

10. Kleinman L., Bylander D.M. Efficacious Form for Model Pseudopotentials // Phys. Rev. Lett. — 1982. — V. 48. — № 20. — P. 1425–1428.
11. Hamann D.R. Generalized norm-conserving pseudopotentials // Phys. Rev. B. — 1989. — V. 40. — № 5. — P. 2980–2987.
12. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. B. — 1976. — V. 13. — № 12. — P. 5188–5192.
13. Lu G., Orlowski D. e. a. Energetics of hydrogen impurities in aluminum and their effect on mechanical properties // Phys. Rev. B. — 2002. — V. 65. — № 6. — P. 064102-1-064102-7.
14. Хирт Дж., Лоте Й. Теория дислокаций. — М.: Атомиздат, 1972. — 599 с.
15. Ichimura M., Katsuta H., Sasajima Y., Imabayashi J. Hydrogen and deuterium solubility in aluminum with voids // Phys. Chem. Solids. — 1988. — V. 49. — № 10. — P. 1259–1267.
16. Yong G.A., Scully J.R. The Diffusion and Trapping of Hydrogen in High Purity, Polycrystalline Al // Acta Mater. — 1998. — V. 46. — № 18. — P. 6337–6349.
17. Ruda M., Farkas D., Abriata J. Embedded-atom interatomic potentials for hydrogen in metals and intermetallic alloys // Phys. Rev. B. — 1996. — V. 54. — № 14. — P. 9765–9774.
18. Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. Лундквиста, Н. Марча и др. — М.: Мир, 1987. — 259 с.

УДК 539.238

ЦВЕТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕИНАТА ЦИРКОНИЯ (IV)

С.А. Кузнецова, В.В. Козик

Томский государственный университет
E-mail: onm@xf.tsu.ru

Проведено физико-химическое исследование процессов формирования пленкообразующего раствора на основе комплексного соединения флуоресцеината циркония (IV). Показана возможность использования этих соединений для получения цветных пленок. Установлены оптимальные условия синтеза покрытий от ярко-желтого до красного цветов.

В современной технике в качестве пленочных материалов широко применяют оксидные, нитридные и металлические покрытия [1, 2]. Функциональные возможности таких пленок — это изменение химических, электрических и оптических свойств поверхности материала, повышение его устойчивости и долговечности при эксплуатации в агрессивных средах. Нанесение тонких цветных пленок позволяет решать задачи по перераспределению спектрального состава и интенсивности световых потоков, создавать источники света с необходимым спектром излучения [3]. Такие покрытия могут быть получены на основе цветных оксидов, но диапазон цветности окрашенных оксидов все еще невелик.

Целью настоящей работы было получение пленок, позволяющих расширить диапазон цветности в видимой области изделий из стекла. В качестве исходных систем для решения этих задач были выбраны комплексные соединения с органическими красителями, которые широко применяют в текстильной и лакокрасочной промышленности [4]. Цветные пленки получали из пленкообразующих растворов комплексных соединений (ПОРКС) на основе $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и ксантенового красителя — флуоресцеина. Структура флуоресцеина представлена на рис. 1.

Выбор флуоресцеина основан на том, что это соединение может образовывать окрашенные комплексы, в его строении присутствуют две функциональные группы ($-OH$, $-COOH$), по которым воз-

можно комплексообразование. Наличие π -сопряженной системы трех бензольных колец предполагает хорошую адгезию ПОРКС с поверхностью подложки [5] в момент ее вытягивания, что в практическом отношении очень важно. Цирконий (IV) является хорошим комплексообразователем. Оксихлорид циркония растворяется в этиловом спирте, склонен к гидролизу с последующей конденсацией. Это приводит к управлению вязкостью (практически важной технологической характеристикой ПОРКС) и дает возможность получать качественные пленки требуемой толщины.

