2]. Так как процессы измельчения происходят в жидкой среде, то распространения пигментной пыли не допускается в окружающую среду.

Нанодисперсная добавка на основе диоксида титана является коллоидной системой, что способствует изменению размеров частиц с течением времени. Измерения частиц проводили в трех-, семисуточном возрасте.

Оптимальное время УЗД, обеспечивающее получение частиц минимального размера соответствовало 10 минутам. В качестве дисперсных сред использовались следующие жидкости – органические растворители (С-1 и С-2). УЗД способствует измельчению частиц диоксида титана, что подтверждают гистограммы распределения частиц TiO_2 в различных стабилизаторах (рис. 1).

Размер частиц в нанодисперсной добавке в органическом растворителе С-1 колеблется от 63,25 до 337,75 нм средний диаметр пор, при этом, составляет 258,2нм; в растворителе С-2 – от 86,36 до 187,40 нм, средний диаметр пор 117,40 нм.

а)



б)

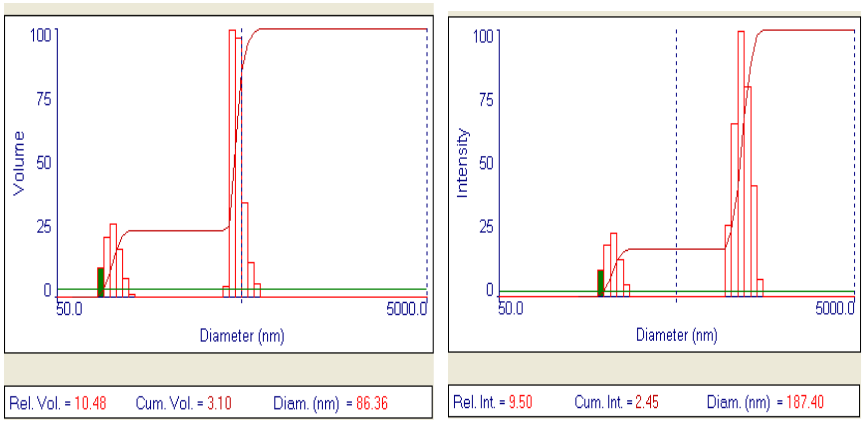
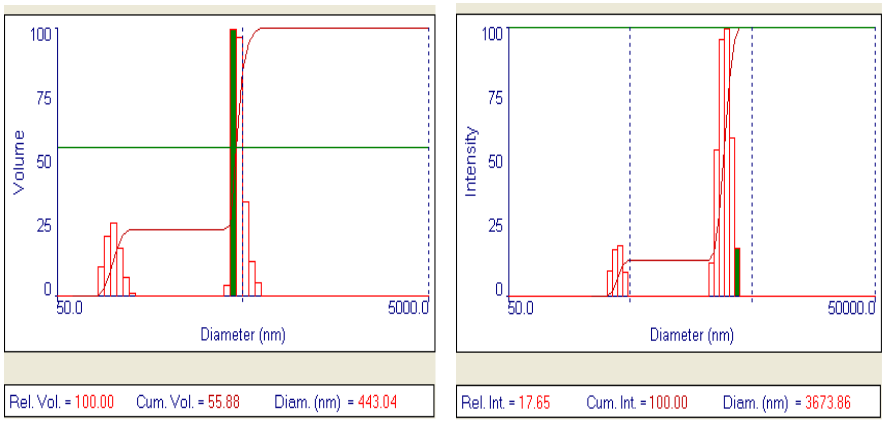


Рис. 1 – Гистограммы распределения частиц диоксида титана по размерам после УЗД в дисперсных средах через 3 суток:
а) – С-1;
б) – С-2

а)



б)

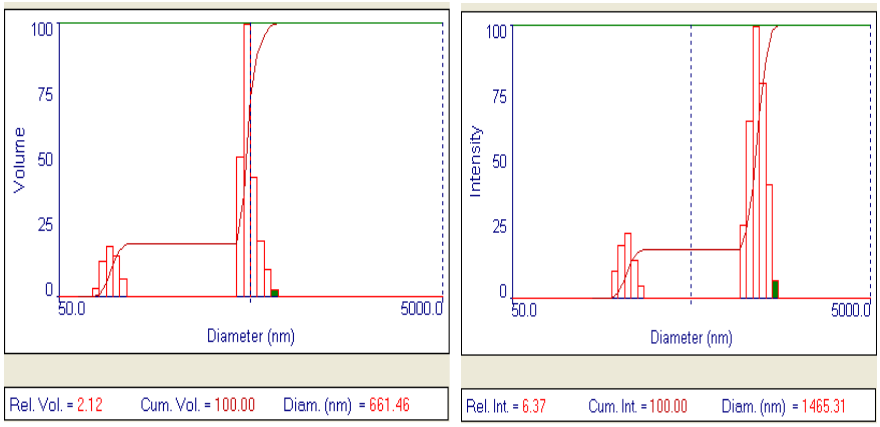


Рис. 2- Гистограммы распределения частиц диоксида титана по размерам после УЗД в дисперсных средах через 7 суток:
а) – С-1; б) – С-2

В возрасте 7 суток, как показано на рис. 2, размер частиц TiO_2 находится в диапазоне от 443,04 до 3673,86 нм в органическом растворителе С-1. Средний диаметр частиц составляет 445,35 нм.

В суспензии, стабилизированной растворителем С-2, размеры частиц TiO_2 находится в диапазоне от 661,46 до 1465,31 нм, при этом средний диаметр частиц составляет 781,36 нм.

Анализ дисперсности нанодисперсной добавки позволяет утверждать, что наибольшая эффективность ее использования наступает в трехсуточном возрасте в органическом растворителе С-2.

Полученные суспензии в возрасте 3 суток вводились в состав декоративных МЗБ в количестве 0,1 – 1 %.

Результаты исследований выявили особенности формирования структуры МЗБ на техногенном глауконитовом песке по сравнению с кварцевым песком.

Установлено, что водопотребность глауконитового песка в 1,6 раза больше, чем у кварцевого, а подвижность бетонной смеси на глауконитовом песке меньше, чем на кварцевом (табл. 1). Это связано со способностью глауконита, содержащегося в песке, к значительному поглощению воды [3].

Табл. 1 – Зависимость подвижности бетонной смеси от вида песка

Вид песка	Расплыв конуса, мм при В/Ц			
	0,4	0,45	0,47	0,5
Глауконитовый	105	108	116	118
Кварцевый	108	115	118	123

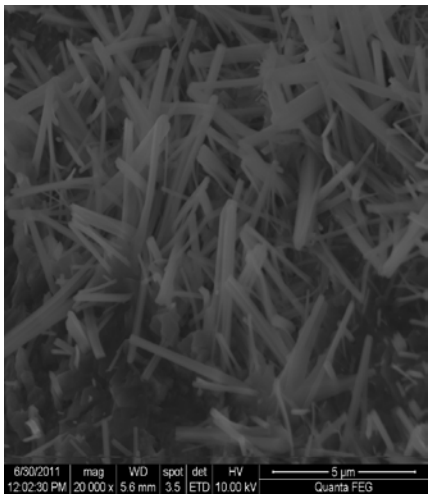
Бетонные смеси на глауконитовом песке характеризуются замедленным протеканием набора пластической прочности. Это обусловлено блокирующим воздействием на процессы структурообразования глауконитового песка за счет реакции катионного обмена между катионами кристаллической решетки глауконита и кальция растворной составляющей, что приводит к снижению концентрации Ca^{2+} в смеси. Кинетика прочности МЗБ на глауконитовом и кварцевом песке подтверждает, что предел прочности при сжатии мелкозернистого бетона на кварцевом песке больше, чем на глауконитовом.

Низкая прочность, плотность, высокая пористость и водопоглощение мелкозернистого бетона на техногенном глауконитовом песке вызваны: минеральным составом глауконитового песка (содержание глауконита и оксида фосфора); нерациональным зерновым составом, высокой пустотностью песка.

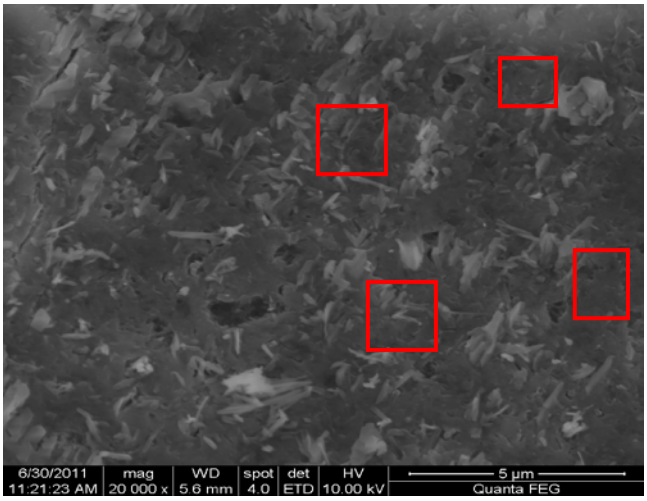
Поэтому получение высококачественного МЗБ различного функционального назначения на техногенном глауконитовом песке возможно путем модифицирования его структуры наномодифицирующими добавками.

Методом растровой электронной микроскопии установлено, что при введении нанодобавки происходит снижение дефектности структуры и повышение плотности бетонов.

Результаты испытаний образцов цементобетона (рис. 3) показали, что в присутствии нанодисперсной добавки диоксида титана создаётся плотная структура цементного композита, которая упрочняется вследствие кристаллизации гидросиликатов кальция с различной структурой и степенью конденсации. Выделение из структуры композита сверхструктуры пластинок, призм, игл, волокон, сеток и т. д., способствует повышению прочности цементного камня.



а)



б)

Рис. 3 - Микроструктура цементных композитов(Х2000):
а) с нанодобавкой; б) контрольного образца

Результаты исследований показывают (табл. 2), что использование нанодобавки на основе диоксида титана приводит к увеличению прочности декоративного мелкозернистого бетона на основе техногенного сырья: на изгиб через 3 суток в 5 раз, через 28 суток в 1,6 раза; на сжатие через 3 суток в 1,3 раза, а через 28 суток в 1,7 раза.

Табл. 2 – Пределы прочности при сжатии и изгибе МЗБ, модифицированного нанодисперсной добавкой на основе диоксида титана

Количество добавки, %	Предел прочности при изгибе через суток твердения, МПа			Предел прочности при сжатии через суток твердения, МПа		
	3	14	28	3	14	28
С добавкой наночастиц TiO_2, П:Ц = 1:3, В/Ц = 0,43, 10 мин УЗД						
Без добавки	*0,7*	*3,0*	*3,05*	*8,5*	*24,1*	*19,92*
0,1	3,05	3,98	3,38	15,64	21,6	27,07
0,25	3,75	4,45	4,45	14,2	28,1	35,2
0,5	2,58	4,22	4,92	12,32	25,2	33,52
1	1,17	4,45	4,22	11,4	24,5	33,32

Литература

1. Фаликман, В.Р. Об использовании нанотехнологий и наноматериалов в строительстве. Часть 1 [Текст] / В.Р. Фаликман // Нанотехнологии в строительстве: науч. Интернет-журн.- 2009.- № 1.- С. 24-34.

2. Знаменская, И.В, Новые возможности управления агломерацией наночастиц и их использование при решении некоторых радиохимических задач [Текст]: дис. канд. хим. наук:02.00.14 / И.В. Знаменская; РХТУ им. Д.И. Менделеева – Москва, 2006.- 174 с.

3. Гаррелс, Р.М. Растворы, минералы, равновесия [Текст] /Р.М. Гаррелс, Ч.Л. Крайст // Обработка дисперсных материалов и сред. Межд. периодический сб. научн. трудов. – Одесса, 2002. – Вып. 12. – С. 133-149.

ТЕОРЕТИКО-ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭФФЕКТИВНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНАХ

С.А. Жданок[1], Б.М. Хрусталев[2], Э.И. Батяновский[2], С.Н. Леонович[2],
[1]ОДО «Технология химической физики», г. Минск, Беларусь,
[2]Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь

Аннотация. В статье изложены результаты поисковых исследований, отражающих влияние добавок углеродных наноматериалов, полученных в Беларуси, на свойства цемента, морфологические изменения продуктов его гидратации и прочность цементного камня и бетона.

The summary. In article is given results of the basic researches reflecting influence of additives carbon nanomaterials, received in Belarus are stated, on properties of cement, morphological changes of products of his hydration and strength of a cement stone and concrete.

Ключевые слова: углеродные наноматериалы, исследования, эффективность.

В процессе развития технологий получения углеродных наноматериалов (УНМ; рис. 1) была выявлена возможность их производства различными [1, 2] методами, с использованием различных материалов, подвергавшихся разным способам модификации, разными приемами и веществами дополнительно обработанных. Из множества микрофотографий этих материалов, приведенных в работе [3], очевидна общность строения, конфигураций и типоразмеров УНМ, полученных в разных странах, в разное время и отличающимися способами, что может свидетельствовать о единой сущности получаемого материала и, следует ожидать, основных свойств.

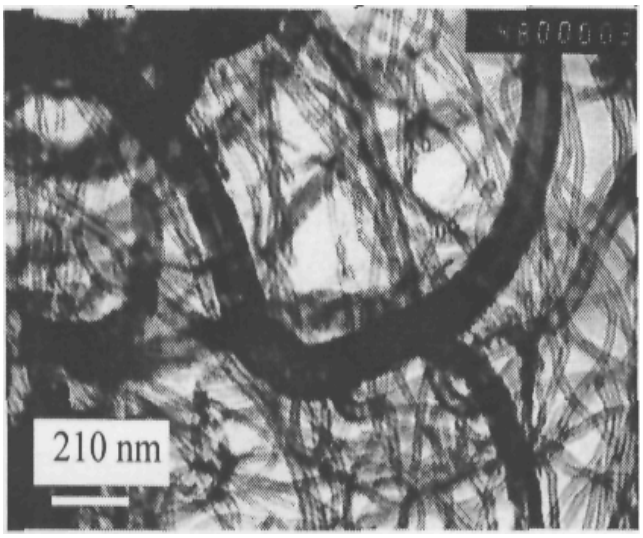


Рисунок 1 – Изображение УНМ в просвечивающем микроскопе

Теоретические предпосылки эффективности. Вещество УНМ содержит значительное количество элементарных составляющих в виде трубок, коротких волокон, спиралей и др., обладающих значительным зарядом поверхности, который сконцентрирован, сосредоточен в малых, по существу – нанообъемах, т.к. поперечные размеры нанотрубок и нановолокон могут быть менее $1x10^{-9}$м (1нм или 10Å). При этом их характеризует проявление наибольшего количества энергии у окончаний (вершин) этих элементов, мест искривлений (отклонений от правильных геометрических размеров) и других «дефектов» их структуры [3]. Введение в реагирующую систему «цемент-вода» ультрадисперсного, обладающего значительным энергетическим потенциалом вещества УНМ может способствовать как ускоренному взаимодействию молекул воды с ионами клинкерных минералов (развивая про-

цесс гидролиза последних), так и процессам гидратации и формирования кристаллогидратных новообразований. В последнем случае эффект ускорения «провоцируют» собственно частицы УНМ, являясь физической подложкой или центрами кристаллизации, понижающими энергетический порог работы, которую необходимо затратить реагирующей системе на образование отдельных кристаллогидратов и последующее формирование их множества в виде спонтанно-организующейся структуры [4,5] цементного камня. Вследствие высокой дисперсности УНМ эффект добавок - готовых центров кристаллизации проявляется при малых дозировках, с оптимумом, в наших экспериментах соответствовавшим ≤ 0,05 % от МЦ, что свидетельствует о перспективности их применения в технологии бетона [6].

