

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ (ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ) СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ ЭПР И КРС

А. Н. Олешкевич¹, Н. М. Лапчук¹, Т. М. Лапчук¹,
Munkhtsetseg Sambuu², А. К. Сидорская¹

¹⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: oleshkevich@bsu.by*

²⁾ *Национальный университет Монголии, Улан-Батор, Монголия,
e-mail: munkhtsetseg_s@num.edu.mn*

В работе исследовались ископаемые угли разной степени метаморфизма методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и комбинационного рассеяния света (КРС спектроскопии). Обнаружена корреляция основных технологических показателей углей с фактором спектроскопического расщепления (g-фактора) в спектрах ЭПР. Показано, что спектры комбинационного рассеяния света демонстрируют отличительные особенности углей различной степени метаморфизма на молекулярном уровне органического вещества. Установлено, что чем более в коротковолновую область смещается D полоса в спектрах КРС, тем меньше величина g-фактора в спектрах ЭПР исследуемых углей.

Основная особенность проведенных методом ЭПР и КРС исследований заключается в экспресс диагностике и простоте оценки метаморфизма любых ископаемых углей без разрушения самого исследуемого образца.

Ключевые слова: природные полимеры; ископаемые угли; метаморфизм углей; электронный парамагнитный резонанс; комбинационное рассеяние света.

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE RESULTS OF INVESTIGATIONS OF NATURAL POLYMERS (FOSSIL COALS) BY EPR AND RMS SPECTROSCOPIC METHODS

A. N. Oleshkevich¹, N. M. Lapchuk¹, T. M. Lapchuk¹,
Munkhtsetseg Sambuu², A. K. Sidorskaya¹

¹⁾ *Belarusian State University, Nezavisimosti Ave. 4, 220030 Minsk, Belarus*

²⁾ *National University of Mongolia, Ulaanbaatar, Mongolia,
Corresponding author: A. N. Oleshkevich (oleshkevich@bsu.by)*

Fossil coals of varying degrees of metamorphism were studied by EPR and Raman spectroscopy. A correlation was found between the main technological parameters of coals and the spectroscopic splitting factor in the EPR spectra. It is shown that the Raman scattering spectra demonstrate the distinctive features of coals of various degrees of metamorphism at the molecular level of organic matter. It has been established that the more the D band in the Raman spectra is shifted to the short wavelength region, the smaller the value of the g factor in the EPR spectra of the coals under study. The main feature of the studies carried out by the EPR and Raman methods is the express diagnostics and simplicity of assessing the metamorphism of any fossil coals without destroying the sample itself.

Key words: natural polymers; fossil coals; coal metamorphism; electron paramagnetic resonance; Raman scattering of light.

ВВЕДЕНИЕ

Ископаемые угли – природные полимеры, состав и структура которых меняется в зависимости от возраста угля. Они содержат свободные электронные пары, что позволяет им участвовать в образовании ковалентных, донорно-акцепторных и водородных связей. Гетероатомы могут входить не только в состав органической, но и минеральной части ископаемых углей (гетероатом в органической химии — это любой атом соединения, который не является атомом углерода или водорода). Высокомолекулярная структура угля состоит из ароматических, гидроароматических, гетероциклических и алифатических фрагментов, различных функциональных групп. Эти фрагменты связаны между собой разнообразными способами, в том числе посредством алифатических связей углерод–углерод, углерод–кислород, углерод–азот, углерод–сера [1]. Стоит отметить, что главные цепи макромолекул полимеров, таких как полиэтиленгликоль, включают не только атомы углерода, но ещё и атомы кислорода, азота и серы - это гетероцепные полимеры [2]. Познание физических процессов структурирования и свойств природных полимеров, позволит понять механизмы преобразования и сдвиг равновесия в реакциях межцепного обмена, сопутствующих процессам структурирования полимеров, сопровождающихся самопроизвольной ориентацией макроцепей (их самоорганизацией)