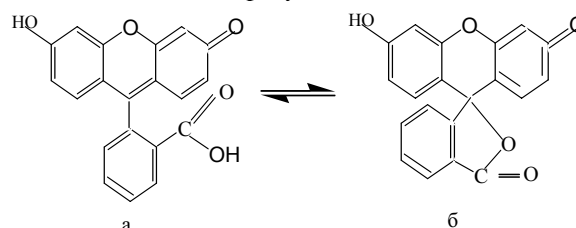


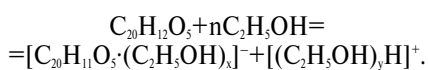
Рис. 1. Структура флуоресцеина: а) флуоресцеин жёлтый (хиноидная форма), б) диоксифлуоран бесцветный (лактонная форма)

ПОРКС готовили путем растворения в 96 мас. % этиловом спирте флуоресцеина и оксихлорида циркония марки «хч» в мольном соотношении 20:1 соответственно. Растворы выдерживали в течение получаса в термостате при 308 К до приобретения оранжевой окраски. Процессы формирования ПОРКС исследовали фотометрически [6] с помощью фотокolorиметра ФЭК-2 при $\lambda=440$ нм,

а также методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры измеряли при помощи спектрофотометра Perkin-Elmer-595 в области 200...4000 см⁻¹, УФ-спектрофотометра СФ-20 в области длин волн 220...340 нм. Отнесение частот поглощения ν в ИК-спектрах проводили в соответствии с литературными данными [7–9]. Пленкообразующую способность ПОРКС изучали методом вискозиметрии. Кинематическую вязкость η измеряли при 298 К с использованием вискозиметра ВПЖ-2. Ошибка измерения составляла $\pm 0,06$ мм²/с. Термический анализ высушенного ПОРКС при 333 К проводили с помощью дериватографа Q-1500, в температурном интервале 298...973 К.

Пленки получали из ПОРКС путем вытягивания стеклянных подложек со скоростью 2 мм/с. Термическую обработку подложек с нанесенной пленкой проводили в сушильном шкафу и муфельной печи при 333 и 598 К, соответственно. Рентгенофазовый анализ пленок выполняли с использованием дифрактометра ДРОН-3М (Cu_{K α} -излучение, Ni-фильтр). Толщину и показатель преломления пленок определяли по стандартной методике с использованием лазерного эллипсометра ЛЭФ-3. Ошибка определения толщины и показателя преломления составляет 0,1 и 0,015 % [10]. Адгезию пленок оценивали по методу иглы и риски с использованием микротвердомера ПМТ-3. Спектры пропускания записывали на спектрофотометре СФ-20 в области длин волн 250...750 нм.

Установлено, что раствор флуоресцеина в этиловом спирте, окрашенный в желтый цвет, не обладает пленкообразующей способностью. Введение в этот раствор ZrOCl₂·8H₂O позволяет получать равномерные по толщине пленки. Раствор приобретает пленкообразующую способность, когда вязкость (рис. 2, кривые 2, 3) достигает значений 2,58...3,20 мм²/с. Полученный ПОРКС не требует времени для созревания и может быть использован со дня его приготовления. С целью установления процессов, протекающих в ПОРКС, исследовалось изменение вязкости спиртовых растворов (рис. 2) оксихлорида циркония (кривая 1), флуоресцеина (кривая 2) и ПОРКС (кривая 3). Уменьшение вязкости в этанольном растворе флуоресцеина в первые трое суток может быть обусловлено процессами структурного изменения растворителя за счет введения растворенного вещества [11]. Как видно из рис. 2 (кривая 2), на пятые сутки система приходит в состояние равновесия, и вязкость стабилизируется. Рост вязкости к пятым суткам, возможно, связан с ориентационным взаимодействием спирта с флуоресцеином и электростатическим притяжением между образовавшимися сольватированными ионами:



В спиртовом растворе ZrOCl₂·8H₂O (рис. 2, кривая 1) все процессы замедляются по истечении двух суток. Согласно данным работы [12] в растворе образуются устойчивые мицеллы полимерного гидроксида циркония следующих составов

[Zr₄(OH)_n(C₂H₅OH)_x(H₂O)_{m-x}]Cl_k, где n=8, 12; m=16, 12; k=8, 4 и [Zr₄(OH)₁₆(C₂H₅OH)_x(H₂O)_{8-x}].