Кроме этого, однослойные трубки из УНМ, сформировавшиеся в волокнообразные частицы, характеризующиеся значительной длиной (до 1000 нм и более) [3], что является базисом для проявления эффекта «наноармирования» кристаллогидратной структуры новообразований цементного камня. Присутствие волокнообразных УНМ также может содействовать развитию процесса гидролиза по изложенной ранее схеме воздействия за счет наличия энергетически активных окончаний (вершин). Однако основной их эффект связан с тем, что при малом поперечном сечении (1…5 нм; 10..50Å) их длина многократно превышает размеры кристаллогидратов клинкерных минералов (~ 80…250Å). Следствием может явиться «защемление» волокнообразных УНМ среди множества спонтанно формирующихся кристаллогидратов в новообразованиях реагирующего с водой цемента. Такое предположение не противоречит широко известным данным о размерах сечений пор новообразований (геля) цементного камня, соответствующих 1,5…6,0 нм (15…60Å) [7,8]. При нагружении образцов цементного камня (бетона) сжимающей (растягивающей) нагрузкой эти волокна УНМ, «армирующие» в нем объемы новообразований, будут воспринимать часть , возникающих усилий, и, соответственно, способствовать изменению условий развития поперечных деформаций при одновременном росте предела прочности бетона при сжатии, а также прочности его на растяжение и ударной вязкости. В результате это может обеспечить как рост «деформативности», высокопрочных бетонов (снижая риск хрупкого разрушения их), так и повышение прочности поризованных (пено- и газо-) бетонов при одновременном росте их теплозащитной функции.

Экспериментальная оценка эффективности. *Фазово-структурные изменения*. С целью выявления причин, обуславливающих рост прочности цементного камня при введении в цемент вещества УНМ, выполнены комплексные исследования проб затвердевшего цементного камня, включающие определение в них количества химически связанной воды (ХСВ), термическое разложение проб (метод детермического анализа), рентгенографический (рентгеноструктурный) анализ этих же проб и электронной микроскопии сколов цементного камня.

Гидратная или химически связанная вода – один из простейших методов оценки степени гидратации цемента, который количественно отражает «глубину» развития процесса взаимодействия вяжущего с водой. Результаты проведенных экспериментов, представленные в таблице, подтвердили наличие воздействия вещества УНМ на реакции гидратации цемента, отраженного в росте количества химически связанной воды и повышении степени его гидратации. При этом наибольшие значения соответствовали дозировке примененных УНМ в 0,05% от МЦ, оптимальной с позиций ранее установленного роста прочности цементного камня [6], из которого готовили пробы.

Таблица. Данные определения количества ХСВ (t ≥ 600 °С).

№ п/п	Наименование пробы	Количество УНМ в % от МЦ	Количество химически связанной воды, %		Степень гидратации вяжущего, %	
			фактическое	прирост, %	фактическое	прирост, %
1	Контрольная	0	17,4	-	75,7	-
2	Проба №1 с твердофазным УНМ	0,03	18,0	3,4	78,1	3,2
3	Проба №2 твердофазным УНМ	0,05	18,6	6,9	80,9	6,9
4	Проба №3 твердофазным УНМ	0,1	17,9	2,9	77,9	2,9

Данные дериватографического анализа. Исследования цементного камня, не содержащего (контрольный) и с УНМ в дозировке 0…0,1 %, осуществили с помощью лабораторного прибора-дериватографа (Q-1500Д), путем прокаливания проб в диапазоне температур «0…1000°С».

Полученные дериватограммы (рис. 2) температурного разложения проб (приведены частично) цементного камня без (а) и с наличием (б) вещества УНМ свидетельствуют об их подобии вплоть до температуры, примерно в 600 °С. За пределами этой температуры есть отличия в графиках «ДТА» и «ДТГ», свидетельствующие об изменениях в реакциях разложения проба цементного камня с УНМ в этой температурной области. Можно предположить, что это явление либо связано с физико-химическим влиянием вещества УНМ на процесс образования гидрокристаллов клинкерных минералов, а именно: их образуется больше, в сравнении с «чистым» цементным камнем, либо это отражение

а) б)

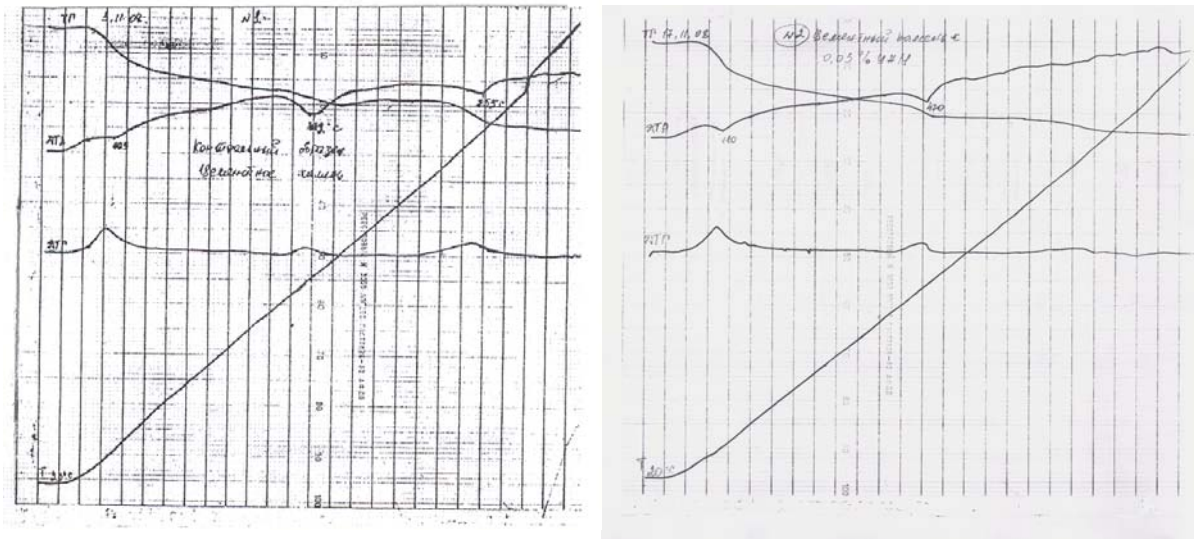


Рисунок 2 - Дериватограмма пробы «чистого» цементного камня (а-контрольная) и содержащего УНМ (б)

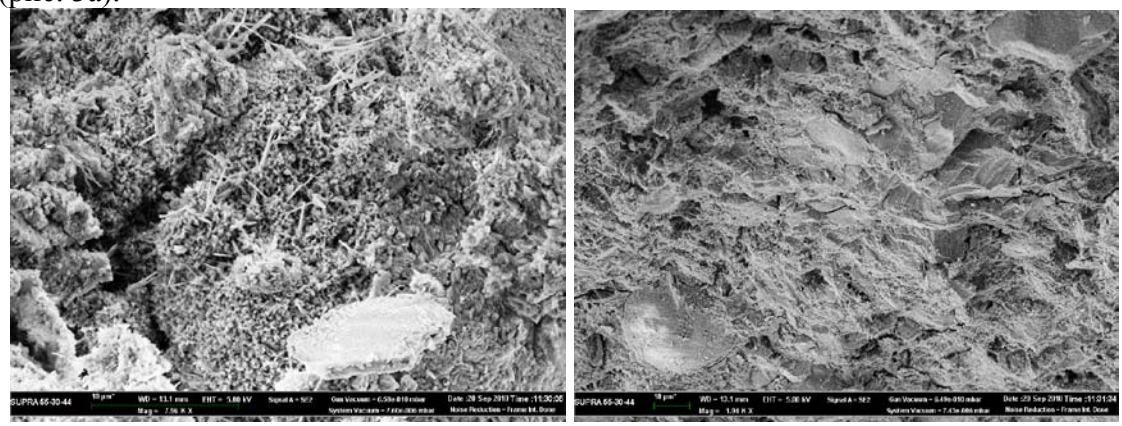
изменений в их строении в присутствии УНМ. Не исключено также, что проявившиеся изменения дериватограмм в какой-то мере связаны с влиянием собственно вещества УНМ, т.к. температурное разложение отдельных разновидностей

графита соответствует диапазону значений t ~ 670…830°С (для сажи), t ≥ 900°С (для чистого графита) [3]. С учетом этого обстоятельства выполнены исследования, в виде рентгенографического (рентгеноструктурного) анализа идентичных проб.

Рентгенографический анализ фазового состава цементного теста образцов был проведен на пробах с применением рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 при Cuα-излучении, напряжении на трубке 30 кV, токе 15мА.

Его результаты показывают, что введение УНМ в цемент сопровождается некоторыми изменениями в морфологии и количестве образующихся продуктов гидратации цемента. Например, дополнительной информацией об увеличении степени гидратации цемента может служить установленный рост количества гидроксида кальция с увеличением дозировки УНМ. Одновременно было выявлено и противоречие, заключающееся в том, что количество клинкерного минерала – алита (одного из наиболее активных и играющих важную роль в наборе прочности бетона) в отдельных пробах с добавкой возросло по сравнении с контрольной пробой.

Электронная микроскопия (рис. 3) сколов цементного камня косвенно подтверждает влияние вещества УНМ, проявляющееся в более высокой однородности и плотности структуры в присутствии вещества УНМ (рис. 3б), чем без него (рис. 3а).



а) б)

Рисунок 3 - Микроструктура цементного камня а) без УНМ; б) с УНМ

Оценка этой ситуации по совокупности данных о количестве химически связанной воды цементом, а также результатов дериватографических и рентгенографических анализов проб и электронной микроскопии, полученных к настоящему времени, свидетельствует о наличии изменений в количестве и, не исключено, в структурно-морфологическом строении кристаллогидратных новообразований цементного камня под влиянием введенного в цемент вещества УНМ. Для целенаправленной модификации физико-технических свойств цементного бетона необходимы углубленные исследования по данному направлению, так как физическое отражение установленных изменений морфологии проявляется в росте прочности цементного камня и бетона.

Прочность бетона. В настоящем материале приведены данные о тяжелом бетоне номинальной проектной прочностью 100 МПа (работы ведутся с прочностями до 150 МПа). Данные о бетоне прочностью 60…80 МПа представляют меньший интерес из-за высокой стоимости УНМ.

Общий методический подход к экспериментам с высокопрочным бетоном (рис. 4) заключался в последовательном выявлении закономерностей изменений в

кинетике роста его прочности на сжатие (растяжение) в зависимости от разных факторов: условий твердения, наличия и количества тонкодисперсных твердофазных компонентов (микрокремнезема (его вида) и каменной муки), расхода добавки-пластификатора, а также наличия, количества и разновидности вводимых УНМ, при прочих равных условиях.

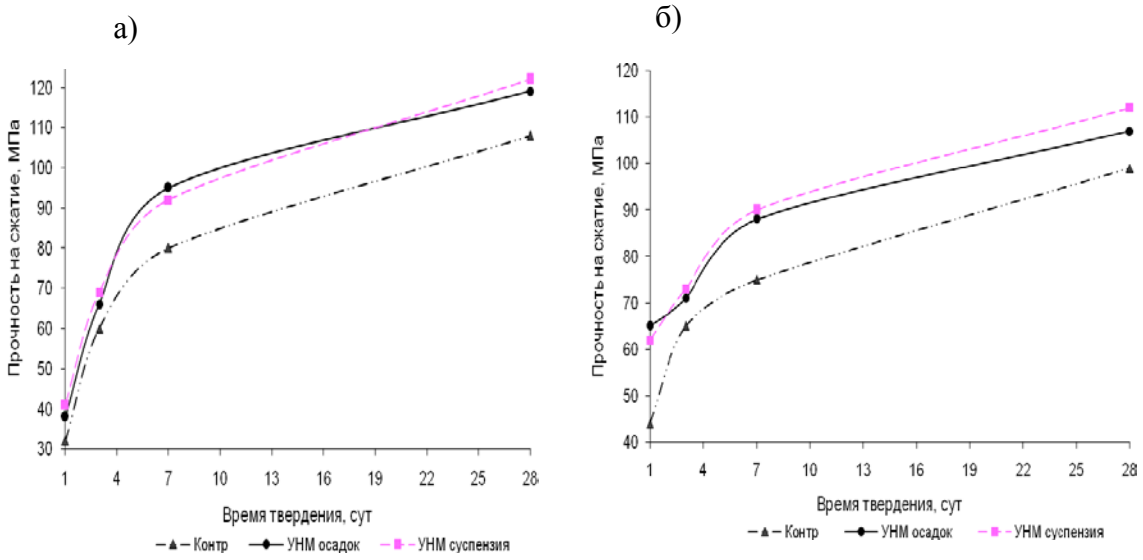


Рисунок 4 - Прочность бетона в зависимости от вида УНМ и условий твердения

а) в НВУ; б) кратковременный нагрев до 50^0С

Экспериментальные данные (рис.4) о кинетике роста прочности бетона в целом подтверждают эффективность добавки УНМ и, в частности, для разной продолжительности и различающихся условий его твердения.

Диспергация песка. Учитывая выявленный эффект роста прочности цементного камня и тяжелого бетона с введением в цемент УНМ было логично исследовать возможное влияние их на процесс диспергации песка, одного из компонентов кремнеземистого вяжущего для ячеистых силикатных бетонов. При этом предполагали решение не только задачи ускорения процесса диспергации (рис. 5), при соответствующем снижении его энергоемкости, но и вариант эффективного введения в продукт помола (песок, цемент и др.) малых количеств УНМ с целью равномерного распределения их в порошкообразном материале (например, цементе). Из приведенных данных виден стабильный рост удельной поверхности, по сравнению с контрольными значениями, на протяжении всего времени помола, при этом максимальные величины ее относительного прироста (~7,5 %) отмечаются к 0,5…1,5 ч работы мельницы, что соответствует временным параметрам помола песка и клинкера в производственных условиях.

