



## ОПТИЧЕСКИЕ И ОПТИКО-ЭЛЕКТРОННЫЕ СИСТЕМЫ. ОПТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Микролинзовые решетки с эффектом «плавающего» изображения

Баля В.К., Булгакова В.Г., Денисюк И.Ю.

1

## ФОТОНИКА И ОПТОИНФОРМАТИКА

Изготовление и экспериментальное исследование металлических наноантенн, предназначенных для повышения фотопоглощения в активном слое тонкопленочной солнечной батареи

Гужва М.Е., Денисюк А.И., Пермяков Д.В.,  
Ворошилов П.М., Франк С.И.

5

## АНАЛИЗ И СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ СИСТЕМ

Пулсации момента униполярного многополюсного электродвигателя с постоянными магнитами

Етифанов О.К., Салова И.А., Гречушкин Ю.В.

13

Управление движением квадрокоптера по заранее заданной траектории

Гриценко П.А., Кремлев А.С., Шмигельский Г.М.

22

Исследование процессов в непрерывных системах с кратными комплексно-сопряженными собственными числами их матриц состояния

Акунов Т.А., Дударенко Н.А., Полинова Н.А.,  
Ушаков А.В.

25

## КОМПЬЮТЕРНЫЕ СИСТЕМЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Построение оптимальной стратегии в повторяющейся дилемме заключенного против фиксированного множества противников

Пинский М.Я., Степанов Д.В.

34

Потоковая модель маршрутизации с балансировкой нагрузки по длине очереди в программно-конфигурируемых сетях

Вавенко Т.В., Стерин В.Л., Симоненко А.В.

38

Выбор вариантов подключения датчиков в дублированном вычислительном комплексе Синхронизация физиологических сигналов интеллектуальной деятельности человека с помощью многофункционального измерительного комплекса

Алсуфьев Е.А., Богатырев В.А.,  
Марусина М.Я., Суворов Н.Б., Козаченко А.В.,  
Толкович Д.В.

45

## ЛАЗЕРНЫЕ И БИМЕДИЦИНСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Воздействие излучения диапазона 0,05–1,2 ТГц на мембранный потенциал митохондрий

Цуркан М.В., Кудрявцев И.В., Серебрякова М.К.,  
Несговорова Ю.С., Трулев А.С., Назарова И.В.,  
Смолянская О.А., Назаров П.Г., Полевщиков А.В.

56

Исследование энтропийных процессов в организме человека по его физиологическим ритмам

Иванова А.Ф.

62

Нелинейное динамическое моделирование взаимосвязи процессов дыхания и сердцебиения человека на основе проведенных измерений

Лукьянов Г.Н., Полищук С.А.

67

Анализ влияния низкоинтенсивного терагерцового излучения на маркеры ранней активации лимфоцитов

Цуркан М.В., Кудрявцев И.В., Серебрякова М.К.,  
Трулев А.С., Снегова А.М., Смолянская О.А.,  
Полевщиков А.В., Балбекин Н.С.

72

## МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Фотостимулированная модификация структуры нанометровых слоев молекул полиметинового красителя

Старовойтов А.А., Калитеевская Е.Н.

78

Экспериментальные исследования формирования карбида молибдена в импульсном электроэрозионном разряде

Крутякова В.П., Разумова Т.К.,  
Тихомиров А.А., Сысун В.И., Алешина Л.А.,  
Устинов А.С.

81

Малогобаритный ядерно-магнитный спектрометр для экспресс-анализа жидких сред

Давыдов В.В., Карсеев А.Ю.

87

Полимерные нанокомпозиты на основе полиамида 12, модифицированного наночастицами никеля

Шаповал Е.С., Зуев В.В.

92

Кинетика окислительной полимеризации анилина. Статистический анализ роста наноструктуры полианилина

Подшивалов А.В., Зуев В.В., Бронников С.В.

96

Использование данных сенсора Landsat 5 (TM) для оценки уровня общего фосфора в реке Луга, Финский залив

Капралов Е.Г., Кунаева Е.П., Кустикова М.А.,  
Медник М.Б.

