

УДК 539.184+ 677.027

**ЕЛЕКТРОННИЙ ПАРАМАГНІТНИЙ РЕЗОНАНС (ЕПР) ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ
НАНОРОЗМІРНИХ ДІЛЯНОК В БІОМІНЕРАЛАХ ТА ОРГАНІЧНИХ
ПОЛІМЕРАХ**

О.Б. БРИК, Я.В. РЕДЬКО, О.В. РОМАНКЕВИЧ, А.П. КЛИМЕНКО, О.І. ЩЕРБИНА

Київський національний університет технологій та дизайну

Методом ЕПР вивчено електропровідні ділянки в біомінералах, що відпалювалися (емаль зубів, кістки), і в поліамідних полотнах, що містять поліанілін. Встановлено, що ЕПР характеристики електропровідних ділянок зазначених біомінералах і полотнах схожими. Показано, що це зумовлено подібністю парамагнітних носіїв заряду, які локалізовані в нанорозмірних електропровідних ділянках у біомінералах, що відпалювалися, та в органічних полімерах

Відомо, що в біомінералах [1, 2], а також в органічних полімерах [3 – 5] можливе існування нанорозмірних ділянок з високою електропровідністю. Дослідження властивостей електропровідних нанообластей, локалізованих в об'єктах різного типу, важливе для вирішення фундаментальних завдань, пов'язаних із з'ясуванням механізмів переносу заряду та і з'ясуванням особливостей структури як біомінералів [1, 2], так і електропровідних полімерів [3 – 5]. Багато питань, що пов'язані з властивостями локальних електропровідних ділянок зазначених у вказаних матеріалах, залишаються недостатньо вивченими [3 – 11]. Зокрема питання, що стосуються механізмів електропровідності та залежностей інтенсивності, ширини і форми сигналів ЕПР від характеристик електропровідних ділянок в об'єктах, що розглядаються, залишаються не дослідженими.

Постановка завдання

Метою роботи було дослідження методом ЕПР характеристик електропровідних ділянок у біомінералах, а також у поліамідних полотнах, що містять поліанілін (PANi).

Об'єкти та методи дослідження

Об'єктом дослідження в цій роботі були зразки біомінералів (емаль зубів, кістки), що відпалювалися [1, 2], і поліамідних полотен, що містять PANi [8, 9]. Дослідження характеристик описаних вище зразків виконано за допомогою ЕПР спектрометрів PS-100.X та ERS-231, які працюють у трисантиметровому діапазоні довжин хвиль. Маса досліджуваних проб (10 – 20) мг. Для визначення радіоспектроскопічних характеристик досліджуваних проб використовувався еталонний зразок (MgO: Mn²⁺). Точність визначення відносної інтенсивності і ширини сигналів ЕПР становить приблизно 5 %.

Результати та їх обговорення

У невідпалених мінералах біогенного походження (емаль зубів, кістки) вдається зареєструвати сигнал ЕПР від так званих нативних радикалів R_n , для яких фактор спектроскопічного розщеплення (g -фактор) дорівнює 2.0045 ± 0.0002 , а ширина сигналів – $0,8 \pm 0,2$ мТл. Сигнали ЕПР від радикалів R_n присутні у всіх біомінералах, але інтенсивність цих сигналів невелика. Відпалювання біомінералів приводить до змін характеристик сигналів ЕПР. Разом з тим при відпалюванні в інтервалі температур 200 – 300 °С змінюється тільки інтенсивність сигналів ЕПР, а g -фактор та ширина сигналів у межах точності експериментів залишаються незмінними. Проте відпалювання зразків при більш високих температурах ($T > 300$ °С) призводить до зміни не тільки інтенсивності (яку будемо позначати як I), а

також й g -фактора та ширини сигналів (яку будемо позначати як ΔB). Зміни форми сигналів ЕПР у відпаленій емалі проілюстровано на рис. 1.