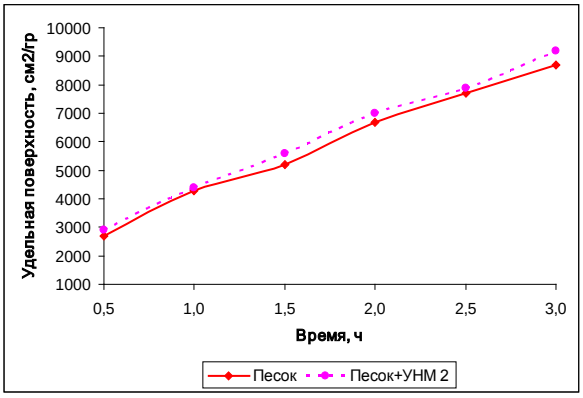


Рис. 5 - Кинетика изменений удельной поверхности (песок; песок) с УНМ

Изложенное свидетельствует о перспективности использования углеродных наноматериалов с целью повышения качественных характеристик цементных бе-

тонов, снижения энергоемкости процессов производства строительных изделий (конструкций) и строительства с их применением при решении ряда проблем, связанных как с производством УНМ сниженной стоимости, но стабильного и необходимого для цементных систем качества, так и с технологией их применения: введения в бетон малых количеств твердофазного вещества, выявление максимально возможной эффективности (области) их применения, установление истинных причин эффективности с целью ее повышения, взаимодействия УНМ с разновидностями химических добавок и других.

Литература

1. Zhdanok, S.A. Solntsev, A.P., Krauklis, A.V. Metod of obtaining of carbon nanomaterial, *Patent of the Repablic of Belarus,* No. 10010, 31.03.2005, MPK SO1B31/00.
2. Zhdanok, S.A., Samtsou, P.P., Krauklis, A.V. Method of obtaining of carbon nanomaterial, *Patent of the Repablic of Belarus,* No. 13580, 01.12.2009, MPK 823B31/00.
3. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки / Успехи физических наук. Том 167, №9, 1997, С. 945-972.
4. Ратинов, В.Б., Розенберг, Т.И. Добавки в бетон. – М.: Стройиздат, 1989. – 188 с.
5. Ахвердов, И.Н. Основы физики бетона. – М.: Стройиздат, 1981.- С.182-190.
6. Жданок, С.А., Хрусталев, Б.М.,Батяновский, Э.И., Леонович, С.Н. Нанотехнологии в строительном материаловедении / Известия НАН Беларуси. Серия физ.-тех.наук., 2009, № 2. – С. 5-14.
7. Горчаков, Г.И., Капкин, М.М., Скрамтаев, Б.Г. Повышение морозостойкости бетона в конструкциях промышленных и гидротехнических сооружений. – М.: Стройиздат, 1965. –С. 27-43.
8. Тейлор, Х. Химия цемента. Пер. с англ. – М.: Мир, 1996. - С. 294-395.

НАНОТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЗАЩИТНЫХ И ПРОТИВОПОЖАРНЫХ СВЕТОПРОЗРАЧНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

А.Е. Галашин, Ю.Л. Кузнецов, В.Т. Гвоздовский,
ООО «ФОТОТЕХ», г. Переславль-Залесский, Ярославская область

Аннотация. Реализован серийный выпуск защитных и противопожарных строительных светопрозрачных энергосберегающих конструкций с использованием некоторых нанотехнологических процессов, а именно: нанесения реакционноспособных адгезионных нанослоев, ламинирования листовых стекол с пленками жидкокристаллических нанодисперсий, а также ламинирования стекол с электропроводящими поверхностями для изготовления многослойных композиционных стекол со специальными свойствами.

Annotation. Nano-technologies can be applied to the creation of macro-structures with specific properties. We have organized a mass production of fire- and bulletproof energy-efficient glazing structures using some nanotechnological processes, namely the application of reactive adhesive nanolayers, laminating sheets of glass with nano-dispersed liquid crystal films and laminating glass with conductive surfaces for manufacturing multilayer composite glass with special properties.

Ключевые слова: адгезионный нанослой, ламинирование, нанесение.

Компания «Фототех» организована для скорейшего внедрения новых технологий в промышленность в сентябре 1990 г. как малое предприятие при Институте химической физики АН СССР. В настоящее время занимает лидирующее положение в России в области производства и установки защитного и противопожарного остекления.

Защитное остекление компании «Фототех» - это пулестойкое остекление (до 6А класса защиты), антивандальное - противоударное (по классу А1, А2, А3), противовзломное (по классу Б1, Б2, Б3). Наиболее сложный вид остекления – противопожарные светопрозрачные конструкции – окна, витражи, перекрытия и двери с огнестойкостью до 90 минут. Практически вся продукция компании сертифицирована органами ГОССТАНДАРТа РФ, организация имеет более 40 сертификатов соответствия.

Компанией освоено массовое производство многослойных композиционных антивандальных и огнезащитных стекол и, на основе собственных ноу-хау /1-3/, производство светопрозрачных конструкций (окна, двери, перегородки, фасады) из различных систем алюминиевых и стальных профилей, в том числе уникальные противопожарные конструкции – светопрозрачные межэтажные перекрытия и светопрозрачные конструкции с цельностеклянными дверями. В связи с возрастающим спросом на противопожарное остекление компания внедряет изобретенные методы на заводах других российских производителей светопрозрачных конструкций.

Наиболее выраженной тенденцией современной архитектуры является широкое применение различных светопрозрачных конструкций.

Однако подавляющее большинство возводимых в настоящее время светопрозрачных конструкций являются «слабыми звеньями» внешних и внутренних ограждений зданий, как с точки зрения возможных механических повреждений, так и пожарной безопасности. Кроме того, практически сплошное остекление со-

временных зданий приводит к большим энергозатратам на кондиционирование в летний период, особенно в южных районах России.

1. Производство антивандальных защитных стекол

С целью улучшения защитных свойств остекления, в качестве светопрозрачного заполнения конструкций, вместо обычного силикатного стекла используются различные полимерно-силикатные композиции: ламинированные лавсановой пленкой стекла и многослойные стекла, получаемые склейкой нескольких флоат-стекол полимерными поливинилбутеральными (PVB) или этилвинилацетатными (EVA) пленками. Для достижения наилучших прочностных характеристик многослойных стекол необходимо соблюдать два условия – применять для склеивания стекол полимерные композиции, обладающие максимально высокими прочностными характеристиками и обеспечивать максимальную адгезию полимера к стеклу. Реализация этих условий возможна путем применения технологии нанесения реакционноспособных адгезионных нанослоев на стекла с последующей склейкой этих стекол фотоотверждаемой полимерной композицией /4/. В результате достигается очень сильная (химическая) связь полимера с поверхностью силикатного стекла (рис. 1).

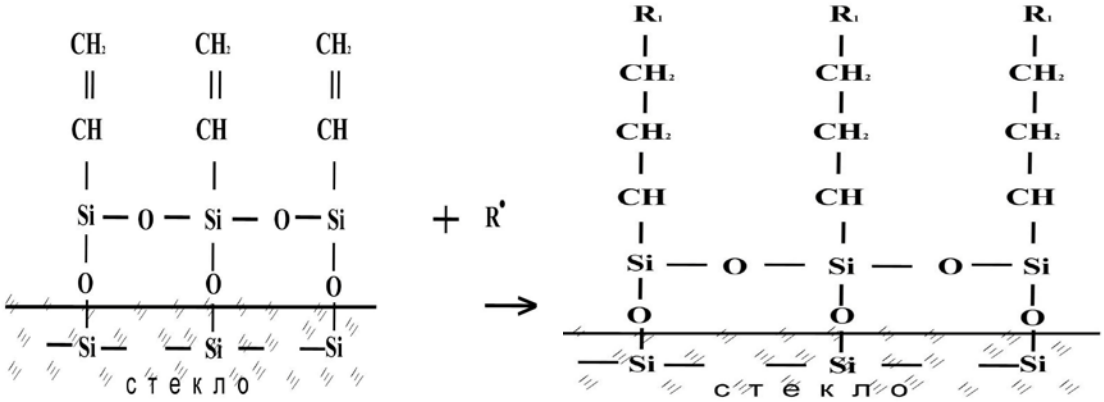


Рис.1 Полимеризацая фотоотверждаемой композиции на поверхности стекла с адгезионным нанослоем.

Эта методика успешно применяется в технологическом процессе на нашем производстве. Благодаря химической «сшивке» листовых стекол с армирующими полимерами изготавливаются относительно недорогие многослойные стекла, выдерживающие экстремальные механические и ударные нагрузки, используемые нами при производстве антивандальных и пулестойких конструкций, а также светопрозрачных перекрытий .

2. Производство стекол с управляемым светорассеиванием.

С целью снижения теплового воздействия солнечного света, обычно применяются тонированные (окрашенные в массе) стекла, а также энергосберегающие стекла с нанесенными на их поверхность тепло- и светоотражающими покрытиями. Стекла этого типа позволяют значительно уменьшить поток тепловой радиации в составе видимой и ближней ИК части спектра солнечного излучения. Вместе с тем, применение таких стекол в светопрозрачных конструкциях приводит к значительному уменьшению освещенности внутри помещений и, как следствие, заметному увеличению потребления электроэнергии на внутреннее освещение в сумерках и при пасмурной погоде.

Совмещение указанных противоположных свойств остекления возможно путем применения так называемых смарт-стекол, т.е. стекол с управляемым све-

торассеиванием. Смарт-стекла исходно матовые, т.е обладают сильным светорассеиванием, снижая тепловую нагрузку на помещение более, чем в два раза. Под действием электрического поля эти стекла обратимо просветляются, что приводит к увеличению освещенности в помещении, что желательно при прекращении действия прямых солнечных лучей. Кроме того, смарт-стекла могут быть использованы во внешнем и внутреннем остеклении для ряда других приложений.

В основе действия смарт-стекол лежит эффект ориентации жидких кристаллов электрическим полем.

При производстве смарт-стекол обычно используются в качестве заготовок композиционные пленки, состоящие из полимерной ПВС матрицы, внутри которой диспергированы жидкие кристаллы с размерами 50-100 нм, и двух внешних ПЭТФ пленок с электропроводящим покрытием, к которым необходимо подвести электрическое напряжение 20-100 вольт. Токосъемники специальным образом приклеиваются к электропроводящему покрытию, а затем композиционная смарт-пленка ламинируется между стеклами.

3. Стекла с электрообогревом.

При сооружении зенитных фонарей часто возникает необходимость подогрева верхних стекол стеклопакетов для предотвращения нарушения их прозрачности в зимний период. С этой целью в стеклопакетах используются стекла с электрообогревом. Возможность электрообогрева стекол достигается путем нанесения токопроводящих прозрачных нанопленок на поверхность стекол и их последующего триплексования.

Светопрозрачные токопроводящие нанослои на поверхности стекла чаще всего формируются путем пирогидролитического разложения хлористого олова. В результате при температурах 400-450 С образуются устойчивые токопроводящие пленки олова и его окислов толщиной 30-70 нм. С помощью специальных методик к стеклам со стороны электропроводящего нанослоя «приклеиваются» токосъемники и, для улучшения физико-механических свойств композиции, а также защиты токосъемников, стекла ламинируются. Затем собирается стеклопакет.

4. Противопожарные стекла.

Противопожарные стекла, как правило, представляют собой многослойные системы, состоящие из 2-х или более слоев флоат – стекла, разделенных специальной гелевой композицией /рис. 2/.

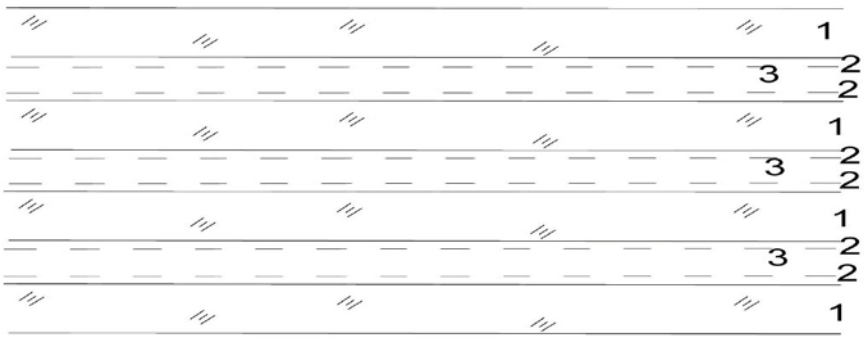


Рис.2 Структура многослойного противопожарного стекла.

1. Силикатное стекло
2. Адгезионный нанослой
3. Коксующаяся композиция

Суть механизма обеспечения огнестойкости заключается в следующем:

При огневом воздействии на одну из сторон стеклоблока происходит разогрев стекла. При температурах 120-200°С начинается помутнение и, последующее вспенивание полимерной композиции, при этом, в случае образования в первом стекле трещин они герметизируются вспенивающимся коксующимся слоем (при нагревании его объем увеличивается в 5-10 раз). Образовавшийся коксовый слой временно отсекает тепловое воздействие на второе стекло. При дальнейшем прогреве открытым пламенем, внешний слой прогревается и выгорает, тогда начинает «работать» следующий слой композиции.

В качестве коксующихся композиций обычно используются многокомпонентные композиции на основе гидратированных силикатов щелочных металлов /5/.

Подготовка поверхности стекол и их склеивание производится аналогичным описанному выше способом, с нанесением реакционноспособных адгезионных нанослоев на стекла с последующей их склейкой коксующимися композициями.

Для снижения веса противопожарных стекол, при их изготовлении применяются флоат-стекла малой толщины – 2-3 мм. В сочетании с чрезвычайно интересной особенностью противопожарных гелевых композиций, а именно, их пластичностью и текучестью даже при комнатных температурах, это приводит к ухудшению их физико-механических свойств. В частности, такие противопожарные стекла не сохраняют плоскостности при поперечных нагрузках, в горизонтальном положении сильно прогибаются даже под собственным весом.

Для придания противопожарным стеклам необходимой конструкционной жесткости, при изготовлении светопрозрачных пожаростойких перекрытий на нашем производстве производится дополнительная двухсторонняя ламинация термоупрочненными стеклами толщиной 6-8 мм. Этот прием позволяет устанавливать внутри зданий в перекрытия светопрозрачные фрагменты с огнестойкостью REI 60 размерами до 2 м и выдерживающие нагрузку 400 кг/кв. м и более.

Применение таких «упрочненных» огнестойких стекол позволяет изготавливать уникальные противопожарные конструкции – цельностеклянные витражи с точечными креплениями на спайдерах и двери без каких-либо обрамлений.

В заключение следует еще раз подчеркнуть основную цель настоящего сообщения – донести до слушателя, что применяя известные нанотехнолоргические приемы можно получать макроконструкции с новыми полезными и, даже в ряде случаев, необходимыми свойствами.

Литература

1. Галашин А.Е. Светопрозрачное противопожарное дверное или оконное полотно, Патент России № 83792.
2. Бешенко С.И., Галашин А.Е., Кузнецов Ю.Л., Сочевец О.Н., Харитонов В. С., Патент России № 2217570.
3. Бешенко С.И., Галашин А.Е., Кузнецов Ю.Л., Сочевец О.Н., Харитонов В.С. Патент России № 216752.
4. Гладышев Н.Г. Полимеризация винильных мономеров, Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1964.
5. Холланд Д.Р. и др. Огнестойкое остекление. Патент России №2292375.