100

## ТЕХНОЛОГИИ ПРИБОРОСТРОЕНИЯ. ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА

Применение лазерно-ультразвукового генератора для определения

Быченко В.А., Кинжагулов И.Ю., Беркутов И.В.,

107

напряженно-деформированного состояния специальных материалов изделий

Марусин М.П., Щерба И.Е.

114

Применение генетического алгоритма для проведения параметрического синтеза конструкции экструдера

Мустюков Н.А., Зубкова Т.М.

118

Разработка технологий формирования функциональных элементов на поверхности узлов гироскопов

Мухаметов Р.М., Юльметова О.С., Щербак А.Г.

118

## МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ ЗАЩИТЫ ИНФОРМАЦИИ

Метод повышения точности автоматического определения частей речи слов предложения в морфологических анализаторах DLP-систем

Лапшин С.В., Лебедев И.С.

124

Мультиагентная информационно-аналитическая среда поддержки управления региональной безопасностью «Безопасный виртуальный регион»

Маслобоев А.В.

128

Представление информационных угроз на основе модели открытой среды

Кузнецов В.С., Лукинова О.В.

138

## НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ОБРАЗОВАНИИ

Концепция обеспечения безопасного доступа детей к информации в общеобразовательных учреждениях с использованием радиочастотной идентификации

Жаринов Р.Ф., Трифонова Ю.В.

144

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Оптимальное резервирование агрегированных радиальных каналов

Богатырев В.А., Осипов А.В.

149

Функциональная надежность систем реального времени

Богатырев В.А., Богатырев А.В.

150

Применение методов решения задачи о выполнимости квантифицированной булевой функции для построения управляющих конечных автоматов по сценариям работы и темпоральным свойствам

Панченко Е.В., Ульянцев В.И.

151

Общая модель информационной безопасности робототехнических систем

Коваль Е.Н., Лебедев И.С.

153

## SUMMARY

155

УДК 544.41:544.344

# КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АНИЛИНА. СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РОСТА НАНОСТРУКТУРЫ ПОЛИАНИЛИНА

А.В. Подшивалов, В.В. Зуев, С.В. Бронников

Кинетика реакции окислительной полимеризации анилина впервые изучена прямым методом, включающим электронную микроскопию с последующим статистическим анализом микрофотографий образовавшейся гранулированной наноструктуры полианилина в различные промежутки времени и аналитическое описание гистограмм размера гранул полианилина с использованием термодинамической модели агрегации. Показаны зависимости среднего размера гранул и количества гранул от времени полимеризации. Установлено существование трех стадий процесса: образование и рост первичных гранул – в первые три минуты реакции на подложке образуются первичные гранулы и наблюдается их рост; образование монослоя гранул – на третьей минуте гранулы вырастают до максимальных размеров, образуя сплошную пленку полианилина; образование новых гранул на монослое – с четвертой минуты на сформировавшемся монослое образуются новые гранулы.

**Ключевые слова:** полианилин, кинетика окислительной полимеризации, топохимическая реакция, морфология, статистический анализ, термодинамика необратимых процессов.

## Введение

Полианилин (ПАНИ) является одним из наиболее востребованных проводящих полимеров вследствие простоты его синтеза и экологической стабильности. В настоящее время ПАНИ применяется для изготовления многих высокотехнологичных устройств, включая электроды для точной электроники, химические датчики, электроды для светодиодов, конденсаторы и батареи [1]. Свойства этих устройств чувствительны к форме частиц ПАНИ и его молекулярной массе, которые задаются условиями синтеза. В связи с этим исследование кинетики окислительной полимеризации анилина является необходимым условием для понимания свойств, морфологии и спектра применения ПАНИ.

Целью настоящей работы является изучение кинетики окислительной полимеризации анилина методом электронной микроскопии с применением статистического анализа и последующим аналитическим описанием гистограмм размера гранул ПАНИ с использованием модели агрегации [2], описывающей эволюцию микроструктуры в рамках термодинамики необратимых процессов. Модель была успешно применена ранее для описания ансамблей частиц минорной фазы в смеси полиэтилен низкой плотности/полиамид-6 (ПЭНП/ПА-6) с органически модифицированной глиной [3], ансамблей полиуретановых микрокапсул, содержащих каланговое масло [4], и многих других систем.

