

Оценивая полученные результаты, можно отметить, что использование низких концентраций химических реагентов и невысоких поглощенных доз ионизирующего излучения вызывает существенные изменения качественного состава соломы.

### Список литературы

1. Ibrahim M., Pearce G. // *Agr. Wastes*. 1980. V. 2. № 4. P. 253.
2. Leonhardt I., Baer M., Huebner G. et al. // *Radiat. Phys. Chem.* 1983. V. 21. № 4. P. 397.
3. Arnold Y., Baer M., Leonhardt I. et al. // *ZFI-Mitt.* 1984. № 9. P. 726.
4. Ершов Б. Г., Комаров В. Б., Самуйлова С. Д. // *ВМС. Б.* 1985. Т. 27. № 6. С. 430.
5. Каткевич Р. Г., Каткевич Ю. Ю., Раяев Э. Б. // *Химия древесины*. 1984. № 1. С. 90.
6. Петряев Е. П., Горбачев В. М., Дмитриев А. М. и др. Биоконверсия растительного сырья: Тез. докл. Всесоюз. симпоз. Рига, 1982. Т. 1. С. 34.
7. Петряев Е. П., Павлов А. В., Глушонок Т. Г. и др. Тез. докл. II Всесоюз. конференц. по прикладной радиобиол. Чернигов, 1985. Ч. 1. С. 5.
8. Коваленко С. П., Дуксина В. В., Петряев Е. П. и др. // *Биотехнология*. 1987. Т. 3. С. 376.
9. Петряев Е. П., Ветров В. С., Глушонок Т. Г. и др. Новые направления в комплексной переработке природного органического сырья: Тез. докл. Красноярск, 1986. Т. 3. С. 197.
10. Коваленко С. П., Дуксина В. В., Петряев Е. П. и др. // *Весті АН БССР. Сер. с.-г. наук*. 1988. № 1. С. 113.
11. Kojima K., Miyake S., Uda I. // *Radiat. Phys. Chem.* 1983. V. 22. P. 901.
12. Miller X. Z. // *Anal. Chem.* 1959. V. 31. P. 426.
13. Жданов Ю. А., Дорофеев Г. Н., Корольченко Г. А. и др. Практикум по химии углеводов / Под ред. Ю. А. Жданова. М., 1973. Изд. 2-е, переработ. и дополн.
14. Оболенская А. В., Щеголев В. П., Аким Г. Л. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1965.
15. Ершов Б. Г. Радиационная технология и кормопроизводство. М., 1986.
16. McZaven. // *Intern. Journ. of Applied Radiation and Isotopes*. 1978. V. 29. P. 631.
17. Флаховский Г. Использование гранулированной соломы в кормлении животных. М., 1979.
18. Сворцов С. В., Климентов А. С. // *Химия древесины*. 1986. № 3. С. 31.
19. Sakurada I., Kaji K., Ohada T., Tsuchiya A. // *Cellul. Chem. and Technol.* 1975. V. 9. № 5. P. 503.

УДК 541.182:546.723722-31:539.232

*С. Н. МАЛЬЧЕНКО, Н. Н. ГОРОШКО, М. В. БАЙКОВ,  
В. А. ЧУДАКОВ, А. О. ХОЛМЕЦКИИ, О. В. МИСЕВИЧ*

### ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III) ИЗ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ МАГНЕТИТА

Новым перспективным направлением в технологии получения тонких оксидных пленок является метод формирования их из коллоидных растворов оксидов металлов [1, 2]. Принципиальное отличие этого метода от известных способов химического осаждения в том, что фаза оксида предварительно получается в виде мельчайших коллоидных частиц, стабилизированных в различных дисперсионных средах, а не образуется непосредственно на подложке. В результате термической обработки такого коллоида, нанесенного в виде тонкого слоя на подложку, происходит удаление дисперсионной среды и стабилизатора и формирование тонкой пленки оксида металла. Имеющиеся в литературе немногочисленные данные не позволяют в должной мере проанализировать возможности и недостатки метода, особенности процесса образования тонких пленок из коллоидных растворов.