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСА НАНОТЕХНОЛОГИЙ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ИЛОВ КОММУНАЛЬНЫХ СТОКОВ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ЭНЕРГИИ, НАНОМАТЕРИАЛОВ И ТОВАРНОЙ ПРОДУКЦИИ

Р.И. Булатов,
Российский экологический центр, Академия информатизации РТ,
ОАО «РОСНАНО»

Вопросы антропогенного и техногенного воздействия коммунальных сточных вод и фильтрата иловых площадок на природную заборную воду, здоровье человека и экологическую обстановку региона остро стояли всю вторую половину XX столетия и были в центре внимания мировой научной общественности и гражданского сообщества, неравнодушного к проблемам экологии, устойчивого развития территорий и оздоровления окружающей среды путем направленных действий по экологизации экономических систем регионов.

В настоящее время подобные работы поддерживаются руководством Российской Федерации, Республики Татарстан и адаптируются на территории республики через Министерство экологии и природных ресурсов Республики Татарстан.

В качестве примера можно привести инновационный проект: "Программа внедрения собственной отечественной технологии и оборудования для ликвидации иловых карт, обезвоживания, очистки и обработки осадков сточных вод на городских очистных сооружениях канализации, промышленных предприятий и животноводческих комплексов с дальнейшей переработкой обезвоженных осадков в органическое удобрение и строительные материалы", которая была ранее предложена нами в Минэкологии и ПР РТ.

Инновационный проект "Эффективное применение строительных материалов,- включающих в себя в качестве компонента переработанный активный ил коммунальных сточных вод, - в городском строительном комплексе", который ранее представлялся на конкурсы в виде отдельного проекта и имеет диплом "Национальной экологической премии - 2005", вошел в вышеуказанную программу как ее основной этап.

Программа рассматривалась Научно-техническим советом Министерства экологии и природных ресурсов Республики Татарстан и в настоящее время проходит стадию придания ей соответствующих отраслевых параметров и регламентационных форм, иными словами находится на доработке.

Техническая часть вышеуказанной программы представляет собой комплекс идей, направленных на организацию типовых технологических процессов, включающих в себя синтез ряда безотходных технологий по получению из илов полезного продукта в виде товарной продукции, что дает возможности внедрения отечественных инноваций в экономику страны.

Рассмотрим экологические аспекты решаемой задачи, в том числе и с точки зрения глобальной задачи по реализации проектов связанных с питьевой водой. Например, каждая пятая исследованная проба питьевой воды из разводящих водопроводных сетей не соответствует санитарным нормам по санитарно-химическим и каждая десятая - по микробиологическим показателям. До 40 % водопроводов с забором воды из поверхностных водных источников, обеспечивающих 68 % водопотребителей в городах и поселках городского типа и около 10 % в сельской местности, не имеют необходимого комплекса очистных сооружений для обеззараживания и очистки воды; по многим водозаборам не соблюдаются режимы зон санитарной охраны; 55 % населения страны пьет водопроводную во-

ду, не соответствующую экологическим стандартам. Ежегодно сбрасывается в природные водные объекты 55 млрд. куб. метров сточных вод, из которых почти 20 млрд. куб. метров являются загрязненными сверх установленных нормативов[10].

Дополнительно отметим, что в настоящее время существует достаточное количество технических, химических и биологических приемов и способов на различных стадиях очистки сточных вод, которые в общем виде можно представить следующей технологической цепочкой: механическая очистка, химико- биологическая очистка, фильтрация.

Исходя из этого, в одном из вариантов переработки илов, в программе мы применяем продукт после механической очистки, представляющий собой частицы размером до 1,0-1,5 мм, с соответствующей массой в составе твердого материала сточных вод в объеме ~ 30- 40 %.

Также, с точки зрения предлагаемых нами технологий, было обращено внимание на другую часть твердой фракции, образующейся после фильтрации на фильтр прессах, где влажность обезвоженного осадка доходит до 75- 85 процентов (~ влажность сырой земли).

Далее твердый продукт традиционно направляется на полигоны (иловые площадки), годами накапливаясь. Где, через толщу ила, сконцентрированного на открытых полигонах, дождевая и талая вода, фильтруясь, попадает в водоносные горизонты, живую природу. Эти залежи являются идеальной средой для размножения болезнетворных микробов, способствующих распространению инфекционных заболеваний.

По данным татарстанских ученых на сегодняшний день иловые поля "Казводоканала", находящиеся в промзоне города, переполнены и создают угрозу заражения Волжскому речному бассейну, в частности, эти данные приводятся в публикациях "Дирекциии федеральных целевых региональных программ" (г. Казань).

В составе илов особое место занимает органическая часть, ее массовая доля доходит до 65-85 %, которая может являться источником поддержания экзотермической реакции при сжигании обезвоженного ила и, в конечном счете, - огромным источником тепловой энергии, затем легко трансформируемой в другие ее виды.

Остановимся более подробно на сути первого предложения. В предлагаемом нами технологическом процессе переработки илов, илы предусматривается подвергнуть высокотемпературному пиролизу, то есть процессу разложения органических соединений под воздействием высоких температур и электромагнитных полей с получением высокотемпературного пара, газа и расплавленных твердых остатков на атомарном уровне.

Предложенная схема внедрения отходов жизнедеятельности человека, - ила городских коммунальных стоков, - в процесс воспроизводства полезного продукта является, в целом, базовой, и может быть представима в различных вариантах, как технологически, так и по составу оборудования, и позволяющая получать тепловую энергию, топливо, воду и др.

Любая схема переработки илов, ее привлекательность, опирается на факт высокого процента содержания в илах органики. С этой точки зрения можно под-

---

[10] Концепция Федеральной целевой программы "Реформирование и модернизация жилищно-коммунального хозяйства на период 2010-2020 годов".

робнее рассмотреть технологию, предлагаемую отечественными производителями компактных заводов пиролиза[11]:

Преимущества применения новых установок пиролиза в составе компактных специализированных заводов перед аналогичным оборудованием пиролиза других производителей рассмотрим ниже:

В настоящее время, как правило, для поддержания температуры технологического процесса пиролиза выпускаемые установки используют тепло сжигаемого кокса, которое образуется при переработке твердого углеводородного вещества. Кокс по стоимости самый дешевый из продуктов пиролиза. Аналогичные установки используют для поддержания технологического процесса газ или жидкое топливо пиролиза. Фактически на установках пиролиза сжигают весь образовавшийся газ, при этом ни одно токсичное вещество не разрушается, а выбрасывается в атмосферу, загрязняя окружающую среду, убивая все живое вокруг. Газ пиролиза обладает низкой калорийностью, температура горения не превосходит 1100 град.С. Распад отравляющих токсичных веществ начинается при температуре пламени 1300 град.С. При этом список высокотоксичных веществ пополняется в процессе самого пиролиза. На установках пиролиза предлагаемых компактных заводов пиролизный газ не сжигается, а направляется на переработку в бензин и дизтопливо или после очистки в электроэнергию.

Действующие установки пиролиза, которые нагревают свой технологический процесс жидким топливом или пиролизной жидкостью фактически "жгут деньги". Что выгоднее? Сжечь 1000 кг кокса за 700 рублей или 800 кг жидкого топлива по 13 000 рублей, а ведь это жидкое топливо можно реализовать с большой выгодой.

Многими производителями пиролизных установок заявляется, что на выходе получают кокс, на практике этот кокс ни куда не идет, нигде этот кокс в промышленности не применяется. Спрос на него вымышленный, отдается за "полкопейки" лишь бы избавиться. Так как этот кокс "сырой" и технологически не выдержан, ни под один ГОСТ не подходит, только печку топить "частнику". По-другому, обстоит дело с жидкими и газообразными нефтепродуктами, спрос и цена на которые из года в год повышаются.

Предлагаемые к применению прогрессивные установки пиролиза обладают высоким быстродействием и скоростью прогрева. Реактор пиролиза в установке диаметром 500 мм, обогрев в круговую. Это позволяет равномерно прогревать сырье по всей глубине. Все коксовые заводы во всех странах имеют печи толщиной ровно 480 мм. Так как любое сырье (уголь, торф, резина, дерево и др.) это сильные теплоизоляторы. Мировой практикой пиролиза установлено, что эти продукты не прогреваются глубже 250 мм, поэтому на всех заводах во всем мире печи по приготовлению кокса такие узкие с нагревом сырья с двух сторон. Делаются отдельные попытки создать печи толщиной сырья 600 мм, на практике таких коксовых заводов нет. Так как, на них не достигается качество кокса, о чем уже говорилось выше. На ретортные реакторы диаметром 1 метр и более уходит огромное количество времени прогрева и теплоэнергии. КПД таких установок не превышает 20%.

На предлагаемых установках пиролиза оснащенных плазмотронами на выходе жидкого топлива по массе больше, чем твердого сырья на входе. Так как вода присутствующая в технологическом процессе распадаясь на атомы водорода и

[11] www.potram.ru

кислорода присоединяется к исходному твердому сырью, увеличивает его первоначальную массу до 110%.

Температура процесса на плазматроне выше 2000 градусов (до 10 000 градусов), все токсичные вещества распадаются на простые молекулы, что делает технологический процесс экологически чистым, и получаемые жидкие топлива обладают экологической чистотой.

Увеличение рабочей температуры в печи (2000 - 10000°С) может быть достигнуто с помощью электродуговых плазмотронов, в которых рабочий газ нагревается электрической дугой. При использовании в качестве рабочего газа воздуха отходы в плазменной печи могут быть окислены полностью, при работе плазмотрона, например, на азоте отходы окисляются лишь частично тем кислородом, который содержится в самих отходах. При этом выходящий из печи газ содержит значительное количество синтез-газа (смесь оксида углерода и водорода). Синтез-газ может быть использован как эффективный энергоноситель.

В стране накоплен значительный опыт в разработке и эксплуатации плазмотронов различной мощности. На базе этого опыта созданы также плазмотроны малой мощности, специально предназначенные для переработки малых партий отходов, имеется возможность организации их серийного производства.

Мобильные установки, а также автономные стационарные установки для переработки отходов могут применяться повсеместно.Такие установки содержат дизель-генератор, воздушный компрессор, печь, фильтры и вспомогательное оборудование. Для работы такой установки требуется только дизельное топливо. Проведенные в Центре Келдыша оценки показывают, что такая установка может быть размещена на грузовом автомобиле с прицепом. Установка может курсировать между небольшими полигонами и уничтожать отходы по мере их накопления. Разработанные технологии и оборудование ориентированы на серийное производство[12].

Ниже представлен (рис. 1) еще один вариант переработки илов, в виде технологической схемы, которая предусматривает получение строительных материалов, наполнителей для легких бетонов, добавок, отсыпок для различных стадий строительства и производства строительных материалов, а также выработку разнообразных, трансформируемых, видов энергии.

Мировой и отечественный опыт показал, что применение илов в различных строительных агломератах возможно. Однако попытки прошлых лет носили разрозненный характер. В настоящий момент это возможно осуществить лишь программными методами, с финансовой поддержкой государства, федеральных ресурсов, специализированных экологических фондов, как отечественных, так и международных.

Конкретные специализированные программы по данной проблеме на государственном уровне до сих пор отсутствовали. Обладая огромным количеством сырья, сравнимым с месторождениями полезных ископаемых, непрерывно поступающих вновь, мы общими усилиями могли бы решить целый комплекс, естественных и искусственно созданных человеком, проблем.

Некоторые фирмы, производители оборудования и владельцы ряда технологий по очистке промышленных стоков имеют свои собственные подходы к решению поставленных жизнью задач. Однако, их усилиями, носящими дискретный локальный характер, осуществляются в основном проекты "под заказ" отдельных предприятий, сельских хозяйств, малых населенных пунктов, где объемы стоков

[12] www.forec.ru

невелики, и оборудование, производимое ими, удовлетворяет потребностям заказчика.

На сегодняшний день мы опираемся на следующие документы: Федеральный закон от 23 ноября 2009 г. 262-ФЗ "Об энергосбережении и о повышении энергетической эффективности и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации и Постановление Кабинета Министров Республики Татарстан от 15 ноября 2007 г. 638 "Об утверждении концепции "Утилизация, переработка отходов производства, потребления, и вовлечения вторичных ресурсов в промышленное производство в Республике Татарстан".

В настоящее время нами разрабатываются рекомендации, фрагменты подпрограмм и технологии для целевых государственных программа по решению вышеизложенных проблем в русле решений мирового сообщества в лице Европейского Парламента и ООН.

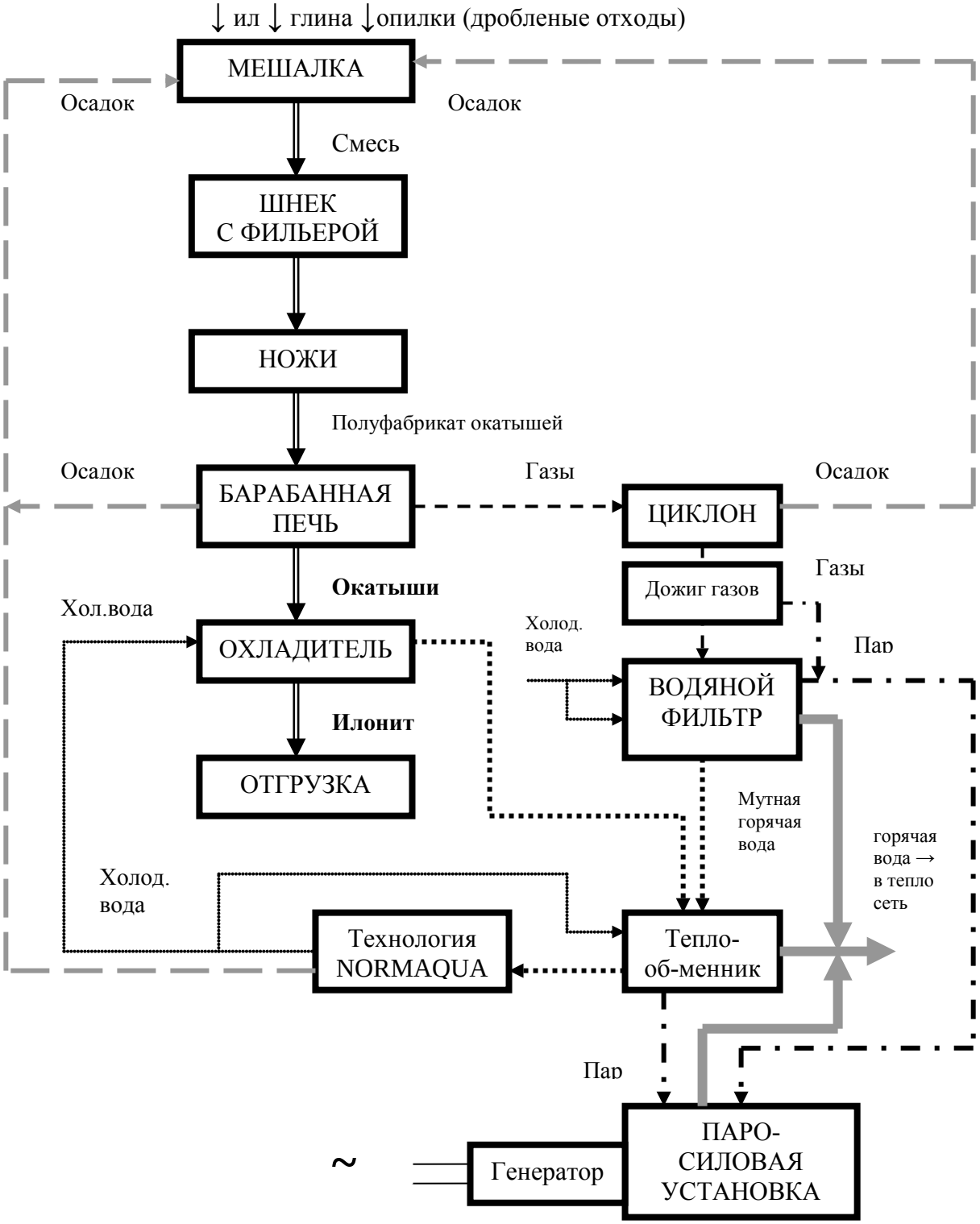
В том числе мы участвуем в разработке программ по развитию малой энергетики в Республике Татарстан в рамках работ Координационного Совета по реализации государственной политики и координации мероприятий в области энергосбережения и повышения энергетической эффективности в Республике Татарстан и рассматриваем илы как возобновляемый источник энергии.