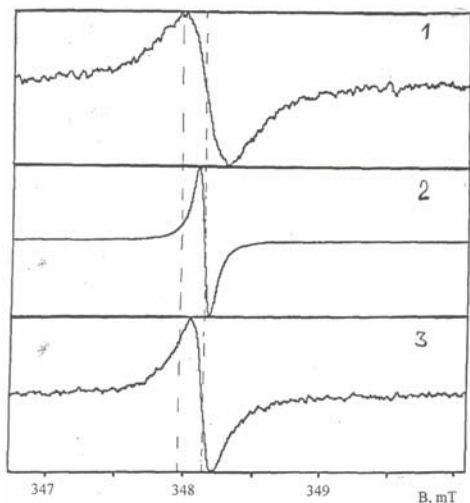


Рис. 1. Вид сигналу ЕПР у відпаленій емалі зубів. Спектри 1, 2, 3 відповідають температурам відпалення 500, 600 і 850°C

звуження сигналів ЕПР. При температурах відпалення $T > 650$ °C інтенсивність сигналів ЕПР зменшується, а ширина має тенденцію до збільшення. У зразках кістки залежності g -фактора, ширини та інтенсивності сигналів ЕПР від температури відпалення зразків подібні до залежностей, що отримані для емалі зубів.

Оскільки при $T > 300$ °C змінюється g -фактор сигналу, то це вказує, що природа сигналу ЕПР при цих температурах відпалення змінюється. Після відпалення при $T \approx 400$ °C величина g -фактора починає дорівнювати $2,0036 \pm 0,0005$ і не змінюється при подальшому збільшенні температури відпалення. При відпаленні в інтервалі температур 400 – 900 °C інтенсивність (рис. 2) та ширина сигналу ЕПР (рис. 3) суттєво змінюються. Важливо зазначити, що в інтервалі температур відпалення 400 – 650 °C при збільшенні інтенсивності (рис. 2) має місце зменшення ширини сигналу ЕПР (рис. 3). Тому можна припустити, що завдяки високій концентрації парамагнітних центрів і відповідно перекриттю їх хвильових функцій у зразках, що досліджувалися, має місце обмінне

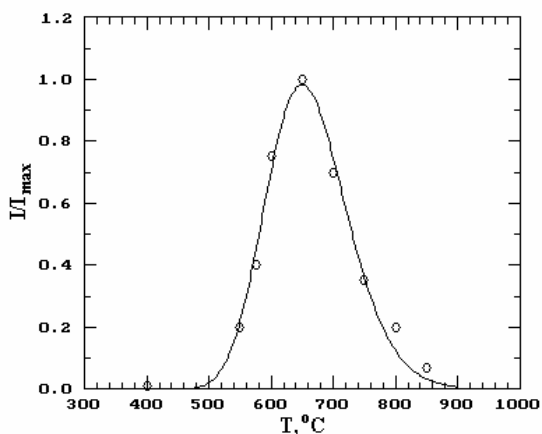


Рис. 2. Залежність інтенсивності сигналу ЕПР від температури відпалення емалі, I_{max} – максимальна інтенсивність сигналу

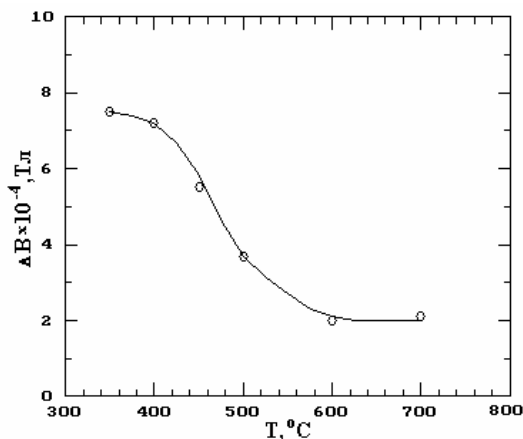


Рис. 3. Залежність ширини сигналу ЕПР в емалі зубів від температури відпалення

Ми вивчили залежності інтенсивності та форми сигналів ЕПР від потужності мікрохвильового поля, при якій відбувалася реєстрація спектрів у біомінералах. Встановлено, що для зразків, відпалених при відносно низьких температурах 400 – 450 °C (для яких обмінне звуження є менш суттєвим), мають місце невеликі зміни форми сигналів, а також ознаки насичення сигналів ЕПР мікрохвильовим полем.

