ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

PROCEEDINGS OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

ТОМ XIII, № 2, 2023

Учредитель: Кабардино-Балкарский государственный
университет им. Х.М. Бербекова (КБГУ)

Главный редактор **С.Ю. ХАШИРОВА**
Первый зам. главного редактора **А.П. САВИНЦЕВ**
Зам. главного редактора **А.М. КАРМОКОВ**
Зам. главного редактора **Г.Б. ШУСТОВ**
Ответственный секретарь **И.В. ДОЛБИН**

Редакционная коллегия
Ашхотов О.Г., Берлин А.А., Борукаев Т.А., Дедков Г.В., Дышеков А.А., Киреев В.В., Койфман О.И., Кушхов Х.Б., Ломоносов И.В., Ляхов Н.З., Мазуров В.Д., Махнев А.А., Музафаров А.М., Сухинов А.И., Хоконов М.Х., Хохлов А.Р.

Свидетельство Роскомнадзора о регистрации СМИ *ПИ № ФС 77-76623 от 15.08.2019 г.*
Подписной индекс в Каталоге «Пресса России» ф 43720.
Журнал включен в Перечень рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций.
Доступ к рефератам статей журнала осуществляется на сайте научной электронной библиотеки «eLIBRARY.RU» (http://elibrary.ru).

ISSN 2221-7789

Адрес редакции: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173,
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

Телефоны: (88662) 722313
E-mail: rio@kbsu.ru, http://izvestia.kbsu.ru

© Авторы, 2023
© Кабардино-Балкарский государственный
университет им. Х.М. Бербекова, 2023

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

Editor in chief **S.Yu. KHASHIROVA**
The 1st Deputy Editor **A.P. SAVINTSEV**
Deputy Editor **A.M. KARMOKOV**
Deputy Editor **G.B. SHUSTOV**
Executive secretary **I.V. DOLBIN**

Editorial board
Ashkhotov O.G., Berlin A.A., Borukaev T.A., Dedkov V.G., Dyshekov A.A., Kireev V.V., Koifman O.I., Kushkhov Kh.B., Lomonosov I.V., Lyakhov N.Z., Mazurov V.D., Makhnev A.A., Muzafarov A.M., Sukhinov A.I., Khokonov M.Kh., Khokhlov A.R.

Registration certificate Roskomnadzora *PI № FS 77-76623* from 15.08.2019
Subscription index in the catalog «Russian Press» F 43720
Access to abstracts of articles of the magazine is carried out on the Scientific Electronic Library Online «eLIBRARY.RU» (http://elibrary.ru).

ISSN 2221-7789

Editorial address: Kabardino-Balkarian State University, Chernyshevsky st., 173, Nalchik, 360004

Phone number: (88662)722313
E-mail: rio@kbsu.ru, http://izvestia.kbsu.ru

© Authors, 2023
© Kabardino-Balkarian State University, 2023

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКА

Афашагов А.А., Шебзухова М.А. Точное и приближенное решения уравнения изотермы межфазного натяжения на плоской границе раздела конденсированных фаз …….. 5
Бицуев А.Б., Дышеков А.А., Кяров А.Х., Озрокова Е.М., Савинцев А.П., Унежева Ф.Х. Отклик неоднородной системы в слабых внешних полях ……. 11
Жирикова З.М., Алоев В.З. Деформационно-прочностные свойства ориентированных полимерных композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена …….. 17
Куготова А.М., Кунижев Б.И. Ударная адиабата сильно-сжатого полиимида различной пористости …… 21
Лафишев М.Х., Лафишева М.М., Бечелова А.Р., Тхабисимова М.М., Есанкулова М.М. Разностные схемы для псевдопараболических уравнений третьего порядка с искусственной вязкостью ……. 26
Магомедов Гус.М., Долбин И.В. Механизмы переноса приложенного механического напряжения в нанокомпозитах полимер/органоглина ……. 33
Пшуков А.М., Кокоева А.А., Башиева Ф.А. Количественное определение содержания неодима в водных растворах спектрофотометрическим методом …… 40
Унежева Ф.Х., Бицуев А.Б., Дышеков А.А., Кяров А.Х., Озрокова Е.М., Савинцев А.П. Вариационная модель дисперсионных взаимодействий ……..…….. 46