На 10-й, 11-й международных научно-практических конференциях "Нанотехнологии в промышленности" 2009, 2010 г.г. в городе Казани в дни проведения 1-й и 2-й специализированных выставок "Нанотехнологии.Казань-2009/2010" нами представлялись концептуальные доклады по данной тематике. Важной вехой развития проекта является его включение в список перспективных проектов ОАО «РОСНАНО» под патронажем Учреждения «Дирекция федеральных целевых и региональных программ» (г.Казань), а также как части «Комплексного проектного развития наноиндустрии Республики Татарстан на период до 2015 года».

Нелишне еще раз затронуть и вопросы макроэкономики. Напомним о программе, которая адаптируется через Минэкологии и ПР РТ. Развивая технологическую часть программы, мы одновременно хотим развить и ту ее часть, в которой мы предусматриваем изготовление оборудования. Ведь когда наш пилотный проект по Республике Татарстан начнет тиражироваться в других субъектах Российской Федерации, а такое емкое во всех отношениях оборудование, как минизаводы по утилизации отходов, будет заказываться на предприятиях республики, что в свою очередь даст ощутимый экономический эффект в республиканских масштабах, вкупе с проектированием и тиражированием технологий. Все это мы подробно изложили в программных положениях как для Минэкологии и ПР РТ, так и для других федеральных и республиканских структур.

В итоге следует еще раз подчеркнуть, что реализация вышеуказанной программы по утилизации отходов ЖКХ и промышленности на территории Республики Татарстан и их полезному применению в инновационном проекте является важной вехой по осуществлению межправительственных договоренностей и общегосударственных программ по экологизации экономики, борьбе за оздоровление нации и среды обитания граждан страны.

Схема утилизации илов и производства илонита



ОЧИСТКА ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

А.Б. Адельшин, А.В. Бусарев, А.С., Л.Р.Хисамеева,
ФГБОУ ВПО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет»

Аннотация. Рассмотрено современное состояние и перспективы применения нанотехнологий в системах водоснабжения и водоотведения; приведены примеры применения нанотехнологий при очистке поверхностных и подземных природных вод, опреснении морской воды, очистке сточных вод.

Abstract. The current state and prospects of application of nanotechnologies in water supply and water removal systems is considered; examples of application of nanotechnologies are resulted at clearing of superficial and underground natural waters, a desalting of sea water, sewage treatment.

Ключевые слова: нанотехнологии, природные и сточные воды, очистка, способ, установка.

Одним из направлений совершенствования систем водоснабжения и водоотведения является применение нанотехнологий. Нанотехнологии – это процессы, материалы и аппараты имеющие дело с частицами, размеры которых находятся в пределах от 10 до 100 нм (10^{-8} – 10^{-7} м) [1].

По данным [1] мировой рынок нанотехнологий к 2015 году достигнет объемов в один триллион долларов США. Российский сектор нанотехнологий в этот же период составит более 3% от этого объема

В Республике Татарстан в 2008 году научно-исследовательскими учреждениями были предложены 24 проекта на основе нанотехнологий, для приоритетных отраслей промышленности Татарстана. В 2009 году количество таких проектов возросло до 81. По 45 из них ведутся научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы, а по 36 проектам при взаимодействии с Госкорпорацией «Роснанотех» в различных отраслях экономики созданы промышленные технологии, на реализацию которых планируется привлечь 26,8 миллиардов рублей. К 2015 году должны быть реализованы 130 проектов в области нанотехнологий с предварительным объемом финансирования по РФ 142 миллиарда рублей [2]. В настоящее время одним из крупнейших проектов, реализуемых в этой области в Республике Татарстан, является освоение добычи и глубокой переработки тяжелых нефтей и природных битумов на основе нанотехнологий. Этот высокотехнологический проект, выполняемый под руководством ОАО «Татнефть», оценивается более чем в 1 миллиард рублей [1].

К области нанотехнологий следует отнести и мембранную очистку воды. Мембранное разделение осуществляется либо под давлением, либо под воздействием электрического тока (электродиализ). Мембранное разделение под давлением по размеру пор мембран, а следовательно и размеру задерживаемых частиц подразделяется на: а) микрофильтрацию (размер пор 10^{-8}–10^{-6}м); б) ультрафильтрацию (10^{-9}–10^{-8}м); в) нанофильтрацию (10^{-10} – 10^{-9}м); г) обратный осмос (менее 10^{-10}м) [3].

Разделительные мембраны изготавливаются, как правило, из синтетических материалов, известны и керамические мембраны, обычно используемые при микрофильтрации. Разделительные мембраны состоят из поддерживающего и фильт-

рующего слоя. Поддерживающий слой изготавливается из полифосфатов, а фильтрующий – из полиамидов или аналогичных по свойствам материалов [3]. Мембраны изготавливаются в виде плоских листов или полых цилиндров. Затем они собираются в модули определенного размера, которые приспособлены к работе под давлением. Модули могут соединяться последовательно и параллельно. Таким образом, оборудование для мембранного разделения является высокомодульным и поставляется в виде готовых установок [3].

При мембранном разделении образуются два раствора: фильтрат или пермеат (очищенная вода) и концентрат (раствор, обогащенный удаляемыми веществами) [3,4,5]. Эффективность мембранного разделения в значительной степени зависит от проницаемости и селективности мембран [5].

Автор работы [6] считает возможным применение ультрафильтрации и обратного осмоса при обезжелезивании, деманганации и обесфторивании подземных вод с целью их использования для целей водоснабжения населенных пунктов различных районов РФ. Данные методы позволяют снизить концентрацию железа в воде с 7 мг/л, марганца – с 7 мг/л, а фтора – с 10 мг/л до требований СанПиН 2.1.4.1074-01. В процессе мембранной обработки воды одновременно с удалением вышеперечисленных загрязнений будет происходить ее опреснение, снижение щелочности и окисляемости. Кроме того методы мембранного разделения позволяют удалить из воды сероводород и свободную углекислоту.

В Республике Татарстан в г. Альметьевске мембранные разделители были использованы для доочистки водопроводной воды, которая в процессе длительного транспортирования из Белоусовского водозабора, расположенного на р.Кама в 120 км от г. Альметьевска, подвергается вторичному загрязнению.

Ультрафильтрационные установки используются для получения сверхчистой воды, применяемой в электронной промышленности. Для опреснения морской воды на судах, кораблях, подводных обитаемых плавсредствах и подводных лодках широко применяются обратноосмотические установки [7,8].

Мембранное разделение используется также для очистки хозяйственно–бытовых сточных вод.

В 1997 г. в г. Милтон (Канада) был введен в действие первый в мире мембранный биореактор (МБР) [9]. В аппаратах этого типа объединяются биологическая очистка с ультра или микрофильтрацией.

Использование разделительных мембран с биотехнологическими методами обеспечивает полное удержание в биореакторах бактерий, вирусов и других микроорганизмов; создает условия для многократного увеличения концентрации активной биомассы; позволяет осуществить эффективное отделение этой биомассы от сточной воды, а также дезинфекцию стоков, что исключает последующие ступени их отстаивания и обеззараживания. Технология МБР, способна коренным образом улучшить эффективность удаления из хозяйственно-бытовых стоков биорезистентных, токсичных и канцерогенных веществ, т.е. она обеспечивает высокое качество очищенной воды [9].

В настоящее время в мире работает более 2000 установок типа МБР: в Италии (Syndial) производительностью 46930м^3/сут; в Германии (Nordkanal) производительностью 45040м^3/сут; в США (Templ, Kyrene, Trocverse Sity, Bonita Springs, Marco Island, Redlands и др.) производительностью от 14000 до 38000 м^3/сут. В Казахстане принято решение о внедрении МБР на канализационных очистных сооружениях г. Астаны [9]. В Китае ведутся исследования по совершенствованию установок типа МБР, применяемых для очистки хозяйственно-бытовых сточных вод [10]. Фирмой «Дегремон» (Франция) разработан способ обработки сточных

вод мембранным биореактором [11], реализованный в установке для очистки сточных вод.

Установки типа МБР применяются и для очистки производственных сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. Исследования по применению МБР для очистки сточных вод ЗАО «Новокуйбышевская нефтехимическая компания» [12] показали возможность разработки сооружений очистки сточных вод нефтехимического производства на основе биомембранных и биосорбционно–мембранных технологий, обеспечивающих выполнение действующих нормативов по всем показателям. Мембранные аппараты применяются для очистки сточных вод коксохимического производства, загрязненных соединениями азота, цианидами и сульфидами [13]; для очистки сточных вод, содержащих поверхностно-активные вещества и неорганические соли с получением концентрированного раствора неорганических солей и утилизацией полученных продуктов [14].

В Казанском государственном архитектурно-строительном университете на кафедре «Водоснабжение и водоотведение» при участии Казанского государственного медицинского университета разработана концепция экологически чистой воды и техническая документация на установку для ее получения. Одним из аппаратов, входящих в состав установки является ультрофильтрационная установка типа УПВ-6,0 с разделительным устройством на полых волокнах АР-2,0М.

На ультрафильтрационной установке типа УПЛ-0,6 проведены исследования по доочистке производственных сточных вод от нефтепродуктов и фенолов. При соблюдении специального регламента регенерации разделительных мембран концентрация нефтепродуктов в сточной воде на установке УПЛ-0,6 снижалась с 1-2 мг/л до 0,5 мг/л, а фенолов с 2-3 мг/л до 0,5 мг/л.

Все вышеизложенное свидетельствует об успешном применении в системах водоснабжения и водоотведения мембранного разделения, являющегося одной из разновидностей нанотехнологий, развитие которых имеет в будущем большие перспективы.

Литература

1. Дьяконов Г.С. Нано – основа технологий будущего // Top Builder, 2009, №1. – с.24
2. Павлов Б.П. Нано, значит надо // Top Builder, 2009, №1. – С.20-23
3. Справочник по современным технологиям очистки природных и сточных вод и оборудованию / Отдел по датскому сотрудничеству в области окружающей среды в Восточной Европе (ДАНСЕЕ); министерство природных ресурсов Российской Федерации. –М.: 2001. – 254 с.
4. Карттунен Э. Водоснабжение II. – Санкт-Петербург: Новый журнал, 2005. – 688с.
5. Калицун В.И. [и др]. Лабораторный практикум по водоотведению и очистке сточных вод. –М.: Стройиздат, 2001. – 272 с.
6. Николадзе Г.И. К вопросу кондиционирования подземных вод// Известия жилищно – коммунальной академии: Городское хозяйство и экология, 1998, №3. –с.3.
7. Патент РФ №2186709 от 10.08.02г. Обратноосмотическая опреснительная установка. Веселов Ю.С. Герасимов А.В., Завирухов В.Д., Суслов В.Ф
8. Патент РФ №2007109399. Бюл. №26 от 20.09.08г. Опреснительная установка обратного осмоса. Фомин В.Ф.

9. Нурканов Ж.Е. Перспективные мембранные технологии для очистки и повторного использования сточных вод при модернизации канализационных очистных сооружений // Водные ресурсы и водопользование, 2007, №4 (39). – С. 2-3.

10. Кионг Янг [и др]. Контроль загрязнения погружных мембран в мембранных биореакторах с пористой плавающей загрузкой // Вода и экология, 2008, №1. – С.33–46.

11. Патент РФ № 2321552. Бюл.№10 от 10.04.08г. Способ обработки сточных вод мембранным биореактором. Ланглэ К., Кордье М.

12. Степанов А.С. Биомембранная и биосорбционно-мембранная очистка сточных вод нефтехимического производства.–Известия КазГАСУ, 2009, №1(11).–С.226–232.

13. Патент РФ № 2004136167. Бюл. №8 от 20.03.06. Способ очистки сточных вод коксохимического производства с помощью газонепроницаемой мембраны. Тилерт Х.

14. Патент РФ № 2004117684. Бюл. № 32 от 20.11.05. Способ очистки сточных вод содержащих поверхностно–активные вещества и неорганические соли. Корчалин В.И., Склядиев Е.В., Бралишников Е.Б.

НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ПРИЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ НА БЕСКЛИНКЕРНОМ ВЯЖУЩЕМ

Е.С. Шинкевич, Е.С. Луцкин, А.Б. Тымняк, А.Тертычный,
Одесская государственная академия строительства и архитектуры, Украина

Аннотация. С использованием нанотехнологических приемов комплексной активации разработаны составы и технология изготовления известково-кремнеземистых композитов неавтоклавного твердения пониженной энергоемкости.

Annotation. With the use of nanotechnology techniques of complex activation content and technology of lime-silica composite of non-autoclave hardening of low power consumption developed.

Ключевые слова: энергосбережение, силикатные бетоны неавтоклавного твердения, нанотехнологические приемы, комплексная активация, экспериментально-статистическое моделирование.

Прогресс в строительной отрасли связан с разработкой и внедрением нанотехнологий, снижающих материало- и энергоемкость производства, а также стоимость строительства. Одной из актуальных задач материаловедения в рамках развития нанотехнологий является описание механизмов известных процессов гидратации различных видов вяжущих на наноуровне.

Силикатные бетоны автоклавного твердения. История вопроса

Традиционно термическая активация компонентов силикатобетонной смеси осуществляется в автоклавах, где в условиях повышенной температуры и давления происходит гидротермальный синтез гидросиликатов кальция (ГСК) – патент №14195 от 05.10.1880 (В.Михаэлис).