Отличие зависимости вязкости ПОРКС от времени (рис. 2, кривая 3) от зависимости вязкости этанольных растворов оксихлорида циркония (кривая 1) и флуоресцеина (кривая 2) во времени свидетельствует о протекании химического взаимодействия между катионом циркония (IV) и анионом флуоресцеина, что подтверждается и данными ИК-спектроскопии.

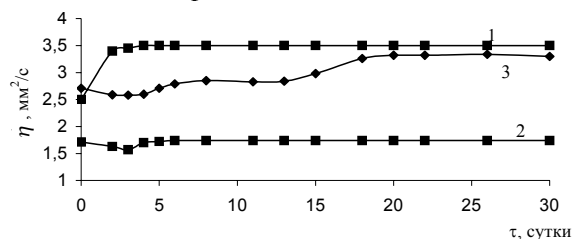


Рис. 2. Изменение вязкости растворов во времени: 1) ZrOCl₂·8H₂O-C₂H₅OH; 2) C₂₀H₁₂O₅-C₂H₅OH; 3) ПОРКС-ZrOCl₂·8H₂O-C₂₀H₁₂O₅-C₂H₅OH

Анализ ИК-спектров ПОРКС (табл. 1) указывает на наличие частот, характерных для связей в сложном органическом соединении – флуоресцеине, и на существование комплексного соединения, образующегося за счет связи циркония с кислородом флуоресцеина (Zr-O ν =550...580 см⁻¹). Преобладание в растворе комплекса состава 1:1 подтвердили и фотометрические исследования с использованием метода Остромысленского-Жоба. Экстремум кривой ΔD – состав (где ΔD – отклонение оптической плотности от D при отсутствии комплексобразования) находится при соотношении металл : лиганд = 1:1. Таким образом, несмотря на то, что ПОРКС содержит избыток оксихлорида циркония, а флуоресцеин может вести себя как бидентатный лиганд, комплексобразование идет по одной карбоксильной группе -COO⁻, как более реакционноспособной. Строение комплексной частицы в ПОРКС представлено на рис. 3.

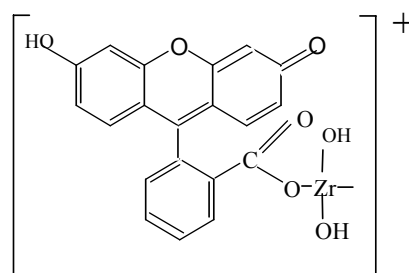


Рис. 3. Строение комплексной частицы дигидроксофлуоресцеината циркония (IV)

Характер изменения вязкости ПОРКС свидетельствует о наличии трех этапов формирования раствора (рис. 2, кривая 3). Первый этап, сопровождающийся незначительным уменьшением вязкости, может быть связан с конкурирующими процессами структурного изменения растворителя, диссо-

циации и сольватации флуоресцеина, гидролиза оксихлорида циркония, а также комплексобразования. Увеличение вязкости на втором этапе объясняется поликонденсацией. Данное предположение подтверждается анализом ИК-спектров ПОРКС (табл. 1), в которых представлены колебания основных групп согласно этапам изменения вязкости.

Таблица 1. Полосы поглощения в ИК-спектрах спиртового раствора оксихлорида циркония с флуоресцеином

Отнесение частот	Частота полос, см ⁻¹		
	6 сут.	12 сут.	20 сут.
H ₂ O, либо [Zr-O(H) ₂], [Zr-OH]	440	440	440
Zr-O (связь с флуоресцеином)	550...580	590...690	660
C-H бензольного кольца	700,810	710, 810	720, 810
Zr-OH	890	890	890
C-O, либо Zr-OH	1050	1050	1050
C-OH, либо Zr-OH	1100	1100	1100
C-O ароматического кольца	1300	1300	1300
Фенолы C-OH,			
C-H бензольного кольца	1420	1420	1420
C=O	1660	1665	1620
-COO-	1930	1900	1890
-OH	2240...2400		
2490...2550	2050...2350		
2500...2650	2010...2350		
2490...2690			
бензольное кольцо	2850...2950	2850...2950	2950
H ₂ O	3100...3550	3250...3400	3250...3400
C ₆ H ₅ OH	3609	3400	3400