## Экспериментальная часть

В настоящей работе реализован наиболее распространенный метод синтеза ПАНИ с использованием сильного окислителя (пероксисульфат аммония) и высокой концентрацией анилина при высоком уровне кислотности ( $\text{pH} < 2,5$ ). Свежеприготовленный раствор сульфата анилина (0,2 М) и раствор пероксисульфата аммония (0,25 М) сливали в стеклянной чашке при температуре 20°C без перемешивания. Затем ПАНИ осаждали на предметных стеклах 3×2 см в виде пленки.

С использованием сканирующего электронного микроскопа Supra 55 VP (Carl Zeiss, Германия) были получены электронные микрофотографии, регистрирующие процесс полимеризации с течением времени. Полученные фотографии были подвергнуты сегментации и последующему статистическому анализу с использованием программного обеспечения UTHSCSA Image Tool 3.0, в результате чего были получены гистограммы размера гранул ПАНИ. Затем гистограммы были описаны с использованием алгоритма, построенного на основании уравнений модели агрегации [2].

В основе модели агрегации лежат принципы термодинамики необратимых процессов, используемые для описания эволюции микроструктуры, которая в каждый момент времени рассматривается как последовательность ограниченных квазиравновесных состояний. В рамках модели статистическое распределение размера гранул ПАНИ  $h(s)$  имеет следующий вид [2]:

$$h(s) = \sum_i^N a_i s_i^2 \exp\left(-\frac{s_i \Delta u_{0i}}{kT}\right), \quad (1)$$

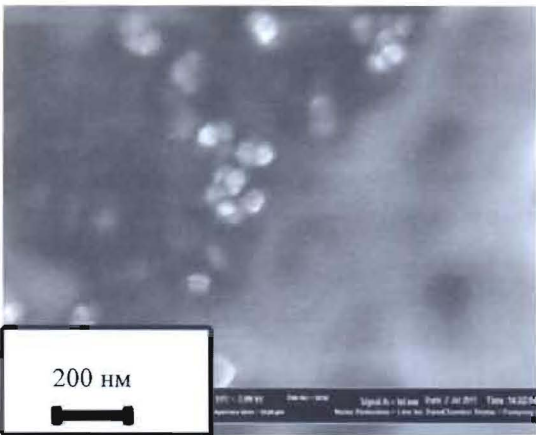
где  $a_i$  – нормировочный параметр;  $s_i$  – площадь гранул в  $i$ -м ансамбле;  $\Delta u_{0i}$  – энергия агрегации  $i$ -го ансамбля;  $T$  – абсолютная температура;  $N$  – количество статистических ансамблей;  $i$  – номер статистического ансамбля. Использование уравнения (1) позволяет определить средний размер гранул  $\langle s_i \rangle$  как нормированное математическое ожидание  $Ms_i$ :

$$\langle s_i \rangle = Ms_i = \frac{\int_0^\infty s_i h(s_i) ds}{\int_0^\infty h(s_i) ds} = \frac{3kT}{\Delta u_{0i}}. \quad (2)$$

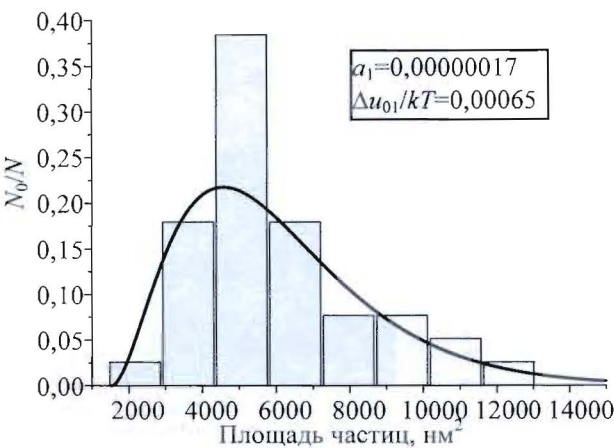
Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены микрофотографии гранул ПАНИ, осевших на предметном стекле в течение 8 мин реакции, и соответствующие им статистические распределения размера гранул, описанные с использованием уравнений модели агрегации [2].