Возможность выяснения природы парамагнитных центров углей основывается на сравнении параметров сигнала образцов с разной степенью метаморфизма [3]. В метаморфизме углей проявляется фундаментальная тенденция упрощения многокомпонентной структуры, сопровождающаяся целым рядом физико-химических превращений, в которых стадии эволюционных (количественных) изменений чередуются с качественными преобразованиями химического состава и перестройкой структуры углеводородного вещества. Каждое качественно новое состояние угольного вещества будет отличаться парамагнитными свойствами, а, следовательно, и величиной фактора спектроскопического расщепления. Существенным для процесса метаморфизма ископаемых углей является переход от сравнительно однородной СН-структуры с незначительной долей очагов С-фазы (по размерам и концентрации) через стадию максимальной гетерогенности (с соизмеримой концентрацией СН - и С-фаз) к квазиоднородной С-фазе с отдельными вкраплениями СН-фазы (высокая степень метаморфизма) [4]. Эти количественные и качественные преобразования химического состава и структуры углей коррелируют с изменением пористости угольного вещества, выходом летучих компонентов и основных параметров спектров ЭПР на всех стадиях метаморфизма ископаемых углей. Отмечается, что g-фактор сигнала ЭПР углей уменьшается при повышении стадии метаморфизма, что связывают с уменьшением количества кислородсодержащих и водородсодержащих радикалов [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами исследовались методом ЭПР и КРС бурые угли (месторождения Беларуси, Монголии и Польши), каменные угли средней степени метаморфизма (месторождения Монголии, Вьетнама) и антрациты (Россия). Регистрация спектров ЭПР осуществлялась на модифицированном спектрометре «RadioPAN» SE/X-2543 в X-диапазоне при включенной автоподстройке частоты клистрона по частоте СВЧ резонатора с типом колебаний H_{102} . Поляризуемое магнитное поле модулировалось с частотой 100 кГц; чувствительность спектрометра $\approx 3 \cdot 10^{12}$ спин/мТл. Для контроля

добротности резонатора и настройки фазы модуляции магнитного поля использовался сигнал ЭПР рубина. Спектры ЭПР регистрировались в идентичных условиях на воздухе, а линейные размеры образцов были приблизительно одинаковы и имели поперечное сечение не более 4 мм. Значения величин теплотворной способности исследуемых углей Монголии и России были указаны в сопроводительных письмах при передаче образцов для исследования их методом ЭПР. Для углей Польши, Белоруссии и Вьетнама этот параметр измерялся методом калориметрирования. В таблице приведены данные по теплоте сгорания исследованных образцов и их факторы спектроскопического расщепления.

Теплотворная способность и фактор спектроскопического расщепления ископаемых углей различных месторождений

№	Теплота сгорания, ккал/кг	g-фактор	Месторождение
1	5525	2,0053	Польша
2	6127	2,0043	Монголия
3	6209	2,0040	Польша
4	6648	2,00325	Беларусь
5	6750	2,00337	Монголия
6	6870	2,00375	Монголия
7	7487	2,00374	Монголия
8	7893	2,00275	Вьетнам
9	8271	2,00251	Россия
10	8820	2,00225	Россия

В соответствии со справочными данными [6] бурые угли характеризуются меньшей теплотворной способностью (5400–7200 ккал/кг), меньшим содержанием углерода (до 70 %). Каменные угли характеризуются высокой степенью углефикации с теплотой сгорания их в среднем 7500–8800 ккал/кг, содержат углерода 75–97 %.

Полученные результаты дают информацию о поверхностной активности угольного вещества и о специфических особенностях молекулярной структуры угля в отношении характера неспаренных электронов.

Нами также проводился сравнительный анализ результатов ЭПР спектроскопии и комбинационного рассеяния света в ископаемых углях. Для этого были выбраны шесть марок углей различного метаморфизма: бурый, длиннопламенный, жирный, кокс, антрацит и суперантрацит (близкий к графиту).

Спектры КРС записывались с помощью Nanofinder High End (LOTIS ТП) – микрорамановского спектрометра, совмещенного с 3D сканирующим конфокальным микроскопом. Регистрация спектров осуществлялась по схеме обратного рассеяния, разрешение спектрометра составляло 0.3 см^{-1} . Использовалось возбуждение излучением твердотельного лазера с длиной волны 473 нм; подводимая к образцу мощность составляла 240 мВт.

На рисунках 1 и 2 показаны фотографии поверхности и спектры КРС углей разной степени метаморфизма снятые в идентичных условиях на микрорамановском спектрометре, совмещенном с 3D сканирующим конфокальным микроскопом. Одинаковые условия возбуждения лазерным излучением поверхности угольного вещества выявляют существенные отличия в рассеянии света образцами с разной степенью метаморфизма – от бурых до суперантрацитов

Спектральное положение линий соответствует рассеянию возбуждающего излучения на оптическом ТО фоне и составляет, как видно из рисунка 2, для исследуемых образцов ископаемых углей приблизительно $(1332\text{--}1389)\text{ см}^{-1}$ и 1606 см^{-1} .