В сравнении с литературными данными [8] ν колебания COO^- , C=O групп красителя на шестые сутки смещены в низкочастотную область, что связано с влиянием растворителя. Смещение валентных колебаний связей C=O ($\Delta\nu_{\text{к 12 сут.}}=5 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu_{\text{к 20 сут.}}=45 \text{ см}^{-1}$), COO^- ($\Delta\nu_{\text{к 12 сут.}}=30 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu_{\text{к 20 сут.}}=10 \text{ см}^{-1}$) на различных этапах формирования ПОРКС, согласно изменению вязкости, указывает на образование полимеров между комплексными частицами флуоресцеината циркония (IV). Таким образом, формирование ПОРКС сводится к процессам гидролиза оксихлорида циркония, сольватации флуоресцеина, комплексобразования и, в конечном счете, поликонденсации комплексных частиц.

Из ПОРКС, взятого после 20 сут. выдержки со дня его приготовления, при нагревании до 393 К в течение 30 мин формируются пленки ярко-желтого цвета. При температуре отжига 573 К в течение 10 мин образуются пленки оранжевого цвета. Увеличение времени отжига до 20 мин при этой же температуре позволяет получать пленки ярко-красного цвета. При нагревании до 773 К пленка теряет окраску в течение 10 мин. Это связано с разрушением комплекса органического красителя, что доказывается данными рентгенофазового анализа. При этой температуре образуется ZrO_2 моноклинной модификации.

При увеличении времени отжига пленок и повышении температуры их формирования, изменение цвета покрытий от ярко-желтого до красного связано с термическим разрушением высушенного ПОРКС. Как видно из рис. 3, на всех кривых термограммы отчетливо фиксируются три стадии разложения.

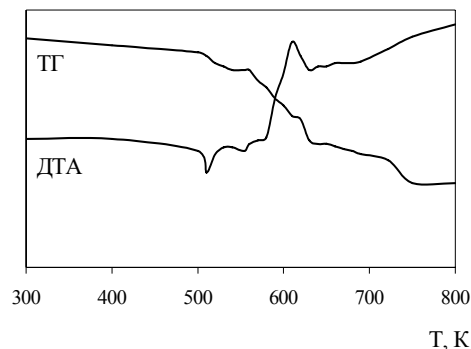


Рис. 3. Термограмма разложения высушенного ПОРКС

Первая стадия сопровождается ярко выраженными эндозффектами в интервале температур 503...573 К и, видимо, связана с десорбцией молекул растворителя ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), H_2O , а также HCl , который образовался по обменной реакции комплексобразования оксихлорида циркония с флуоресцеином. Вторая стадия в области 623...670 К сопровождающаяся экзотэфектом, по видимому, соответствует разложению комплекса путем удаления флуоресцеина с последующим его окислением. На третьей стадии до 780 К происходит дальнейшее разрушение комплекса с образованием диоксида циркония. Таким образом, данные термического анализа указывают на то, что изменение цвета пленок в температурном диапазоне 393...573 К связано с удалением адсорбированных молекул растворителя и продуктов реакций комплексобразования и поликонденсации.

Физические свойства пленок представлены в табл. 2, спектры пропускания – на рис. 4.

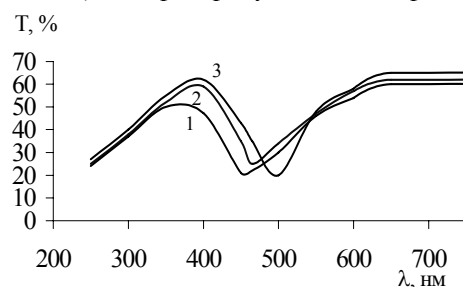


Рис. 4. Спектры пропускания пленок: 1) желтая, 2) оранжевая, 3) красная

Анализ спектров пропускания пленок показал, что их максимальное поглощение находится в видимой области 450...500 нм. Полученные цветные покрытия аморфны, обладают диэлектрическими свойствами, высокой адгезией, механической прочностью и химической стойкостью. Случаев растрескивания и отслаивания пленок от подложки во времени не наблюдалось.