В условиях автоклавов осуществляется активация кристаллического кварца, связанная с возрастанием растворимости кремнезема. Одновременно наблюдается тенденция к минимизации содержания известкового компонента в вяжущем, что обусловлено особенностями химической термодинамики извести: с повышением температуры растворимость извести падает, хотя скорость растворения увеличивается, а растворимость кремнезема – возрастает. Необходимость полного связывания гидроксида кальция в условиях автоклавной обработки обусловлена также тем, что в условиях прессования (традиционная технология получения силикатного кирпича) при минимальной толщине слоя ГСК наличие свободного *CaO* вызывает объемные и деструктивные процессы. Тем не менее, щелочная среда с $pH \geq 11$ также способствует активации кварца и обеспечивает стабильность ГСК.

В работах по автоклавным материалам во главу угла ставились исследования минерального состава. Большинство работ было посвящено созданию желаемого фазового состава гидросиликатов кальция. При минимизации извести учитывались предположения о превалирующем влиянии на свойства минерального состава и механических свойств индивидуальных гидросиликатов. Данные исследования проводились с целью наметить желаемый фазовый состав гидросиликатов, поэтому исследования проводились, в основном, в направлении синтеза низкоосновного тоберморита, который образуется при минимизации содержания извести, вплоть до полного ее связывания при $C/S \leq 1$. Однако, наличие в составе материала некоторых видов высокоосновных гидросиликатов кальция типа гиллебрандита определяет их высокую морозо-, воздухо- и карбонизационную стойкость в условиях эксплуатации.

Основы получения силикатных композитов неавтоклавного твердения

Авторами разработаны нанотехнологические приемы получения известково-кремнеземистых композитов неавтоклавного твердения. Переход от дорогостоящего автоклавирования с жесткими режимами активации к тепловлажностной обработке по энергосберегающим режимам обеспечен за счет реализации комплексной активации силикатобетонной смеси [1]. Полученные результаты могут быть объяснены описанием механизмов действия известных процессов гидратации известково-кремнеземистого вяжущего на наноуровне.

Экспериментально-теоретические результаты исследований показали, что для активированных известково-кремнеземистых композитов наличие либо отсутствие того или иного минерала не является исключительной предпосылкой для получения конкретных требуемых физико-механических свойств. Вероятно, более значительным фактором являются размеры новообразований и характер связи между ними.

Как известно, в наночистицах значительное число атомов находится на поверхности, и их вклад увеличивается с уменьшением размера частиц. Соответственно, возрастает вклад поверхностных атомов в энергию системы. Отсюда возникает ряд не предсказанных ранее термодинамических следствий, в частности, зависимость от размера частиц температуры плавления. С размером частиц связана реакционная способность смеси, изменение температуры полиморфных превращений, кинетики растворимости и смещение в системе химического равновесия. Установлено, что свойства наночастиц существенно отличаются от идентичных по химическому составу макрочастиц. Таким образом, чрезвычайно важно не только то, какими нообразованиями представлен кристаллический сросток, но размер этих новообразований, а также вид контактов между ними.

В данном исследовании нанотехнологические приемы активации кварца и формирования структуры наноуровня реализованы за счет разработки и внедрения комплексной активации сырьевой смеси, которая позволила перейти от гидротермального синтеза ГСК в автоклавах к тепловлажностной обработке [2]. Для получения многокомпонентного известково-кремнеземный вяжущего использованы: воздушная известь, молотая совместно с кварцевым песком в заданном соотношении; отдельно до заданной удельной поверхности измельчаются горные породы аморфной структуры, в частности трепел. Для изготовления бетонов на основе трехкомпонентного вяжущего, в качестве мелкозернистого заполнителя использован немолотый кварцевый песок.

Комплексная активация включает в себя последовательный цикл различных видов и способов активации: *механохимическая активация* кристаллического кварца в водной среде смесителя-активатора, *химическая* – за счет введения аморфного кремнезема, *хемоактивация* – за счет повышенных значений pH среды, *термоактивация* – за счет экзотермии негашеной молотой извести.

Активация кварца заключается в переводе кристаллического строения поверхностного слоя зерна кварца в аморфное состояние, однако можно предположить, что механизм процессов под влиянием различных видов активации различен. Отличия обусловлены в первую очередь характером и видом дислокаций с учетом степени и длительности воздействия.

Нанотехнологические аспекты комплексной активации

Механохимическая активация происходит за счет особых свойств вновь образовавшихся поверхностей, в частности, за счет изменения (чаще всего локального) химического и фазового состава твердых тел, а также их агрегатного состояния под действием механических воздействий большой интенсивности (Ю.М. Бутт).

Как нанотехнологический прием механохимическая активация кристаллического кварца осуществляется в водной среде промышленных смесителей-активаторов. Она

позволяет снизить вязкость известково-кремнеземистого вяжущего более чем на порядок [3]. Этот эффект снижения вязкости использован для компенсации повышенной водопотребности смеси за счет введения пористой минеральной добавки и проведения активации вяжущего совместно с мелкозернистым заполнителем.

Для механохимической активации изменение химического, физического и агрегатного состояния связано с линейными, пространственными, глубинными и особенно краевыми дислокациями, в зависимости от силы воздействия. Вид дислокаций будет обусловлен траекторией движения зерен кварца в момент соударения с лопастями смесителя-активатора: прямое, касательное или тангенциальное.

В результате механического воздействия в локальных областях твердых частиц создается поле напряжений. Релаксация локальных полей напряжений может происходить путем образования новых краевых дислокаций и точечных дефектов в кристаллах и образования новых поверхностей, что способствует возбуждению твердофазовых химических реакций [4].

В отличии от механического диспергирования, основная цель механохимической активации – инициирование химических реакций в твердой фазе, причем, как на поверхности молотого кварцевого песка (как компонента вяжущего), так и на поверхности немолотого кварцевого песка (заполнителя).

Химическая активация осуществляется за счет введения минеральной добавки, содержащей аморфный (активный) кремнезем. Химическая активация повышает содержание растворимого кремнезема в смеси. Измельчение в процессе диспергирования трепела до размера халцедоновых шариков обуславливает возможность регулирования процессами структурообразования на наноуровне. Кроме того, наличие трепела в дисперсной системе способствует повышению химической активности системы за счет его аморфного строения и обуславливает формирование наноразмерных ГСК в порах трепела. Незначительная доля наночастиц поступает в бетонную смесь в процессе тонкого измельчения (**диспергирования**, как нанотехнологического приема активации) кремнеземистых компонентов вяжущего: кварцевого песка и трепела аморфно-кристаллического строения с пористостью более 60%. Диспергированный высокопористый трепел может служить «нанореактором», стенки которого ограничивают в пространстве рост новообразований.

При соприкосновении с водой зерна трепела практически мгновенно впитывают ее под действием капиллярных сил. В результате реакции растворения и гидратации протекают на сильно развитой поверхности в условиях высоких концентраций ионов SiO_2^{4+} внутри частиц трепела. Они служат источником питательного вещества для кристаллизации ГСК, растущих в направлении от поверхности к центру частицы трепела. Образующиеся в порах новообразования, в частности тоберморитоподобный гель *SCH(A)*, гиллебрандит *B* и *C*, характеризуются наноразмерами. Образовавшиеся *C-S-H* можно рассматривать как гель, но не обязательно аморфный. А его кристаллическом строении свидетельствуют дефрактограммы, которые наблюдаются в случаях, когда *C-S-H* получен из водной суспензии в системе $CaO\text{-}SiO_2$. Практически все частицы *C-S-H* имеют наноразмер [5].

Как показано в работе [6], наличием в вяжущем частиц трепела может осуществляется регулирование скорости и кинетики реакций гидратации (рис. 1).

Рис 1. Электронные микрофотографии образцов с различной удельной поверхностью трепела: а) – $S_{уд}$=500м^2/кг, б) – $S_{уд}$=425м^2/кг, в) – $S_{уд}$=350м^2/кг

Термо- и хемоактивация (на стадии предварительного выдерживания) осуществляются за счет экзотермии негашеной молотой извести и за счет повышенных значений pH среды, при которых на поверхности кристаллического кварца появляются дополнительные источники дислокаций.

Хемоактивация, связанная с повышением щелочности среды, способствует более длительному времени существования активных центров на зерне кварца (время изменяется от $\tau=10^{-3}$ до $\tau=10^{-2}$ сек$^{-1}$) и образованию дополнительных точечных дислокаций в виде вакансий и замещений. Образование в шлакощелочных вяжущих и бетонах сложных соединений вида *Me·N* может косвенно свидетельствовать о возможности образования не только дислокаций, но и замещений в узлах кристаллических решеток.

Применение негашеной извести и ТВО обеспечивают дополнительные мягкие и менее энергоемкие режимы термоактивации. В условиях ТВО при T=85°C аннулируется противоречие, связанное с увеличением растворимости кварца, но со снижением растворимости извести, хотя и в условиях ускорения процесса ее растворения. Кроме того, повышение pH системы обуславливает создание благоприятных условий для долговечности и деформационной стойкости новообразований ГСК на стадии эксплуатации ($11.5 \leq pH \leq 12.5$).

За счет перечисленных способов активации обеспечены условия для создания необходимой физико-химической активности кремнезема и образования в требуемого количества гидросиликатов кальция при T=85 °C.

Экспериментально-статистическое моделирование результатов экспериментов

Учитывая что, «…в настоящее время общепринято, что познание любого реального объекта (процесса, системы) возможно лишь в том случае, если удастся построить его адекватную математическую модель, с помощью которой в принципе можно получить новые знания об изучаемой системе любой физической природы …» (О.Л. Фиговский), вклад отдельных видов активации авторами настоящего исследования оценен по разработанной кинетико-математической модели [5] с использованием экспериментально-статистического моделирования [7].

Известно, что при одинаковом водосодержании расширяющихся и обычных бетонов, относительные значения усадки в них одинаковы по величине. Поэтому в известково-кремнеземистых смесях, которые способны расширяться, деструкционные процессы усадки, которые свойственны обычным бетонам, также протекают, но в увеличенном объеме смеси. Гидроактивация известково-кремнеземистой смеси сопровождается снижением ее водосодержания с В/Т=0.44 до В/Т=0.33.

Оптимизация составов вяжущего и смеси проведена на основе анализа возможности направленного регулирования деформаций набухания и усадки в активированных известково-кремнеземистых композитах [8]. По результатам натурного планированного эксперимента [9], в котором варьировался состав композиционного вяжущего (молотой негашеной извести C_{CaO}, кремнеземистого компонента аморфной структуры в виде трепела $C_{SiO2ам}$, и молотого кварцевого песка $C_{SiO2кр}$) и его количество в составе

известково-кремнеземистой смеси рассчитаны четырехфакторные экспериментально-статистические модели, которые описывают изменения объемных расширений и деформаций усадки смеси. Минимальное значение усадки ε=0.02 мм/м соответствует составам с максимальной величиной объемного расширения z=0.1%, в данной области остаточные деформации (разница величин расширения и усадки) Δε→0 (рис. 2а).

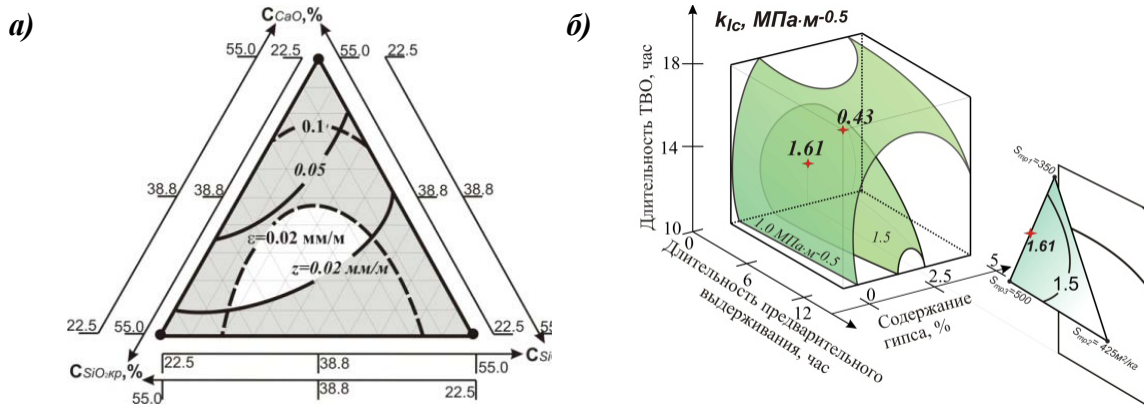


Рис 2. Оптимальные составы вяжущего и смеси, обеспечивающие получение малоусадочных известково-кремнеземистых композитов – (а); изменение k_{Ic} под влиянием рецептурно-технологических факторов – (б).

С деформациями усадки-набухания тесно связана трещиностойкость, поэтому в качестве параметра оптимизации в следующем эксперименте анализировалось изменение трещиностойкости, которая характеризовалось критическим коэффициентом интенсивности напряжений k_{Ic}. Эксперимент поставлен по шестифакторному двадцатичетырехточечному D-оптимальному плану [9], в котором варьировались дисперсность трепела $S_{тр1}$=350м^2/кг, $S_{тр2}$=425м^2/кг, $S_{тр3}$=500м^2/кг (υ_i) и рецептурно-технологические параметры (x_i). Изменение критического коэффициента интенсивности напряжений k_{Ic} под влиянием дисперсности трепела в условиях разных параметров технологических воздействий описано экспериментально-статистической моделью (1) и графически представлено на рисунке 2б.

$$k_{Ic} = \begin{array}{|cccccc|} 0.82\upsilon_1 & \pm 0\upsilon_1\upsilon_2 & -0.04\upsilon_1 x_4 & \pm 0\upsilon_1 x_5 & +012\upsilon_1 x_6 & +0.089x_4^2 \\ +1.02\upsilon_2 & +0.86\upsilon_1\upsilon_3 & \pm 0\upsilon_2 x_4 & -0.067\upsilon_2 x_5 & +0.13\upsilon_2 x_6 & -0.081x_5^2 \\ +1.04\upsilon_3 & \pm 0\upsilon_2\upsilon_3 & +0.04\upsilon_3 x_4 & -0.050\upsilon_3 x_5 & +0.20\upsilon_3 x_6 & -0.195x_6^2 \end{array} \begin{array}{|cc|} \pm 0x_4x_5 & \\ -0.04x_4x_6 & \\ +0.03x_5x_6 & \end{array} \quad (1)$$

Нанотехнологические приемы позволяют не только значительно сократить энергозатраты производства, но и получить конкурентноспособные композиционные стеновые материалы со значительно более высокими показателями качества по сравнению с силикатными прессованными изделиями автоклавного твердения, такими как теплопроводность, плотность, водо- и трещиностойкость, коррозионная стойкость, модуль упругости.

Комплексная активация, реализованная в виде последовательного цикла элементарных нанотехнологических приемов, способствует разработке и внедрению в практику строительства ресурсосберегающих литьевых нанотехнологий производства эффективных силикатных стеновых изделий неавтоклавного твердения.