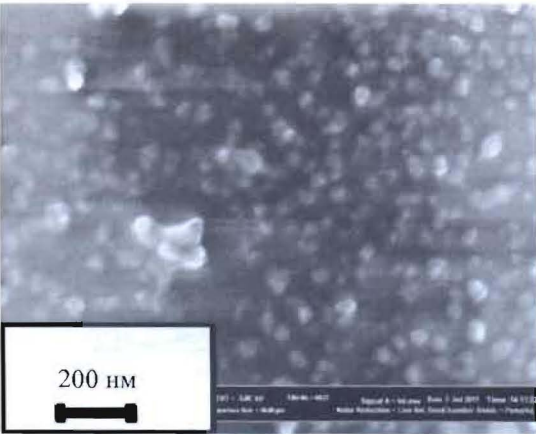
Для описания статистических распределений, приведенных на рис. 1, з, и, успешно использована мономодальная версия уравнения модели агрегации (уравнение (1),  $N = 1$ ). Однако статистическое распределение на рис. 1, к, при  $t = 3$  мин удалось адекватно описать уравнением (1) лишь при значении  $N = 2$ , что говорит о наличии двух статистических ансамблей гранул на этой стадии полимеризации. На рис. 1, к, тонкие линии показывают индивидуальные распределения, а толстая линия – суммарное распределение. Статистические распределения на рис. 1, л–о, были успешно аналитически описаны с использованием мономодального уравнения (уравнение (1),  $N = 1$ ), что говорит о существовании лишь одного статистического ансамбля гранул в интервале 4–8 мин процесса полимеризации.