Таблица 2. Физические свойства плёнок

Условия получения плёнок	Цвет	Толщина, нм	Показатель преломления	Сила адгезии, кг/мм ²
$T=393\text{ К}$, $\tau=30\text{ мин}$	желтый	75,86	1,92	6,1
$T=573\text{ К}$, $\tau=10\text{ мин}$	оранжевый	94,62	1,98	6,6
$T=573\text{ К}$, $\tau=20\text{ мин}$	красный	69,42	1,92	6,8

Выводы

1. Методом вытягивания из пленкообразующего этанольного раствора на основе $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и флуоресцеина получены на стекле цветные по-

крытия флуоресцеината циркония (IV). Они являются химически стойкими диэлектриками с высоким показателем преломления.

2. Оптимизированы технологические параметры (температура, время отжига) синтеза желтых (393 К, 10 мин), оранжевых (573 К, 10 мин) и красных (573 К, 20 мин) плёнок.
3. Методами ИК-, УФ-спектроскопии, фотометрии и вискозиметрии установлены закономерности формирования пленкообразующего раствора во времени, включающие: гидролиз оксихлорида циркония, комплексообразование между ионом циркония и флуоресцеином в спиртовой среде и поликонденсацию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Верещагин В.И., Козик В.В., Сырякин В.И. и др. Полифункциональные неорганические материалы на основе природных и искусственных соединений. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. — 359 с.
2. Niyomsoan S., Grant W., Olson D., Mishza B. Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films // Thin Solid Films. — 2002. — V. 415. — P. 187–194.
3. Bertaux S., Reynders P., Heintz J. Sintering and color properties of nanocrystalline CeO_2 films // Thin Solid Films. — 2005. — V. 473. — P. 80–88.
4. Мельников Б.Н., Виноградова Г.И. Применение красителей. — М.: Химия, 1986. — 238 с.
5. Занберг Э.Я., Нездюров А.Л., Палеев В.И., Пономарев Д.А. Поверхностная ионизация ароматических углеводородов // Теоретическая и экспериментальная химия. — 1988. — Т. 55. — Вып. 6. — С. 733–738.
6. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. — М.: Высшая школа, 1990. — 432 с.
7. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. — М.: Мир, 1991. — 456 с.
8. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. — М.: Высшая школа, 1971. — 241 с.
9. Бурков К.А., Кожевникова Г.В., Лилич Л.С. и др. Колебательные спектры тетрамерного гидроксокомплекса циркония (IV) // Журнал неорганической химии. — 1982. — Т. 27. — Вып. 6. — С. 1427–1431.
10. Аканов А.В. Алгоритмы и программы для численного решения некоторых задач эллипсометрии. — М.: Наука, 1980. — 192 с.
11. Эрдей-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. — М.: Мир, 1976. — 595 с.
12. Елисон С.В., Петров К.И. Аналитическая химия Zr и Hf. — М.: Наука, 1965. — 240 с.

УДК 541.64

ТЕКСТУРНО-ФРАКТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МИКРОСКОПИЧЕСКИХ СРЕЗОВ ОБРАЗЦОВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, НАПОЛНЕННЫХ ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ

А.Ю. Бортников, Н.Н. Минакова

Алтайский государственный университет, г. Барнаул
E-mail: anatoly-bortnikov@yandex.ru

Приведены результаты изучения макроструктуры композиционных материалов наполненных техническим углеродом по их микрофотографиям с помощью текстурного и фрактального анализов.

Композиционные материалы, содержащие технический углерод, служат основой для производства разнообразных изделий [1, 2]. Получение материалов с заданным комплексом свойств требует знания механизма формирования основных эксплуатационных характеристик, преобладающая часть которых относится к структурночувствительным, непосредственно связанным с особенностями распределения частиц наполнителя в матрице. Корректное распознавание топологии дает воз-

можность прогнозировать закономерности изменения механических и электрофизических характеристик материалов.

Анализ макроструктуры композиционных материалов зачастую достаточно сложен. Прямые методы исследования макроструктуры мало информативны, поэтому их приходится дополнять косвенными [1]. В частности это касается полимерных композиционных материалов, наполненных техническим углеродом. Такие материалы широко приме-