В данной работе представлены результаты исследования тонких пленок оксидов железа, полученных с использованием коллоидного раст-

вора магнетита в углеводороде, стабилизированного олеиновой кислотой. Процессы удаления дисперсионной среды и ПАВ при прогреве и формирования сплошной пленки из коллоидных частиц изучались методами дериватографии, дифракции рентгеновских лучей и электронов, электронной микроскопии, ЯГР спектроскопии и химического анализа.

### Материал и методика

Коллоидный раствор магнетита готовили по методике, описанной в [3].  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  осаждался из смеси 10 %-ных водных растворов  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (хч) и  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (хч) при действии 25 %-ного водного раствора аммиака до значения  $\text{pH} \sim 10$ . Количество соли Fe (II) взято с 10 %-ным избытком по сравнению со стехиометрическим отношением Fe (II) : Fe (III) = 1:2. После отмывки осадок магнетита пептизировался в нагретом до 70—80 °С растворе олеиновой кислоты в декане при массовом отношении  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :ПАВ=5:1. Полученный коллоидный раствор центрифугировали ( $G=3000g$ ) для отделения крупнодисперсной фракции. Концентрация магнетита в использовавшихся коллоидах составляла 25—30 вес. %.

Общесодержание железа в коллоидных растворах, а также Fe(II) определяли по методике [4] после удаления органических компонентов с помощью толуола и растворения оксидов в соляной кислоте в инертной атмосфере.

Пленки оксидов железа получали путем полива коллоидного раствора на очищенные стеклянные подложки или свежие сколы монокристаллов хлорида натрия. После частичного испарения дисперсионной среды при комнатной температуре подложка с пленкой коллоида прогревалась на воздухе при 150—500 °С в течение 1 ч.

Дериватографическое исследование процессов, протекающих при прогреве коллоидной композиции, осуществлялось на дериватографе ОД-102 в интервале температур до 900 °С и скорости нагрева 5 °/мин. Образцы готовились в виде пленок на поверхности платиновых тиглей.

Электронно-микроскопическое (микроскоп ЭМВ-100 ЛМ) исследование пленок, нанесенных на сколы монокристаллов NaCl, проводилось «на просвет» после отделения пленки путем растворения подложки в воде. Электронограммы снимались в режиме микродифракции. Поверхность пленок, полученных на стекле, изучалась методом угольных реплик с оттенением платиной.

Рентгенограммы пленок, нанесенных на стекло, снимались на дифрактометре ДРОН-3 с использованием фильтрованного излучения  $\text{Cu K}\alpha$ .

Спектры ЯГР пленок, полученных на стеклянных подложках, снимались при комнатной температуре на автоматизированном гамма-резонансном комплексе [5] методом регистрации электронов конверсии [6]. Максимальная толщина контролируемого слоя, в соответствии с длиной пробега конверсионных электронов в оксидах железа, составляла около 300 нм. Источником  $\gamma$ -квантов служил  $\text{Co}^{57}$  в матрице палладия. Химический сдвиг определялся относительно металлического железа.

### Результаты и их обсуждение

По данным химического анализа, в исходном осадке магнетита двух- и трехвалентное железо содержится в соотношении  $\text{Fe(III)} / \text{Fe}_{\text{общ}} = 0,67$ , что соответствует стехиометрическому составу. На рентгенограмме высушенного осадка присутствуют уширенные линии, относящиеся к наиболее интенсивным отражениям фазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Профили линий 220 и 440 записаны в шаговом режиме (шаг 0,02 °), и по величине уширения методом аппроксимации [7] вычислены средние размеры кристаллитов (12 нм).

Химический анализ коллоидных растворов показал, что соотношение  $\text{Fe(III)} / \text{Fe}_{\text{общ}}$  для различных образцов лежит в пределах 0,87—0,89. Эту нестехиометрию состава дисперсной фазы можно объяснить легко-

стью окисления мелких частиц магнетита на воздухе в процессе их пептизации при повышенной температуре. Следует отметить, что в работе [8] для стабильных коллоидов магнетита в воде обнаружена та же степень отклонения от стехиометрии, что и в нашем случае.