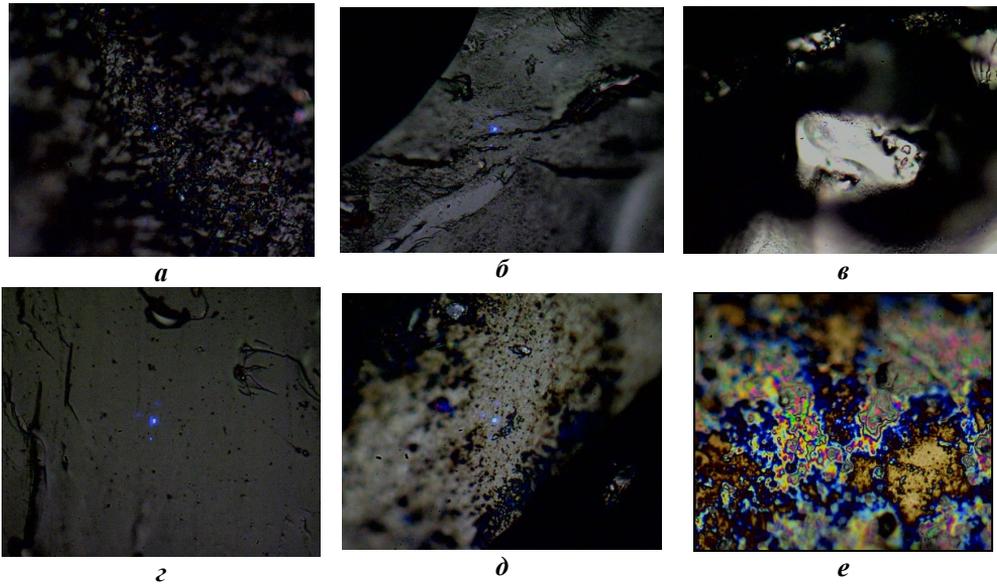


Рисунок 1. Микрофотографии поверхности углей разной степени метаморфизма, снятые в идентичных условиях на микрорамановском спектрометре, совмещенном с 3D сканирующим конфокальным микроскопом: бурый уголь (а), длиннопламенный уголь (б), жирный уголь (в), кокс (г), антрацит (д), суперантрацит(е)

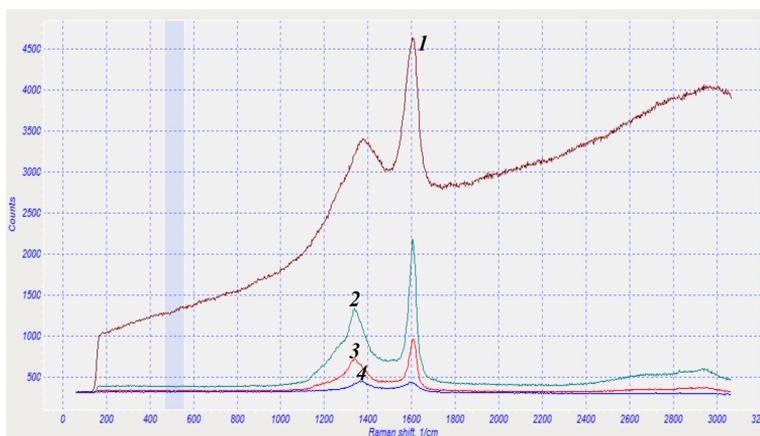


Рисунок 2. Спектры КРС углей, разной степени метаморфизма, записанные в идентичных условиях, на микрорамановском спектрометре, совмещенном с 3D сканирующим конфокальным микроскопом: 1 – бурый уголь, 2 – кокс, 3 – антрацит; 4 – суперантрацит

На участках спектра от $1000\text{ до }2000\text{ см}^{-1}$ регистрируются так называемые D- и G-полосы, связанные с известными A_{1g} - и E_{2g} -модами колебаний атомов углерода с

sp^2 –гибридизированными связями [48]; от 2700 до 3200 $см^{-1}$ – широкие полосы, характерные для С–Н связей.

Как можно видеть, частотное положение G-пика в разных марках угля практически не изменяется ($\sim 1606\text{ см}^{-1}$), в отличие от положения D-пика, частота которого возрастает от 1338 $см^{-1}$ в антраците до 1389 $см^{-1}$ в буром угле. Таким образом, спектры комбинационного рассеяния света также демонстрируют отличительные особенности углей различной степени метаморфизма на молекулярном уровне органического вещества.

На рисунке 3 представлена зависимость величины g-фактора в спектрах ЭПР (а) и положение D полосы в спектре КРС (б) от процентного содержания углерода в исследуемых марках углей.

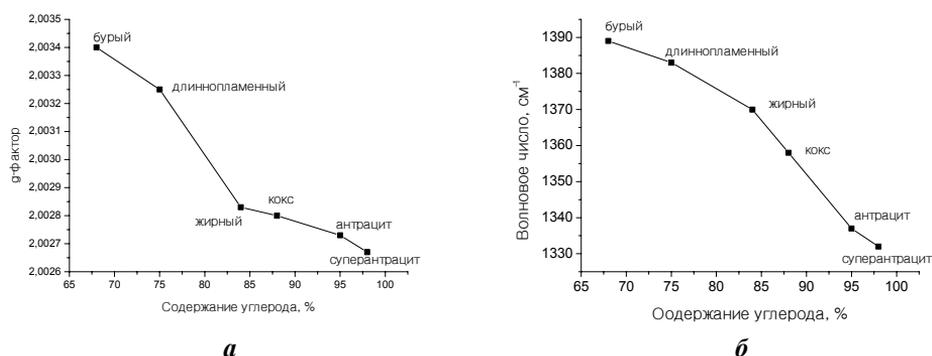


Рисунок 3. Зависимость величины g-фактора в спектрах ЭПР (а) и положение D полосы в спектре КРС (б) от процентного содержания углерода в исследуемых марках углей