Для зразків, відпалених при $T \approx 650$ °С, ознаки насичення сигналів мікрохвильовим полем немає, тому воно не має помітного впливу на форму сигналів ЕПР. Можна припустити, що сигнал у біомінералах, що відпалювалися, складається з широкої та вузької компонент. При цьому співвідношення інтенсивностей широкої та вузької компонент у різних зразках неоднакові.

З експериментів, проведених при різних рівнях мікрохвильового поля, можна зробити висновки, що вузька компонента не насичується мікрохвильовим полем, тоді як широка компонента проявляє ознаки насичення. Вказаний вплив мікрохвильового поля на форму сигналів ЕПР може бути пов'язаним з нелінійними ефектами чи з виявленням ефектів швидкого проходження резонансних ліній [12].

Поява першого порогу перколяції [9] при синтезі PANi на волокні могла б бути пов'язаною з кількісною стороною процесу (поява першого «нескінченного» електропровідного кластеру) чи з якісною стороною процесу (синтез PANi з різним ступенем полімеризації і, відповідно, з різними електропровідними властивостями). У вихідних поліамідних полотнах, що не містять PANi, сигналів ЕПР із значним відношенням сигнал/шум немає. Проте після синтезу PANi на поліамідному полотні з'являється сигнал ЕПР, g -фактор якого дорівнює 2.0036 ± 0.0005 (рис. 4). Ширина, форма та інтенсивність цього сигналу залежать від вмісту PANi. Інтенсивність сигналу ЕПР в зразках, які характеризуються низькою (0,025) і високою (0,7) оптичною густиною розчинів полотен, що містять PANi, в сірчаній кислоті (D) змінюється більш як на два порядки. При цьому із збільшенням вмісту PANi інтенсивність сигналів ЕПР зростає. Незалежно від концентрації PANi в зразках волокнистого матеріалу (оптична густина розчинів забарвлених волокон від 0,025 до 0,75) спостерігається сигнал ЕПР, що свідчить про наявність електропровідних ділянок – доменів. Цей висновок підтверджується електронними спектрами розчинів забарвлених полотен у видимій ділянці (рис. 5), які практично однакові при меншому і більшому вмісті PANi, ніж концентрація, що відповідає першому порогу перколяції.

Таким чином, як при вмісті PANi, меншому за поріг перколяції [9], так і при концентраціях PANi, що перевищують перший поріг перколяції, природа електропровідних доменів аналогічна: PANi у вигляді солі емеральдину зі ступенем полімеризації, достатньої для електропровідності. Проте до першого порогу перколяції домени розрізнені, при фазовому переході – першому порозі перколяції виникає проникаючий кластер, що складається із електропровідних доменів.

У полотнах з PANi ширина сигналу ЕПР зменшується по мірі збільшення інтенсивності сигналу ЕПР. Відповідно в зразках з меншим вмістом PANi сигнали більш широкі, ніж у зразках, що з більшим вмістом PANi. Зменшення ширини сигналу ЕПР при збільшенні концентрації парамагнітних центрів, як зазначалося вище, є типовим для центрів і з сильною обмінною взаємодією. На цьому підґрунті можна говорити, що сигнали ЕПР в полотнах, які містять PANi, є обмінно звуженими. Обмінна взаємодія вказує на високу локальну концентрацію центрів [13].