Рентгенограммы частиц дисперсной фазы, выделенных из коллоидных растворов, оказались идентичными рентгенограммам исходного осадка и представляли набор уширенных линий фазы магнетита. Совпадение рентгенограмм стехиометрического и частично окисленного магнетита может быть объяснено тем, что  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и образующийся при его полном окислении в мягких условиях  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  имеют кристаллическую структуру типа шпинели, и на промежуточных стадиях окисления формирующаяся структура можно рассматривать как твердый раствор  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{—Fe}_3\text{O}_4$  [9]. Средний размер кристаллитов дисперсной фазы, вычисленный из уширения линий, составил 10 нм.

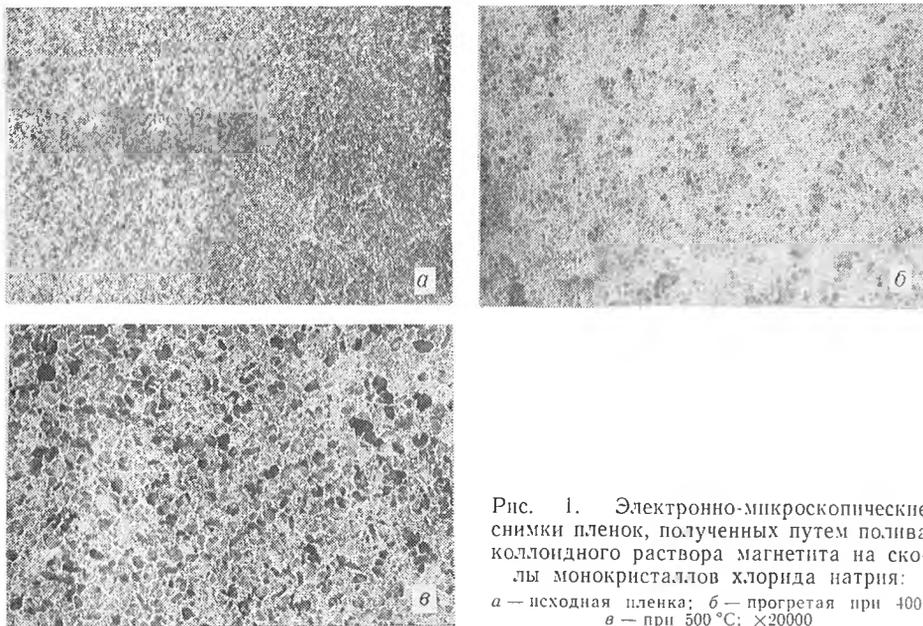


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки пленок, полученных путем полива коллоидного раствора магнетита на сколы монокристаллов хлорида натрия: *a* — исходная пленка; *б* — прогретая при 400; *в* — при 500 °С;  $\times 20000$

Полив коллоидных растворов на стеклянные подложки и сколы монокристаллов NaCl привел к образованию равномерных, сплошных прозрачных пленок толщиной около 1 мкм. Электронно-микроскопическое исследование пленок на сколах кристаллов NaCl показало (рис. 1), что они состоят из неагрегированных изометрических частиц, размер которых колеблется от 2 до 20 нм (среднеарифметический диаметр  $d_{\text{ср.}} \sim 10$  нм). На электронограммах, снятых с этих пленок, наблюдаются весьма диффузные картины, что, по-видимому, можно объяснить большим содержанием в них органических компонентов.

Исходные пленки, высушенные на воздухе, не дают спектров ЯГР, что свидетельствует о малой величине фактора Дебая — Валлера. Это, вероятно, связано с тем, что частицы в пленке не образуют единой жесткой структуры, а изолированы адсорбированными на их поверхности молекулами ПАВ и остатками дисперсионной среды.