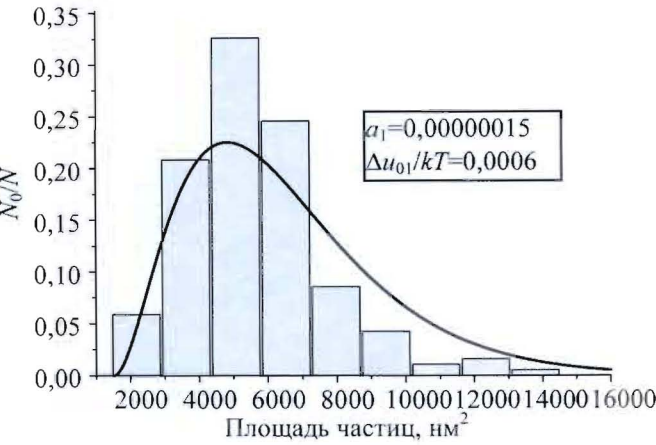
а



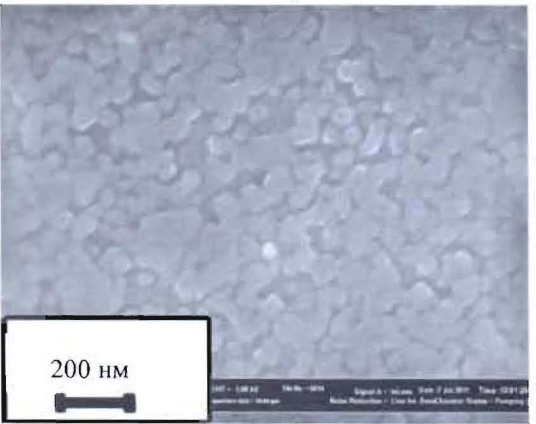
з



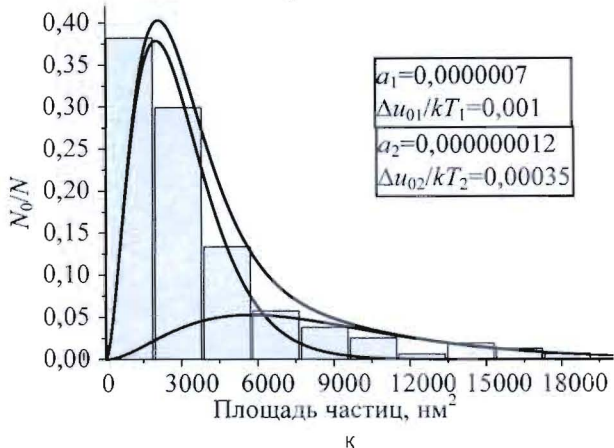
б



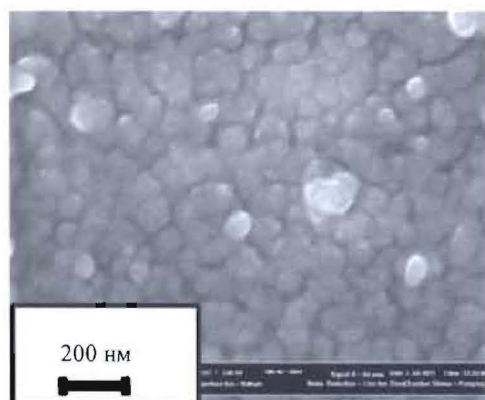
и



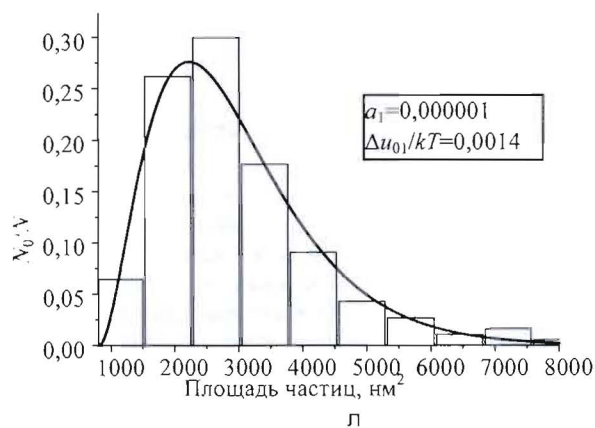
в



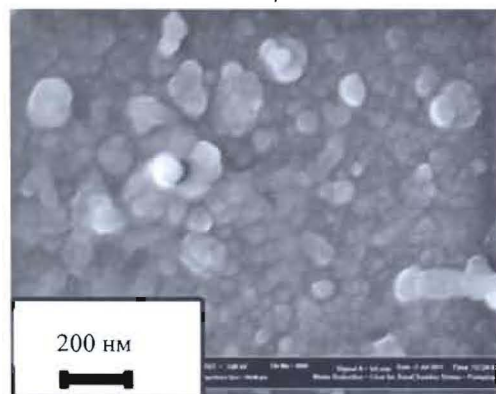
к



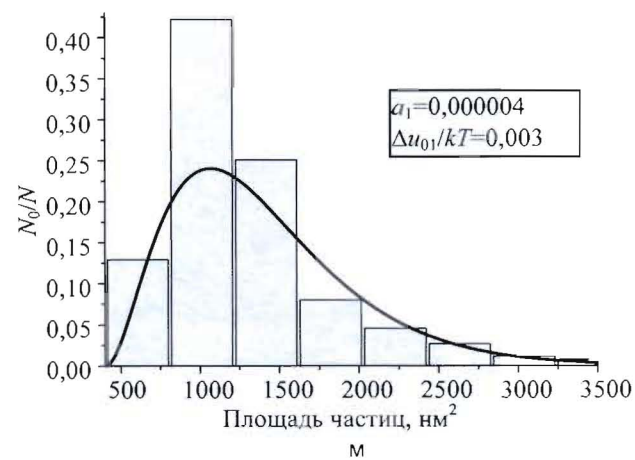
а



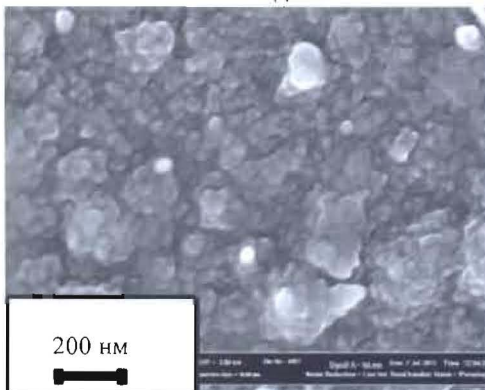
б



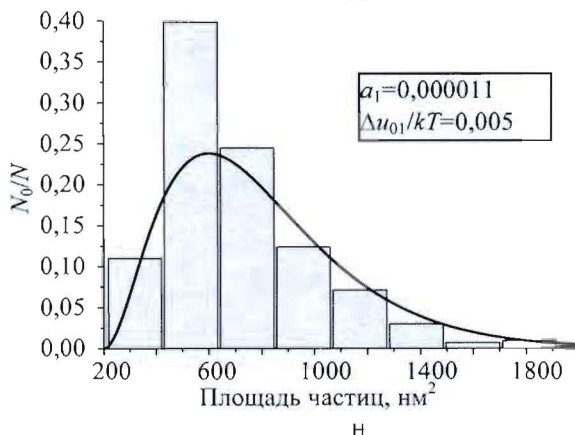
д



м



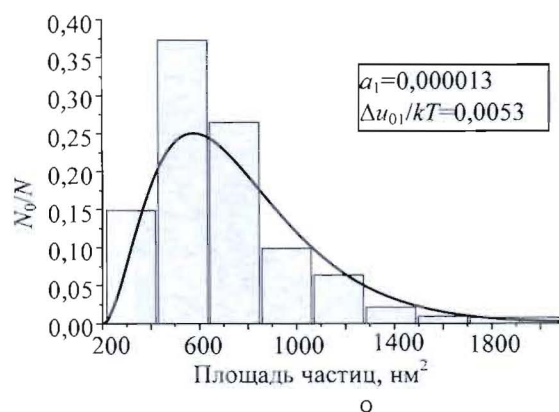
е



н



ж



о

Рис. 1. Микрофотографии гранул ПАНИ (а–ж), осевших в течение 8 мин реакции окислительной полимеризации анилина, и соответствующие им статистические распределения размера гранул ПАНИ (з–о), аналитически описанные с использованием уравнения (1)

Аналитическое описание гистограмм размера гранул ПАНИ и визуальный анализ микрофотографий показывают, что в начале реакции (1 мин) на предметном стекле образуются первичные гранулы ПАНИ, далее количество и размер этих гранул увеличивается (2 мин), и, наконец, гранулы, достигнув