Форму сигналу ЕПР, представленого на рис. 4, можна охарактеризувати відношенням A/B , де A і B – інтенсивності низькополевого та високополевого піків сигналу ЕПР. Ми встановили, що відношення A/B залежить від рівня мікрохвильової потужності, при якій відбувається реєстрація спектрів.

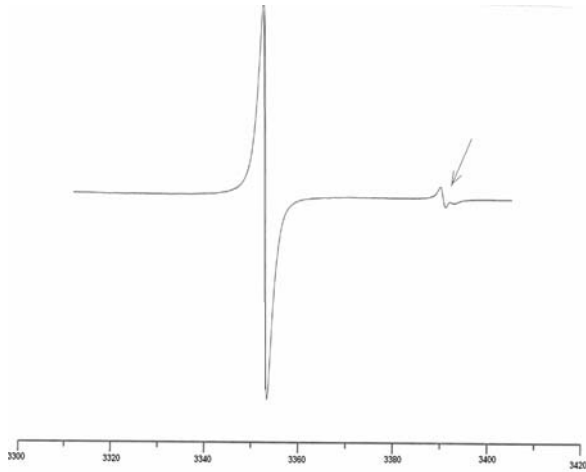


Рис. 4. Вид сигналу ЕПР у полотнах з PANi. Стрілка – сигнал від еталонного зразка (четверта лінія надтонкої структури іонів Mn^{2+} в MgO, для якої $g = 1,9810 \pm 0,0002$)

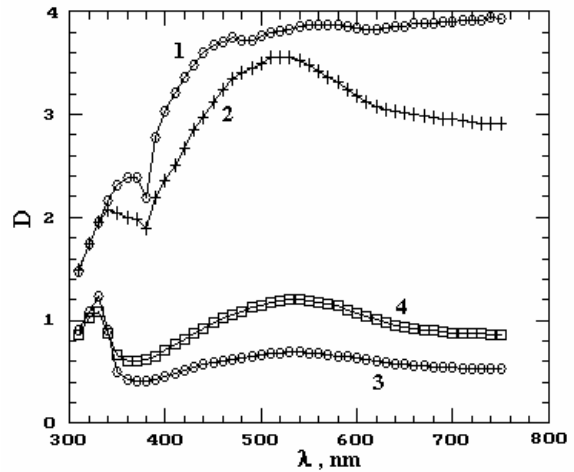


Рис. 5. Спектри поглинання: 1 – основи емеральдину; 2 – PANi; 3 і 4 – поліамідного полотна з PANi до та після першого порогу перколяції

Цей ефект для зразка полотна з PANi проілюстровано на рис. 6. Залежності відношення A/B від потужності мікрохвильового поля для зразків 1 і 2, які охарактеризовані низькою (0,025) та середньою (0,15) оптичною густиною відповідно, представлені на рис. 7.

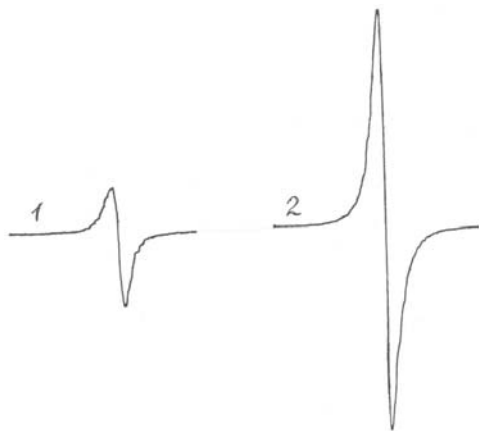


Рис. 6. Зміна форми сигналів ЕПР, що зареєстровані при різних рівнях мікрохвильової потужності. Затухання мікрохвильової потужності для спектрів 1 і 2 дорівнює 30 та 0 децибел.