Прогрев коллоидных пленок на подложках из стекла и хлорида натрия привел к формированию сплошных тонких (0,3—0,5 мкм) прозрачных пленок оксида железа красно-коричневого цвета, обладающих хорошей адгезией к подложке и механически прочных. Как следует из дериватограммы коллоидной композиции (рис. 2), происходящие при ее нагревании процессы можно разделить на три этапа: 1) начальный (до 200 °С), на котором происходит удаление дисперсионной среды; 2) этап интенсивного выгорания ПАВ и окисления магнетита до оксида желе-

за (III) в интервале температур 200—400 °С; 3) кристаллизационные процессы и фазовый переход в пленке оксида Fe(III) (400—500 °С).

Процесс потери массы при нагреве пленки коллонда начинается выше температуры 100 °С, и при 200 °С происходит практически полное удаление дисперсионной среды — декана ( $t_{кип.}$  174 °С). Электронно-микроскопическое исследование пленок на сколах монокристаллов NaCl, прогретых при 150—200 °С, показало, что они состоят из частиц той же формы и размеров ( $d_{ср.}$  ~ 10 нм), что и исходные непрогретые пленки. Таким образом, в области температур до 200 °С не отмечено спекания частиц магнетита. Вместе с тем удаление дисперсионной среды при 200 °С приводит, по данным электронно-микроскопических наблюдений, к фрагментации пленки, появлению трещин.

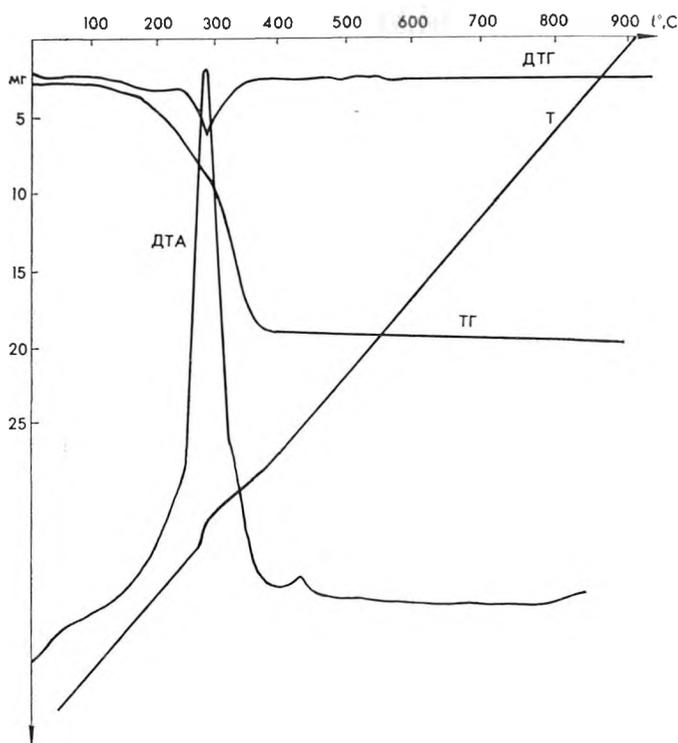


Рис. 2. Дериватограмма коллоидного раствора магнетита в декане, стабилизированного аскорбиновой кислотой

Испарение дисперсионной среды приводит к возникновению более жесткой связи частиц в пленке, возрастанию фактора Дебая — Валлера и, следовательно, возможности наблюдения спектров ЯГР. На рис. 3 приведен спектр пленки на стекле, прогретой при температуре 150 °С. Он представляет собой дублет с величинами параметров химического сдвига +0,38 мм/с и квадрупольного расщепления 0,68 мм/с. Известно [10], что магнетит при размерах частиц порядка 10 нм и температуре измерения 293 К проявляет суперпарамагнитные свойства и дает спектр ЯГР в виде дублета, в то время как спектр массивного образца представляет собой секстет вследствие магнитного расщепления. На основании данной работы [11] наблюдаемый дублет можно интерпретировать как наложение двух синглетных линий: 1) от ионов Fe<sup>3+</sup> в тетраэдрическом окружении (А-подрешетка) с величиной химического сдвига +0,04 мм/с; 2) от ионов Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> в октаэдрическом окружении (В-подрешетка), между которыми происходит быстрый электронный обмен, с величиной химического сдвига +0,72 мм/с.