максимального размера, образуют плотно упакованную гранулированную пленку или монослой ПАНИ (3 мин). Затем в промежутке времени 3–8 мин количество гранул сильно возрастает, а их размер уменьшается, что свидетельствует об образовании новых гранул непосредственно на монослое гранул, образовавшемся в течение первых трех минут реакции. Обнаруженная закономерность отражается на зависимости среднего размера гранул от времени полимеризации (рис. 2).

Рис. 2 демонстрирует зависимость среднего размера гранул ПАНИ, вычисленного с использованием уравнения (2), от времени полимеризации. Эта зависимость показывает, что процесс окислительной полимеризации анилина состоит из трех стадий:

- 1. образование и рост первичных гранул (0–2 мин);
- 2. образование монослоя ПАНИ (2–3 мин);
- 3. образование новых гранул на монослой (3–8 мин).

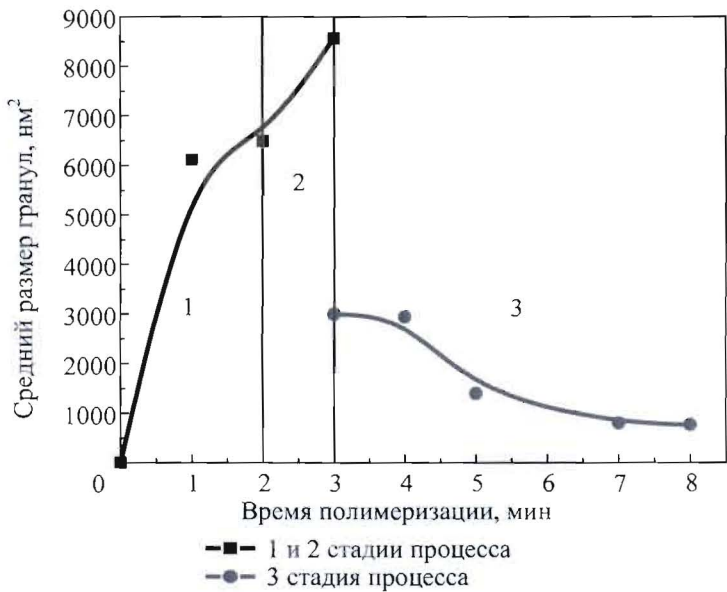


Рис. 2. Средний размер гранул ПАНИ в зависимости от времени полимеризации и топохимические стадии процесса