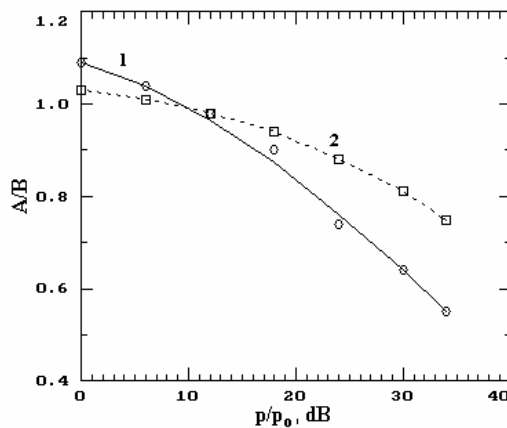


Рис. 7. Залежність відношення A/B , що характеризує форму сигналу ЕПР, від потужності мікрохвильового поля. По осі абсцис – затухання потужності мікрохвильового поля. Цифри 1 і 2 вказують на номер зразка.

ЕПР сигнали PANi складаються з двох компонент, які відрізняються шириною ліній. Компонента з широкою лінією проявляється найбільш суттєво в зразках з низькою концентрацією парамагнітних центрів. При цьому широка компонента найбільш виражена в тому випадку, якщо реєстрація спектрів проводиться при низьких рівнях мікрохвильової потужності.

У зв'язку з наведеними вище даними про g -фактор, ширину та форму сигналів ЕПР, даними про зменшення ширини сигналів при збільшенні їх інтенсивності, а також даними про закономірності зміни ширини та форми сигналів при варіаціях потужності мікрохвильового поля можна зробити висновки, що властивості ЕПР сигналів у біомінералах, що відпалювалися, і в полотнах з PANi є подібними.

Зазначимо також, що в нанорозмірних частинках діоксиду цирконію [14], у тому числі після його обробки в атмосфері водню, вдається зареєструвати сигнали ЕПР, властивості яких подібні властивостям описаних вище сигналів у біомінералах і PANi. Таким чином, в суттєво різних матеріалах реалізуються умови, які ведуть до формування сигналів ЕПР з близькими характеристиками.

PANi та інші органічні провідні полімери характеризуються нанорозмірною квазіоднорідною (1D) π -спряженою структурою і, на відміну від класичних полімерів, мають електропровідність, яка може змінюватися на 10 порядків при окисненні чи допуванні полімеру різними протіонами [3]. Особливості структури 1D органічних провідних полімерів роблять ці системи більш сприйнятливими до структурних викривлень. Відповідно, електричні властивості провідних полімерів зазвичай розглядають у рамках поляронної теорії. Органічні провідні полімери характеризуються π -електронною системою з частково заповненою енергетичною зоною, що визначає їх електричні властивості. При збільшенні провідності органічних полімерів у них з'являється магнітна сприйнятливості Паулі, типова для металів. Цей факт вказує на виникнення в полімері локальних високопровідних кластерів.

У високопровідних полімерах переважає міжланцюговий перенос заряду [4]. Електропровідність PANi залежить від методу синтезу, структури полімеру, природи і властивостей окислювача, а також від ступеню окиснення полімеру. Ці фактори впливають на вибір оптимальних технологій створення електропровідних текстильних матеріалів на основі PANi. Відповідно, визначаючи експериментально характеристики сигналів ЕПР, можна судити про електричні характеристики PANi, а також використовувати метод ЕПР для оптимізації технологій створення електропровідних текстильних матеріалів на основі PANi.

Висновки

- встановлено, що ЕПР характеристики електропровідних ділянок у біомінералах і в полотнах, що містять поліанілін, є подібними. Показано, що це обумовлено подібністю властивостей парамагнітних носіїв заряду, які містяться в нанорозмірних електропровідних ділянках, локалізованих в біомінералах, що відпалювалися, і в органічних полімерах.

Роботу виконано за часткової підтримки Міністерства освіти і науки України (теми 16.02.12 ДБ та 16.01.08ДБ).