На интервал температур 200—400 °С приходится около 80 % всех

потерь веса при нагревании коллоидной пленки. Экзотермический эффект, имеющий максимум при 330 °С, и соответствующий ему эффект потери веса на кривой ДТГ следует отнести к процессу выгорания ПАВ (олеиновой кислоты). Удаление органической компоненты завершается при достижении температуры 380 °С. С дальнейшим ее повышением масса образца не изменяется.

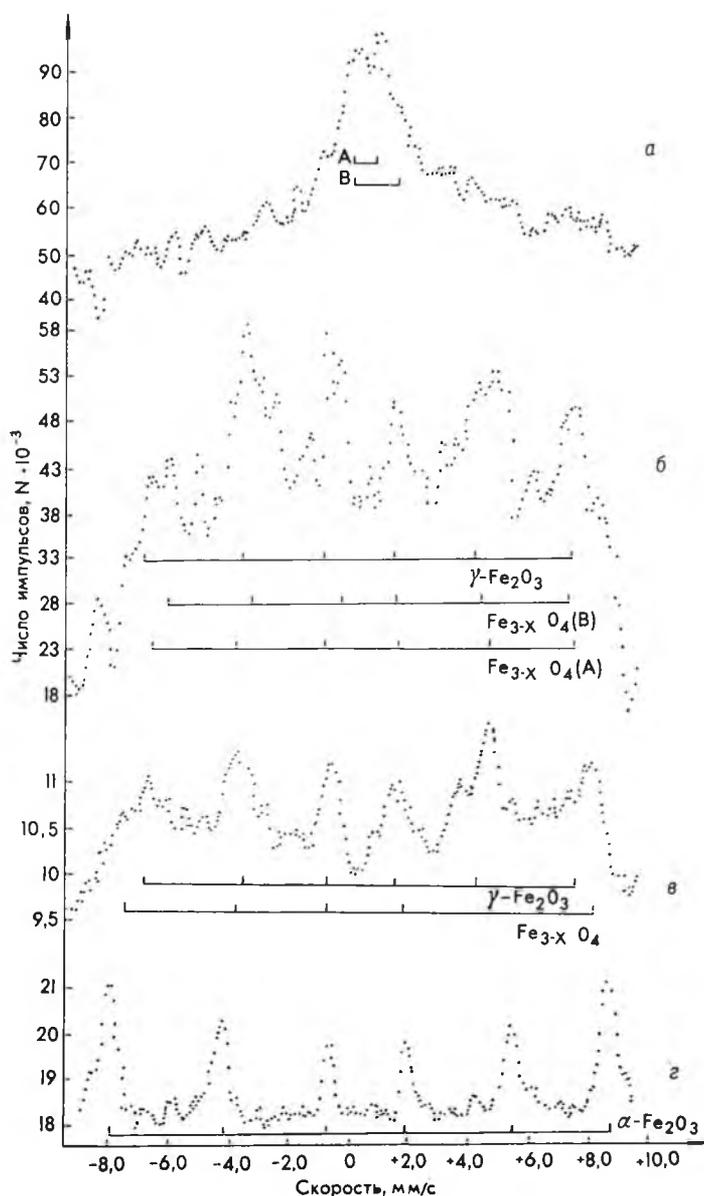


Рис. 3. Спектры ЯГР пленок, полученных путем полнва коллоидного раствора магнетита на стеклянные подложки, прогретых при температуре 150 (а), 300 (б), 400 (в), 500 °С (г)

Электронно-микроскопические снимки пленок, нанесенных на сколы монокристаллов NaCl и прогретых при 300 и 400 °С, демонстрируют рост размеров составляющих их частиц (см. рис. 1). Средний диаметр увеличивается до 15 нм при температуре прогрева 300 °С и до 35 нм при 400 °С. В прогретых пленках одновременно присутствуют крупные образования и мелкие частицы, размеры которых близки к наблюдавшимся в непрогретой пленке. Так, при температуре прогрева 400 °С образуют-

ся отдельные зерна-сростки до 70 нм без четкой огранки, которые соединены за счет фракции мелких частиц диаметром 10—20 нм. На электронограммах этих пленок наблюдаются сплошные уширенные дифракционные кольца, что соответствует неориентированным поликристаллам. Наблюдаемые рефлексы отвечают наиболее интенсивным отражениям фазы магнетита. Эта дифракционная картина может быть отнесена как к фазе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , так и к твердому раствору  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{—Fe}_3\text{O}_4$ .