Рис. 3 отражает зависимость количества гранул ПАНИ на микрофотографиях от времени полимеризации, которая также демонстрирует наличие трех стадий процесса. На 1-й стадии (0–2 мин) образуются первичные гранулы – количество гранул возрастает, однако на 2-й стадии (2–3 мин) образование новых гранул прекращается. Учитывая то, что на этой стадии средний размер гранул достигает максимального значения, также можно судить об образовании монослоя из растущих гранул, осевших ранее. Затем на 3-й стадии процесса (3–8 мин) количество гранул постепенно возрастает, что подтверждает образование новых гранул непосредственно на монослое.

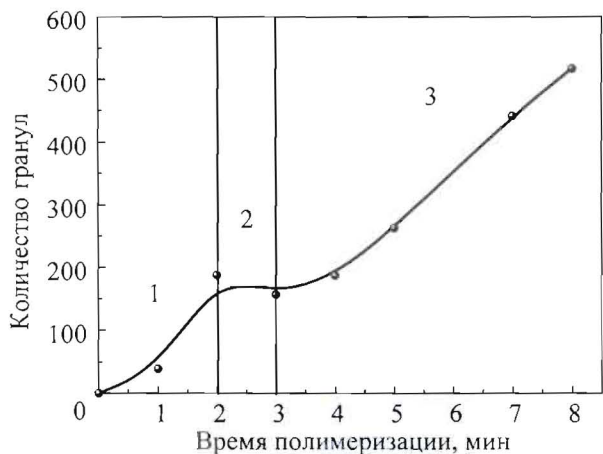


Рис. 3. Количество гранул ПАНИ в зависимости от времени полимеризации и топохимические стадии процесса

Обнаруженные закономерности свидетельствуют о топахимической природе реакции образования олигомеров анилина, которые, в свою очередь, становятся центрами инициации роста новых гранул ПАНИ (3–8 мин) на монослое, образовавшемся в промежутке 0–3 мин.

## Заклучение

Изучена кинетика окислительной полимеризации анилина методом сканирующей электронной микроскопии с последующим статистическим анализом и кинетическим описанием с использованием уравнений модели обратимой агрегации. Установлено, что синтез полианилина данным методом может быть описан как топахимический процесс. Это позволило сделать вывод о существовании трех фаз процесса: образование и рост первичных гранул, образование монослоя полианилина и образование новых гранул на монослое.

## Литература

1. MacDiarmid Alan G. «Synthetic Metals»: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture) // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – № 40. – P. 2581–2601.
2. Kilian H.-G., Bronnikov S., Sukhanova T. Transformations of the micro-domain structure of polyimide films during thermally induced chemical conversion: characterization via thermodynamics of irreversible processes // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. – № 49. – P. 13575–13582.
3. Подшивалов А.В., Зуев В.В., Бронников С.В. Термодинамический анализ процессов образования двухкомпонентных полимерных смесей // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики.* – 2012. – № 3 (79). – С. 114–118.
4. Podshivalov A.V., Zuev V.V., Bronnikov S.V., Jiamrungraksa T., Charuchinda S. Synthesis and characterization of polyurethane-urea microcapsules containing galangal essential oil. The statistical analysis of encapsulation // *J. Microencapsul.* – 2013. – № 2 (30). – P. 198–203.

*Подшивалов Александр Валерьевич*

– Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, podshivalov2005@mail.ru

*Зуев Вячеслав Викторович*

– Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, доктор химических наук, профессор, zuev@hq.macro.ru

*Бронников Сергей Васильевич*

– Институт высокомолекулярных соединений РАН, доктор физ.-мат. наук, профессор, sergei\_bronnikov@yahoo.com