Литература

1. Шинкевич Е.С., Сидорова Н.В., Луцкин Е.С. и др. Сырьевая смесь для получения модифицированных силикатных материалов и способ ее приготовления. Декларационный патент № 64603 А 7 С04В28/20 Украина // опубл. 16.02.04г.

2. Шинкевич Е.С. Развитие научных основ получения известково-кремнеземистых композитов неавтоклавного твердения // Автореферат дис… д.т.н. /05.23.05 – стр. мат. и изд. – Одесса, 2008. 32с.

3. Соломатов В.И., Барабаш И.В., Шинкевич Е.С. и др. Способ приготовления бетонной смеси. А.с. SU 1761731А1 С04В40/00 // опубл. 15.05.1992.

4. Middendorf B., Singh N.B. Nanoscience and nanotechnology in cementations materials // Cement International. – 2006. – №4. – P. 80-86.

5. Серов И.Н., Жабреев В.А., Марголин В.И. Проблемы нанотехнологии в современном материаловедении // Физика и химия стекла. – 2003. – Т. 29, №2. – С. 241-255.

6. Шинкевич Е.С. Описание и оценка основных процессов гидратации активированных известково-кремнеземистых смесей на основе математических моделей различных видов // Материалы XV академических чтений РААСН. – Казань: КГАСУ, 2010. – т.1. – С. 174-180.

7. Shinkevich E., Lutskin E. Relationship between microstructure and properties of silicate composites on the basis of activated lime-silica binder // Proceeding of 13th International Congress on the Chemistry of Cement. – Madrid, Spain 2-8 July 2011. – P.359-365.

8. Шинкевич Е.С., Луцкин Е.С., Бондаренко Г.Г. Регулирование деформационных процессов в известково-кремнеземистых композитах // Вестник гражданских инженеров. – С.-Петербург, 2010.– №1(22). – С. 122-126.

9. ЭВМ и оптимизация композиционных материалов / В.А.Вознесенский, Т.В.Ляшенко, Я.П.Иванов, И.И.Николов. – Киев: Будивэльник, 1989. – 240 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ОРГАНИЗАТОРЫ ФОРУМА 3

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ. 4

ПРИВЕТСТВЕННОЕ СЛОВО
Минниханов Р.Н., Президент Республики Татарстан. 6

ПРИВЕТСТВЕННОЕ СЛОВО
Чубайс А.Б., Председатель Правления ОАО «РОСНАНО» 8

ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ 9

ПОТЕНЦИАЛ РАЗВИТИЯ НАНОИНДУСТРИИ
В РЕСПУБЛИКЕ ТАТАРСТАН
М.Р. Шагиахметов, Министр экономики Республики Татарстан 11

ENVIRONMENT FRIENDLY NANOTECHNOLOGY
O. Figovsky, D. Beilin, N. Blank, Polymate Ltd, International Nanotechnology Research Center, Migdal HaEmek, Israel. 14

GREENER BIOMIMETIC APPROACH TO THE SYNTHESIS OF NANOMATERIALS AND SUSTAINABLE APPLICATIONS OF NANO-CATALYSTS
Rajender S. Varma, Sustainable Technology Division, National Risk Management Research Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency, 26 West Martin Luther King Drive, MS 443, Cincinnati, Ohio 45268, USA. 23

GREEN NANOTECHNOLOGY: AN ENVIRONMENTALLY BENIGN APPROACH WITH IMPLICATIONS IN NANOMEDICINE AND HIGH-TECH INDUSTRY
Kattesh V. Katti, MSc.Ed, PhD, DSC, FRSC, University of Missouri, Departments of Radiology and Physics, Columbia, MO USA. 26

ОТ НАУКИ К ПРОИЗВОДСТВУ: ВЕКТОР РАЗВИТИЯ СОВРЕМЕННОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ ДЛЯ НАНОТЕХНОЛОГИИ
В.А, Быков, нанотехнологическое общество России Группа компаний «НТ-МДТ», г. Москва. 35

БИОНАНОТЕХНОЛОГИЯ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ
А.В. Иванов, Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности (ФЦТРБ-ВНИВИ) г.Казань. 42

МЕЖРЕГИОНАЛЬНОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО В ОБЛАСТИ НАНОИНДУСТРИИ
М.А. Плетнев, начальник управления по инновационной работе ИжГТУ, директор АНО «Региональный центр наноиндустрии Удмуртской Республики» 47

Секция 1. НАНОТЕХНОЛОГИИ В НЕФТЕГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ. 51

101 РЕАЛИЗАЦИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ В ОБЛАСТИ ПОКРЫТИЙ И ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОБОРУДОВАНИИ КОМПАНИИ «ЭСТО-ВАКУУМ»
Евдокимов Д.П., Мельников А.Д, Самуйленков А.А. 53

102 ПРЕДПОСЫЛКИ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОТЕХНОЛОГИИ В ОЧИСТКЕ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД
Н.В. Иванов, Н.Н. Иванов. 56

103 СОПРЯЖЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА И ГИДРИРОВАНИЯ БИТУМА В ПОТОКЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ
О.Н. Федяева, А.А. Востриков, М.Я. Сокол, Н.И. Федорова. 59

104 УМЕНЬШЕНИЕ ПРОЛИВОВ НЕФТИ В МЕСТАХ ДОБЫЧИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ОБОРУДОВАНИЯ, РАЗРАБОТАННОГО ООО «РАМ» С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОТЕХНОЛОГИЙ
Е.В. Рыжов. 64

105 ОРНАКОМ® – ОРГАНОНАПОЛНЕННЫЙ ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИТ
М.М. Галеев. 67

106 БИОНАНОПРЕПАРАТ ПРОМЫШЛЕННОГО ОБРАЗЦА И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ УПРАВЛЯЕМОЙ ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД ОТ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ (ПРИ АВАРИЙНОМ ИЛИ ЛОКАЛЬНОМ ПОСТУПЛЕНИИ)
А.В. Иванов, Н.В. Морозов. 68

107 ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ
А.Г. Шишина, К.Г. Садиков , А.А. Мухутдинов. 73

108 СОВРЕМЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СОЗДАНИЯ НАНОКАПСУЛИРОВАННЫХ СТРУКТУР НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ - КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ НЕФТЯНЫХ ТОПЛИВ
А.Ф. Кемалов, Р.А. Кемалов, Д.З. Валиев, Г.Ю. Усманова,
И.И. Мухаматдинов, Р.Р. Шакиров, А.Л. Гизатова. 77

Секция 2. НАНОТЕХНОЛОГИИ В АВИАКОСМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И МАШИНОСТРОЕНИИ 83

201 ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ОКСИДНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ПОСЛЕ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ И ПРОПИТКИ
А.А. Трифонов, А.Н. Гурьев. 85

202 УЛЬТРАЗВУКОВАЯ НАНОСКОПИЯ МАТЕРИАЛОВ, ИЗДЕЛИЙ МАШИНОСТРОЕНИЯ
В.Г Саиткулов., Н.О. Саиткулов, Ю.Н. Елагин. 92

203 МЕТОДИКА ПРОЕКТИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ЭКРАНОВ НА ОСНОВЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АВИАКОСМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И МАШИНОСТРОЕНИЯ
К.В. Маторин, С.Ф. Чермошенцев. 98

204 ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКА ИЗ ИЗНОШЕННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН
А.И. Галимова, Г.И. Павлов. 103

205 ОРГАНИЗАЦИОННАЯ СЕТЬ КАК ОСНОВА ИННОВАЦИОННОГО РАЗВИТИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ
Р.Р. Халилов, Ч.Н. Зайдуллина. 109

206 РАЗРАБОТКА ГОТОВОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА ВОДНОЙ ОСНОВЕ МАРОК АРМОСИЛ ДЛЯ ТОЧНОГО ЛИТЬЯ
Н.С. Каюмова, А.С. Максютин , Э.Р. Галимов. 114

207 ДИАГНОСТИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ СМАЗКИ КАМАЗ 740
Ю.А. Ярославцев, А.С. Володкевич. 119

Секция 3. ТЕХНОЛГИИ ПОДГОТОВКИ СПЕЦИАЛИСТОВ ДЛЯ НАНОИНДУСТРИИ. МОЛОДЕЖЬ И НАНОТЕХНОЛОГИИ 121

301 МЕЖУНИВЕРСИТЕТСКАЯ СЕТЕВАЯ СИСТЕМА МЕЖДИСЦИПЛИНАРНОЙ ПОДГОТОВКИ И ПРОФЕССИОНАЛЬНОЙ ПЕРЕПОДГОТОВКИ КАДРОВ ДЛЯ НАНОИНДУСТРИИ
К.П. Алексеев, В.Д. Борман, А.А. Малахов, В.Н. Тронин, А.Д. Шляпин, Ю.А. Шиков, А.Б. Юрасов, Е.Е. Янкович. 123

Секция 4. НАНОНАУКА И НАНОТЕХНОЛОГИЯ: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ 129

401 МАГНИТНЫЙ ЭФФЕКТ БЛИЗОСТИ В НАНОСТРУКТУРАХ ФЕРРОМАГНИТНЫЙ ДИЭЛЕКТРИК-СВЕРХПРОВОДНИК
Е.Л. Парфёнова , М.Г. Хусаинов , Л.А. Терентьева. 131

402 СТРУКТУРА НАНОТРУБОК ПРОИЗВОЛЬНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА
И.К. Насыров, Д.М. Пашин, З.Я. Халитов, Д.Н. Валеева. 136

403 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НА НАНО - УРОВНЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ДЛЯ РЕШЕНИЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОБЛЕМ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ
А.Н. Глебов, Э.В. Гоголь, З.А. Валеева, Е.П. Сидорова. 141

404 СВЕРХПРОВОДЯЩАЯ СПИНТРОНИКА НА ОСНОВЕ ЭФФЕКТА БЛИЗОСТИ В НАНОСТРУКТУРАХ ФЕРРОМАГНЕТИК/СВЕРХПРОВОДНИК
М.Г. Хусаинов , И.К. Насыров, Д.М. Пашин, О.Л. Фиговский ,
Ю.Н. Прошин. 144

405 ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ СО СЛОИСТЫМИ СИЛИКАТАМИ
Е.М. Готлиб, Е.С. Ильичева, С.И. Вольфсон 149

406 ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ТРЁХСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУР ФЕРРОМАГНЕТИК-СВЕРХПРОВОДНИК
М.В. Авдеев , Ю.Н. Прошин, С.Л. Царевский , М.Г. Хусаинов. 153

407 СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ PRF_3
Е.М. Алакшин, Б.М. Габидуллин, Р.Р. Газизулин,
А.Т. Губайдуллин, А.В. Клочков, С.Л. Кораблева, В.В. Кузьмин,
М.А. Неклюдова, А.М. Сабитова, Р.Р. Сафин, М.С. Тагиров 160
.

408 ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛИ ТОКА НА ОСНОВЕ АСИММЕТРИЧНЫХ НАНОСТРУКТУР ФЕРРОМАГНЕТИК-СВЕРХПРОВОДНИК ВО ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ
Прошин Ю.Н., Авдеев М.В., Царевский С.Л., Хусаинов М.Г. 166

409 УЕДИНЕННАЯ ВОЗВРАТНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ В АСИММЕТРИЧНЫХ ТРИСЛОЯХ ФЕРРОМАГНЕТИК/СВЕРХПРОВОДНИК/ФЕРРОМАГНЕТИК
М.М. Хусаинов, М.Г. Хусаинов , Ю.Н. Прошин. 172

410 FLUCTUATION METROLOGY: ITS APPLICATION IN DIFFERENT NANOTHEQNOLOGIES
R.R. Nigmatullin, S.I. Osokin, V.A. Toboev. 178

411 ПРОЦЕССЫ ПЕРЕБРОСА В ДЖОЗЕФСОНОВСКИХ НАНОКОНТАКТАХ
В.А. Туманов, Ю.Н. Прошин. 184

412 ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР НАНОКРИСТАЛЛОВ ГИДРОКСИАПАТИТА
Б.В. Явкин , А.Т. Губайдуллин, Е.С. Ковалева , Г.В. Мамин , С.Б. Орлинский , В.И. Путляев, А.А. Родионов , Ю.Д. Третьяков , М.Х. Салахов. 190

413 ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ И МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В НАНОПОРОШКАХ СИСТЕМЫ CO-AL_2O_3, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ
Е.А. Колесников, И.А. Ильиных, В.В. Лёвина, Д.В. Кузнецов. 193

414 МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗЛУЧАЮЩИХ СВОЙСТВ INGAN СВЕТОДИОДОВ
О.И. Рабинович. 198

415 PRINCIPLES OF X-RAY NANOSIZE BEAM FORMATION BY PLANAR WAVEGUIDE-RESONATOR
V.K. Egorov, E.V. Egorov. 201

416 ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ РАЗЛИЧНОГО ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ЗНАЧЕНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ
А.В. Виноградов, А.В. Агафонов, О.И. Давыдова. 205

417 ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ТИТАНА
О.Л. Галкина , В.В. Виноградов , А.В. Агафонов. 210

418 ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ: СВЕРХВЫСОКОЕ РАЗРЕШЕНИЕ В ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ
К.А. Атласов. 216

419 КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОАГУЛЯЦИИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА
А.В. Пантелеев, Д.Н. Вавулин, Е.М. Арысланова, А.В. Альфимов, С.А. Чивилихин. 217

420 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ НАУЧНОГО НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ФГУП «ЦНИИ КМ «ПРОМЕТЕЙ»
А.С. Орыщенко, В.А. Малышевский, Б.В. Фармаковский. 221

421 ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МЭМС И ПРИБОРОВ НА ОСНОВЕ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ
С.М. Карабанов, С.П. Вихров. 227

422 ОРГАНИЗАЦИЯ НАНОЦЕНТРОВ В ТЕХНИЧЕСКИХ УНИВЕРСИТЕТАХ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ
С.М. Карабанов, В.С. Гуров, С.П. Вихров, Н.Е. Есенина. 233

423 ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРЫ В ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЕ
В.Б. Дементьев, М.Ю. Стерхов 239

424 THE POLARIZATION PROPERTY OF NANOTUBES WITH TAKING INTO ACCOUNT THE RADIAL MOTION OF VALENCE ELECTRONS
V.A. Aleksandrov, A.V. Stepanov, G.M. Filippov. 246

425 ВОЗБУЖДЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ И ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ КАНАЛИРОВАНИИ В УНТ
В.А. Александров, И.В. Лысова, А.В. Степанов. 252

426 КОЛЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В НАНОТРУБКЕ В РАМКАХ МОДЕЛИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА ЦИЛИНДРИЧЕСКОГО СЛОЯ
А.С. Сабиров. 255

427 НЕЛОКАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ НАПРЯЖЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ, ОПИСЫВАЮЩЕЕ ПРОДОЛЬНУЮ СТРУКТУРУ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА, ПРИМЕНЯЕМОГО В НАНОТЕХНОЛОГИЯХ
А.И. Сайфутдинов, Б.А. Тимеркаев. 262