Электронно-микроскопическое исследование реплик с поверхности пленок, нанесенных на стеклянные подложки и прогретых при 300 и 400 °С, обнаружило глобулярное строение поверхности. Глобулы размерами 100 нм и более складываются, в свою очередь, из более мелких частиц, размеры которых определить не удалось. Спектры ЯГР этих пленок (см. рис. 3) представляют собой секстеты с сильно уширенными линиями, т. е. в отличие от пленки, прогретой при 150 °С, мы уже можем наблюдать магнитное упорядочение при температуре измерения 300 К. Отклонение отношения интенсивностей шести линий от значений 3:2:1:1:2:3 наряду с аномальной шириной свидетельствует о релаксационном характере спектра. Переход от спектра в виде дублета к магнитно расщепленному спектру при повышении температуры прогрева от 150 до 300—400 °С свидетельствует о росте частиц оксидов железа. Из приведенных на рис. 3 положений линий спектров ЯГР массивных образцов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [12] следует, что в области широких линий наблюдаемых секстетов лежат как спектры от А- и В-подрешеток  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , так и спектр  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , параметры которого мало отличаются от спектра А-подрешетки магнетита. На сложную картину суперпозиции трех секстетов накладываются эффекты, связанные с высокой дисперсностью и полидисперсностью частиц оксидов в исследуемых пленках. Время релаксации магнитного момента однодоменной частицы зависит от ее объема [13], а наличие широкого распределения частиц по размерам, что следует из данных электронной микроскопии, должно привести к наложению релаксационных спектров различной формы. Изменение формы линий спектров с повышением температуры прогрева от 300 до 400 °С может быть связано и с ростом размеров частиц, и с увеличением степени окисления магнетита, что должно выражаться в возрастании относительной интенсивности А-компоненты спектра  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , совпадающей со спектром  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [14].

В области температур прогрева выше 400 °С, где происходит полное удаление органической компоненты из коллоидной композиции, на стеклянных подложках и сколах монокристаллов NaCl формируется механически прочная, прозрачная тонкая пленка оксида железа (III). На дериватограмме (см. рис. 2) наблюдается экзотермический эффект, максимум которого лежит при температуре 440 °С, не связанный с потерей массы. Этот эффект следует отнести к фазовому переходу оксида железа (III). Электронографически в пленках, полученных на сколах NaCl при 450 °С, фиксируется присутствие только фазы оксида  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Электроно-микроскопический снимок этой пленки (см. рис. 1) демонстрирует наличие в ней наряду с крупными ( $\sim 200$  нм) ограненными кристаллами значительного числа мелких частиц ( $d_{\text{ср.}} \sim 100$  нм).

В случае пленок, сформированных на стеклянных подложках, рентгенографически фаза  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  фиксируется при температурах прогрева 500 °С и выше, присутствие других кристаллических модификаций оксида железа не обнаружено. Спектр ЯГР пленки, прогретой при 500 °С, представляет секстет узких линий с отношением интенсивностей 3:2:1:1:2:3. Значения параметров (химический сдвиг +0,35 мм/с, квадратное расщепление 0,12 мм/с, эффективное магнитное поле 515 кЭ) соответствуют крупнокристаллическому оксиду  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

На основании полученных результатов процесс формирования пленки оксида железа (III) из коллоидного раствора магнетита можно представить следующим образом. Исходная пленка состоит из частиц нестехиометрического магнетита с  $d_{\text{ср.}} \sim 10$  нм, окруженных слоем адсорби-