Из рисунка 3 видно, что чем больше углерода содержится в угольном веществе, тем меньше величина фактора спектроскопического расщепления в спектрах ЭПР и тем в более коротковолновую область смещается D полоса в спектрах КРС. Данные исследования показывают, что такие спектроскопические методики, как ЭПР и КРС, могут быть надежными при определении метаморфизма ископаемых углей. так. Необходимо отметить, что ЭПР спектроскопия – единственный метод прямого детектирования неспаренных электронов. Другие методики, такие как флуоресцентная спектроскопия, могут косвенным образом регистрировать свободные радикалы, но лишь ЭПР дает неопровержимые доказательства их присутствия. Кроме того, ЭПР позволяет идентифицировать парамагнитные частицы, состояние которых очень чувствительно к локальному окружению, поэтому спектры ЭПР несут информацию также и о молекулярной структуре вблизи неспаренного электрона. Иногда в спектрах ЭПР наблюдаются существенные изменения формы линий, что позволяет судить о протекании динамических процессов, таких как молекулярное движение, текучесть или электропроводность в СВЧ диапазоне. Все эти преимущества радиоспектроскопии доказаны в проведенных исследованиях углей не только различной стадии метаморфизма, но и различного географического происхождения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения работы получены следующие результаты:

1. Обнаружена корреляция основных технологических показателей углей с фактором спектроскопического расщепления. Основные параметры спектров ЭПР – g -фактор и ширина линии, возрастают с переходом в ряду метаморфизма от антрацитов (высокометаморфизованных углей) к бурым углям (ранняя стадия метаморфизма).

Поскольку от содержания углерода в углях зависит теплота его сгорания, то основная особенность проведенных методом ЭПР исследований заключается в экспрессности и простоте оценки по величине g -фактора теплотворной способности угля без разрушения самого исследуемого образца.

2. Спектры комбинационного рассеяния света демонстрируют отличительные особенности углей различной степени метаморфизма на молекулярном уровне органического вещества. Показано, что чем больше углерода содержится в угольном веществе, тем в более коротковолновую область смещается D полоса в спектрах КРС.

Автор выражает благодарность О. В. Королик (БГУ) за помощь при проведении измерений методом КРС.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Н. Д. Русьянова, Углекислота. М.: Наука, 2003, 316 стр.
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов // М.: высшая школа, изд. Центр «Академия». – 2001. – 743 с.
3. Валах, М.Я. Спектроскопические исследования ископаемых углей с разной степенью метаморфизма / М.Я. Валах, А.А. Кончиц, И.Б. Янчук. – Киев : Институт физики полупроводников НАН Украины, Институт физики горных процессов НАН Украины, 2011. – 149–159 с.
4. Кучеренко, В.А. О некоторых особенностях изменения содержания карбонильных групп в процессе метаморфизма / В. А. Кучеренко, Л. В. Кузнецова, В. А. Сапунов // Химия твердого топлива. 1983. № 1. С. 9–12.
5. Retcofaky H.L. EPR g -values of coals / H.L. Retcofaky, I.M. Stark, R.A. Friedel // Chem and Industry. 1967. Vol. 31, № 5. P. 1327–1328.
6. ГОСТ 11014 – 2001 Межгосударственный стандарт: угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы.

ОСАЖДЕНИЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ ДИСПЕРГИРОВАНИЕМ В УСЛОВИЯХ ЛАЗЕРНОГО АССИСТИРОВАНИЯ

М. А. Ярмоленко¹, А. А. Рогачев², А. М. Михалко¹,
А. В. Рогачев¹, С. А. Фролов¹

¹ Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины, ул. Советская, 104, 246019 Гомель, Беларусь, e-mail: rogachevav@mail.ru

² Институт химии новых материалов Национальной Академии Наук Беларуси, ул. Ф. Скорины, 36, 220141, г. Минск, Беларусь, e-mail: rogachev78@mail.ru

Установлены кинетические закономерности электронно-лучевого диспергирования полианилина (ПАНИ) и политетрафторэтилена (ПТФЭ) и их механических смесей в условиях лазерного ассистирования. Показано, что процесс выделения реакционно-активных летучих продуктов диспергирования ПАНИ и его смесей с ПТФЭ является нестационарным. При диспергировании ПАНИ, смеси ПАНИ-ПТФЭ в ус-