428 ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА
Е.И. Коптяева, Р.Х. Мударисова. 267

429 МОДЕЛЬ ОЛИГОМЕРНОГО МОДИФИКАТОРА ДЛЯ КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТЫХ ТЕЛ
С.С. Глазков, Е.В. Снычева, Ю.С. Альбинская, О.Б. Рудаков. 270

430 МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗРУШЕНИЯ ПЕЧАТНЫХ НАНОПРОВОДНИКОВ
К.Ю. Ахсянов, И.Н. Русяев, Н.Н. Русяев. 276

431 НАНОДЕФЕКТЫ ПЕЧАТНЫХ ПРОВОДНИКОВ, ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИХ РАННЕГО ВЫЯВЛЕНИЯ
И.Н. Русяев, Н.Н. Русяев, С.В. Спиридонов. 279

432 СОСТОЯНИЕ ПРАВОВОЙ ОХРАНЫ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОБЪЕКТОВ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ В РЕСПУБЛИКЕ ТАТАРСТАН (2005-2010 ГОДЫ)
В.П. Горячкин, Р.И. Салимов, Д.В. Хилалова. 284

Секция 5. НАНОТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ 311

501 РАЗРАБОТКА НАНОАДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ МИКОТОКСИНОВ
А.В. Иванов, М.Я. Тремасов, Э.И. Семёнов, Н.Н. Мишина, А.Р. Валиев, Л.Р. Валиуллин. 313

502 ПРИМЕНЕНИЕ НАНОАДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ МИКОТОКСИНОВ
А.В. Иванов, М.Я. Тремасов, Э.И. Семёнов, Э.И. Губеева, А.Р. Валиев, Л.Р. Валиуллин, С.А. Танасева. 317

503 ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ И РАЗРАБОТКА НАНОТЕХНОЛОГИЙ ПО СОЗДАНИЮ ЭКСПРЕСС-ТЕСТОВ ИНДИКАЦИИ МИКОТОКСИНОВ
А.В. Иванов, М.Я. Тремасов, Э.И. Семёнов, Л.Р. Валиуллин, А.Н.Чернов. . . . 321

504 РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ ИММУНОХИМИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ - И МОНОКЛОНАЛЬНЫХ АНТИТЕЛ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ВОЗБУДИТЕЛЯ ЛИХОРАДКИ КУ
А.В. Иванов, Н.А. Хисматуллина, Р.Х. Юсупов, Р.Я Гильмутдинов. 324

505 НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ ЖИВОТНОВОДСТВА И ПТИЦЕВОДСТВА
А.В. Иванов, Л.Е. Матросова, М.Я. Тремасов. 329

506 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОЗДАНИЯ АССОЦИИРОВАННОЙ ВАКЦИНЫ ПРОТИВ ПАРВОВИРУСНОЙ, РЕОВИРУСНОЙ, ГЕРПЕСВИРУСНОЙ ТИПА I ИНФЕКЦИЙ И ВИРУСНОЙ ДИАРЕИ – БОЛЕЗНИ СЛИЗИСТЫХ ОБОЛОЧЕК КРУПНОГО РОГАТОГО СКОТА
М.А. Ефимова, А.В. Иванов, Х.З.Гаффаров, Л.Ш. Дуплева, А.И. Яруллина. . 333

507 НАБОР ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ХЛАМИДИОЗА КРУПНОГО РОГАТОГО СКОТА МЕТОДОМ ИФА
В.В. Евстифеев, Д.Ю. Хисматова, Ф.М. Хусаинов, Л.А. Барбарова. 337

508 ЗНАЧЕНИЕ БИОТЕХНОЛОГИИ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ЛЕЧЕБНЫХ ПРЕПАРАТОВ
Г.В. Конюхов, Р.Н. Низамов, Н.Б. Тарасова, К.Н. Вагин. 340

509 ПРИМЕНЕНИЕ ЦИТОГЕНЕТИЧЕСКИХ И МОЛЕКУЛЯРНО-ГЕНЕТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ВИДОВОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПЕРЕВИВАЕМЫХ ЛИНИЙ КЛЕТОК
Е.Ю. Хамзина, Ю.М. Кириллова, А.В. Гильман, Р.Х. Хусаенов, Т.Х. Фаизов, Э.М. Плотникова. 345

510 ПОЛУЧЕНИЕ МЕЗЕНХИМАЛЬНЫХ СТВОЛОВЫХ КЛЕТОК КОСТНОГО МОЗГА ДЛЯ ВЕТЕРИНАРИИ
Э.М. Плотникова, Ю.М. Кириллова, Е.Ю. Хамзина, И.С. Глаголева. 350

511 ВНЕДРЕНИЕ В ПРАКТИКУ ВЕТЕРИНАРИИ НОВОЙ ЭКОНОМИЧЕСКИ ЦЕЛЕСООБРАЗНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДИАГНОСТИКИ И ЛИКВИДАЦИИ ЛЕЙКОЗА КРУПНОГО РОГАТОГО СКОТА НА ОСНОВЕ МЕТОДОВ НАНОДИАГНОСТИКИ
Т.Х. Фаизов, К.В. Усольцев. 353

512 БИО - И НАНОТЕХНОЛОГИИ: ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
А.Н. Чернов, В.В. Бирюля. 355

513 ВЛИЯНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ЗДОРОВЬЕ РАБОТНИКОВ. ОТ ПОИСКА БИОЛОГИЧЕСКИХ МАРКЕРОВ К ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКИМ ИССЛЕДОВАНИЯМ
Л.М. Фатхутдинова, Т.О. Халиуллин, Р.Р. Залялов, А.А. Шведова. 359

514 ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АЭРОЗОЛЕЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ
Р.Р. Залялов, Т.О. Халиуллин, Л.М. Фатхутдинова, А.А. Шведова. 361

515 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ НАНОКОНСТРУИРОВАНИЯ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРЕПАРАТОВ ЦИТОКИНОВ
Е.Д. Даниленко, Г.М. Сысоева, С.Г. Гамалей, А.В. Батенева,
Л.Р. Лебедев, В.И. Масычева. 364

516 ПРОМЫШЛЕННАЯ НАНООБРАБОТКА СЕМЯН – ПУТЬ К ПОВЫШЕНИЮ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
Н.Л. Воропаева, Рубан И.Н., М.А. Истомин, О.Л. Фиговский. 369

517 ЭКСПРЕСС - АНАЛИЗ КАЧЕСТВА ПРОДУКТОВ МЕТОДОМ РЕГИСТРАЦИИ ПРОЦЕССА САМОСБОРКИ НАНОСТРУКТУР В ВЫСЫХАЮЩЕЙ КАПЛЕ ЖИДКОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ СЕТЕВОЙ СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ
Т.А. Яхно, В.Г. Яхно, А.Г. Хоботов, А.И. Хилько, А.Г. Санин,
О.В. Санина, Н.А. Сидоровская, Р.Г. Ильязов, О.Л. Фиговский. 374

518 ДОСТАВКА ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ В КЛЕТКУ С ПОМОЩЬЮ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ
А.М. Самсонов, Г.М. Филиппов. 380

519 ПОВЕРХНОСТНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА РЕКОМБИНАНТНЫМ ГИСТОНОМ H1.3
В.В. Соловьева, М. Алтунбек, А.А Ризванов. 383

520 НАНОИССЛЕДОВАНИЯ: ОТ ИСТОРИИ К СОВРЕМЕННОСТИ
В.Р. Саитов, А.А. Иванов. 386

521 НАНОРАЗМЕРНАЯ ГЛАЗНАЯ ПЛЕНКА КАК ПРОЛОНГИРОВАННАЯ ЛЕКАРСТВЕННАЯ ФОРМА
Л.А. Бадыкова, Р.Х. Мударисова, Г.А. Азаматова. 388

522 ВЛИЯНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ-АКТИВНЫХ СОЛЕЙ В НАНОКОНЦЕНТРАЦИЯХ НА БИОЦЕНОЗ АКТИВНОГО ИЛА
Э.М. Масагутова, Т.П. Павлова. 391

523 ФУСТАНОВЛЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ КОНЦЕНТРАЦИОННЫМИ ЗАВИСИМОСТЯМИ ПАРАМЕТРОВ НАНОАССОЦИАТОВ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ РАСТВОРОВ И СКОРОСТЬЮ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ СТОЧНОЙ ВОДЫ
Э.М. Масагутова, Т.П. Павлова, Л.И. Муртазина, И.С. Рыжкина. 397

524 ОЦЕНКА ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ РИСКОВ ВОЗДЕЙСТВИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ И ПЕРСОНАЛ
И.В. Анциферова, А.И. Зенков. 403

525 ПОЛИКОМПЛЕКСНЫЕ БИОАДГЕЗИВНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ЗАЩЕЧНОЙ (ТРАНСБУККАЛЬНОЙ) ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК CARBOPOL® И NOVEON®
В.Р. Гарипова, А.В. Буховец, Р.И. Мустафин. 407

526 НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ДОСТАВКЕ ЛЕКАРСТВ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ ВЫСВОБОЖДЕНИЕМ В КИШЕЧНИКЕ
А.Р. Салахова, Е.С. Фролова, Р.И. Мустафин. 411

527 РАЗРАБОТКА УНИКАЛЬНЫХ «ПЛАВАЮЩИХ» СИСТЕМ ВНУТРИЖЕЛУДОЧНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ
А.В. Буховец, Л.И. Хакимова, Р.И. Мустафин, И.И. Семина. 415

528 ИЗУЧЕНИЕ (МЕТ)АКРИЛАТНЫХ ПОЛИКОМПЛЕКСОВ В КАЧЕСТВЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ МИКРОРАЗМЕРНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ
А.Ю. Ситенков, Р.И. Мустафин, И.И. Семина. 419

529 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-МОРФОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ДЕНТАЛЬНЫХ ИМПЛАНТАТОВ ИЗ НАНОСТРУКТУРНОГО СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА ВТ1-0 СЕРИЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА
М.З. Миргазизов, Р.Г. Хафизов, Р.М. Миргазизов, Ю.Р. Колобов, М.Б. Иванов, Ф.А. Хафизова, Р.А. Арипов, А.М. Миргазизов, Б.С. Бернацкий, А.С. Миргазизов. . 421

530 КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИКОМПЛЕКСОВ С УЧАСТИЕМ ХИТОЗАНА КАК НАИБОЛЕЕ БЕЗОПАСНЫЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ
Е.С. Фролова, Р.И. Мустафин. 433

531 АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПОРИСТОГО ПРОНИЦАЕМОГО ЯЧЕИСТОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ХРОМАЛЯ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ
А.И. Зенков. 441

532 ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОПОРОШКОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ СОВРЕМЕННОСТИ
А.И. Зенков. 443

Секция 6. НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ. 447

601 ПРОБЛЕМЫ НАНОМОДИФИКАЦИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
В.Г. Хозин. 449

602 ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА РАННЮЮ РАСПАЛУБОЧНУЮ ПРОЧНОСТЬ ВЫСОКОПРОЧНОГО БЕТОНА
М.Г. Габидуллин, А.Ф. Хузин, Р.З. Рахимов, Н.М. Сулейманов, П.Н. Тогулев, С.М. Хантимеров. 452

603 НАНОМОДИФИКАЦИЯ СУХИХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА НЕАВТОКЛАВНОГО ПЕНОБЕТОНА
Н.М. Красиникова, В.Г. Хозин. 456

604 НАНОМОДИФИКАЦИЯ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
Л.Ф. Мубаракшина. 459

605 НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
Л.А. Абдрахманова, Р.К. Низамов, В.Г. Хозин, И.В. Колесникова, А.И. Бурнашев, А.Х Ашрапов, В.И. Дергачев , Р.З. Азанов. 462

606 ОТРАСЛЕВОЙ ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР КОЛЛЕКТИВНОГО ПОЛЬЗОВАНИЯ «СИСТЕМЫ ВОДОСНАБЖЕНИЯ И ВОДООТВЕДЕНИЯ, ИНЖЕНЕРНАЯ ЭКОЛОГИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИИ В ПРОЦЕССАХ ПОДГОТОВКИ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД»
А.Б. Адельшин, А.В. Бусарев, А.С. Селюгин, Л.Р. Хисамеева, Д.М. Кордончик, В.П. Горячкин, Р.И.Салимов. 466

607 МОДИФИКАЦИЯ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ МНОГОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ
Г.И. Яковлев, Г.Н. Первушин, С.Н. Леонович, А.Ф. Бурьянов, И.А. Пудов, Mohamed Saber, И.Г Дулесова. 468

608 ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОД-КРЕМНЕЗЕМИСТОЙ НАНОДИСПЕРСНОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ БЕТОНОВ
Н.П. Лукутцова, А.А. Пыкин, С.В. Васюнина. 474

609 НАНОДИСПЕРСНАЯ ДОБАВКА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ ДЕКОРАТИВНЫХ БЕТОНОВ ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ
Н.П. Лукутцова, О.А. Чудакова. 480

610 ТЕОРЕТИКО-ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭФФЕКТИВНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНАХ
С.А. Жданок, Б.М. Хрусталев, Э.И. Батяновский, С.Н. Леонович. 485

611 НАНОТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЗАЩИТНЫХ И ПРОТИВОПОЖАРНЫХ СВЕТОПРОЗРАЧНЫХ КОНСТРУКЦИЙ
А.Е. Галашин, Ю.Л. Кузнецов, В.Т. Гвоздовский. 491

612 ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСА НАНОТЕХНОЛОГИЙ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ИЛОВ КОММУНАЛЬНЫХ СТОКОВ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ЭНЕРГИИ, НАНОМАТЕРИАЛОВ И ТОВАРНОЙ ПРОДУКЦИИ
Р.И. Булатов. 495

613 ОЧИСТКА ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОТЕХНОЛОГИЙ
А.Б. Адельшин, А.В. Бусарев, А.С., Л.Р.Хисамеева. 501

614 НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ПРИЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ НА БЕСКЛИНКЕРНОМ ВЯЖУЩЕМ
Е.С. Шинкевич, Е.С. Луцкин, А.Б. Тымняк, А.Тертычный. 505

МАТЕРИАЛЫ
XII МЕЖДУНАРОДНОЙ
НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
«НАНОТЕХНОЛОГИИ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ»
ПО НАПРАВЛЕНИЮ
«ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ
НАНОТЕХНОЛОГИИ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ»

NANOTECH'2011

12TH INTERNATIONAL CONFERENCE
«ENVIRONMENTALLY FRIENDLY
NANOTECHNOLOGIES FOR INDUSTRY»

Казань, 30 ноября - 2 декабря 2011 года

Статьи воспроизводятся с оригиналов, представленных авторами, и Издатель не несет ответственности за содержание статей.
Ответственный за выпуск Г.Н. Мингалеева

Электронный ресурс

Издательство ГУП РТ «Татарстанский ЦНТИ»