рованных молекул ПАВ. В области температур до 200 °С происходит удаление остатков дисперсионной среды и переход пленки из гелеобразного в твердое состояние. На этой стадии рост частиц магнетита не наблюдается, в спектрах ЯГР, снятых при 300 К, они проявляют суперпарамагнитные свойства. В области температур 200—400 °С происходит выгорание оленовой кислоты и отмечается интенсивный рост частиц оксида железа, их средний размер увеличивается более чем в три раза. В спектрах ЯГР это выражается в появлении магнитного расщепления вследствие увеличения времени релаксации магнитного момента частиц. Одновременно с удалением ПАВ наблюдается постепенное окисление магнетита, однако, по-видимому, в связи с наличием в пленке значительного количества органических компонентов (ПАВ, продукты его деструкции), в данном температурном интервале не происходит полного окисления  $Fe_3O_4$  до  $\gamma-Fe_2O_3$ . Промежуточное состояние можно рассматривать как твердый раствор  $\gamma-Fe_2O_3 - Fe_3O_4$ , но можно также допустить наличие процесса послойного окисления пленки. Выше 450 °С, после полного выгорания оленовой кислоты, формируется сплошная пленка из крупнокристаллического оксида  $\alpha-Fe_2O_3$ .

### Список литературы

1. Мальченко С. Н., Орлик Д. Р., Байков М. В., Баран С. В. Формирование пленочных структур  $SnO_2$  и  $SnO_2-Pd$  из водных коллоидных растворов / Редкол. журн. «Весці АН БССР. Сер. хім. навук». Минск, 1987. Деп. в ВИНТИ 06.11.87. № 7780-В87.
2. Livage J., Lemerle J. // Ann. Rev. Mater. Sci. 1982. V. 12. P. 103.
3. Шункевич Т. М., Лесникович А. И., Байков М. В., Воробьева С. А. // Коллоид. журн. 1983. Т. 45. № 5. С. 1030.
4. Шарло Г. Методы аналитической химии. М., 1969. Ч. 2. С. 763.
5. Бильдюкевич Е. В., Гурачевский В. Л., Литвиннович Ю. М. и др. // ПТЭ. 1985. № 6. С. 62.
6. Гурачевский В. Л., Машлан М., Мисевич О. В. и др. Там же. С. 38.
7. Иверонова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М., 1972.
8. Massart R., Fruchart J. // Nouv. Journ. Chem. 1983. V. 7. № 5. P. 325.
9. Пайдасси Ж. // Окисление металлов. М., 1969. Т. 2. С. 13.
10. Hassett K. L., Stecher L. C., Hendrickson D. N. // Inorg. Chem. 1980. V. 19. P. 416.
11. Morup S., Topsøe H. // Journ. Magn. and Magn. Mater. 1983. V. 31—34. Pt. 2. P. 953.
12. Химическое применение мессбауэровской спектроскопии / Под ред. Гольданского В. И. и др. М., 1970.
13. Neel L. // Ann. geophys. 1949. V. 5. № 2. P. 99.
14. Матвеев А. И., Максимов Ю. В., Суздаев И. П. и др. // Поверхность. Физ. Хим. Мех. 1984. № 8. С. 120.

УДК 678.742.2.028-13

Л. Ю. БРАЖНИКОВА, Л. П. КРУЛЬ

### ПРИВИВОЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ К ПОЛИЭТИЛЕНУ В РАСПЛАВЕ

Физико-химические свойства привитых сополимеров полиэтилена (ПЭ) с акриловой кислотой (АК), определяющие области их практического применения, зависят как от особенностей микрогетерогенной структуры материалов (концентрация, размер, форма частиц микрофазы привитого полимера), так и от характера распределения привитой полиакриловой кислоты (ПАК) по толщине образца [1]. Сшивание привитых сополимеров ПЭ с АК для получения изделий с повышенной теплостойкостью, улучшенными диффузионными и некоторыми другими характеристиками основано на реакциях карбоксильных групп привитой ПАК с бифункциональными сшивающими агентами [2]. Для того чтобы сшитые материалы на основе привитых сополимеров ПЭ с АК в максимальной степени сохраняли положительные свойства исходного ПЭ,