ЛІТЕРАТУРА

1. Корраго А.А. Введение в биоминералогію. – СПб.: Недра, 1992. – 280 с.
2. Driessens F.C.M., Verbeek R.M.H. Biominerals. – Boca Roton: CRC Press, 1990. – 428 p.
3. Агринская Н.В. Молекулярная электроника. – СПб.: Издательство СПбГПУ, 2004. 321 с.
4. Криничный В.И. Природа и динамика нелинейных возбуждений в проводящих полимерах. Гетероароматические полимеры // Успехи химии, 1995, т.64, вып. 6, – с. 564 – 580.
5. Криничный В.И. Природа и динамика нелинейных возбуждений в проводящих полимерах. Полианилин // Известия Академии наук. Серия химическая, 2002, № 2, – с. 205 – 230.

6. Ikeya M. New applications of electron paramagnetic resonance. Singapore: World Scientific, 1993, 500 p.
7. Радчук В.В., Брик А.Б. Свойства нативных и радиационно-стимулированных радикалов в эмали зубов и проблемы ретроспективной ЭПР дозиметрии // Минералогический журнал, 2006, т. 24, № 4, – с. 21– 31.
8. Пат. (UA) 38517 МПК D06M 15/00. Спосіб отримання електропровідного волокнистого матеріалу / Романкевич О.В., Редько Я.В. (Україна). – № u200810005; Заявл. 01.08.2008; Опубл. 12.01.2009; Бюл. № 1. – 12 с.
9. Редько Я.В. Отримання електропровідних властивостей текстильних матеріалів в процесі опорядження: Автореф. канд. дис. 05.18.19. – К., КНУТД 2008. – 158 с.
10. Brik A., Kenner G., Atamanenko O., Scherbina O., Kalinichenko A., Bagmut N. Formation mechanisms and dynamic characteristics of free radicals of biominerals as deduced from EPR Spectroscopy // Mineralogical Journal, 2001, v. 23, No 4 . – p. 44 – 55.
11. Ингрэм Д. Электронный парамагнитный резонанс в биологии. – М.: Мир, 1092. – 296 с.
12. Пул Ч. Техника ЭПР спектроскопии. – М.: Мир, 1970, 257 с.
13. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975. – 548 с.
14. Брик А.Б., Глинчук М.Д., Быков И.П., Бевз В.В., Константинова Т.Е. Влияние отжига на характеристики объемных и поверхностных парамагнитных центров в наноразмерных частицах ZrO₂. // Наноструктурное материаловедение, 2005, № 1. – с. 91 – 99.

Надійшла 16.17.2009

УДК 677.027.254

ВПЛИВ ЕЛЕКТРОАКТИВОВАНОЇ ВОДИ НА ПРОЦЕС РОЗШЛІХТУВАННЯ БАВОВНЯНИХ ТКАНИН

В.А. ЄВДОКИМОВА, М.Л. КУЛІГІН

Херсонський національний технічний університет

Досліджено фізико-хімічну інтенсифікацію процесу розшліхтування бавовняних тканин. Показано принципову схему установки для активації води. Встановлено доцільність проведення процесу розшліхтування з використанням аноліту

Процеси підготовки текстильних матеріалів є основними операціями, які великою мірою визначають якість і конкурентоспроможність готових тканин. Як один із способів інтенсифікації процесів підготовки, а саме процесу розшліхтування, ми пропонуємо використання електрохімічної активованої води. Відомо, що водопровідна вода при уніполярній хімічній обробці переходить у метастабільний стан, що характеризується певним значенням рН і ОВП. Воду з кислим рН прийнято називати аноліт, з лужним – католіт [1].

Об`єкти та методи дослідження

Об`єктом дослідження в даній роботі була бавовняна тканина арт. 42016 поверхневої щільності 154 г/м² та з вмістом крохмалю 3,97 % виробництва ВАТ «Текстерно» (м. Тернопіль), яка