ХИМИЯ

Беев А.А., Хаширова С.Ю., Шокумова М.У., Беева Д.А., Кодзокова М.Х. Усовершенствованный способ получения полимеров в растворе в условиях высокотемпературной неравновесной поликонденсации …… 54
Беева Д.А., Беев А.А., Борисов В.А., Хаширова С.Ю., Гучинов В.А. Твердофазная поликонденсация вторичного полиэтилентерефталата и реология его растворов…… 60
Виндижева А.С., Хаширова С.Ю., Хараева З.Ф., Гавашели Г.Ш., Долбин И.В., Хаширов А.А. Использование полиэфирэфиркетона и композитов на его основе в медицинской практике …….. 66
Кумыков Р.М., Кумышева Ю.А., Иттиев А.Б., Казанчева Л.А., Мирзоева А.А., Беккиева С.А. Новые простые ароматические полиэфиримиды на основе 1,3-*бис*-(*п*-нитрофенил-3,4-фталимид)-1,1,3,3-тетрметилдисилоксана с улучшенной перерабатываемостью в изделия…. 74
Темираев К.Б., Худоян М.В., Мишенина И.В., Шустов Г.Б., Балаева С.М., Шетов Р.А. Ароматические простые полиэфиры триптицендиола-2,5 ……. 80
Точиев Дж.С., Сапаев Х.Х., Долбин И.В. Количественное определение степени дисперсии наполнителя в полимерных композитах ……... 88
Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета» …….. 93

CONTENTS

PHYSICS

Afashagov A.A., Shebzukhova M.A. Exact and approximate solutions of equation for the interphase tension isotherm on a flat interface of condensed phases…….…….…. 5
Bitsuev A.B., Dyshekov A.A., Kyarov A.Kh., Ozrokova E.M., Savintsev A.P., Unezheva F.Kh. Response of an inhomogeneous system in weak external fields…….….. 11
Zhirikova Z.M., Aloev V.Z. Deformation-strength properties of oriented polymer composites based on ultra-high-molecular polyethylene…….…….…… 17
Kugotova A.M., Kunizhev B.I. Shock adiabate of highly compressed polyimide of different porosity…….…… 21
Lafishev M.H., Lafisheva M.M., Bechelova A.R., Thabisimova M.M., Esankulova M.M. Difference schemes for pseudo-parabolic equations of the third order with artificial viscosity…….….. 26
Magomedov Gus.M., Dolbin I.V. The mechanisms of transfer of applied mechanical stress for nanocomposites polymer/organoclay…… 33
Pshukov A.M., Kokoeva A.A., Bashieva F.A. Quantitative determination of neodymium content in aqueous solutions by spectrophotometric method…….….. 40
Unezheva F.Kh., Bitsuev A.B., Dyshekov A.A., Kyarov A.Kh., Ozrokova E.M., Savintsev A.P. The variational model of dispersion interaction……..…….….. 46

CHEMISTRY

Beev A.A., Khashirova S.Yu., Shokumova M.U., Beeva D.A., Kodzokova M.Kh. Improved method for obtaining polymers in solution under high-temperature improved method for obtaining polymers in solution under high-temperature non-equilibrium polycondensation polycondensation …… 54
Beeva D.A., Beev A.A., Borisov V.A., Khashirova S.Yu., Guchinov V.A. Solid-phase polycondensation of secondary polyethylene terephthalate and the rheology of its solutions…… 60
Vindizheva A.S., Khashirova S.Yu., Kharaeva Z.F., Gavasheli G.Sh., Dolbin I.V., Khashirov A.A. Use of polyetherefirketone and composites based on its in medical practice …….. 66
Kumykov R.M., Kumysheva Yu.A., Ittiev A.B., Kazancheva L.A., Mirzoeva A.A., Bekkieva S.A. New simple aromatic polyethyrimides based on 1,3-bis-(p-nitrophenyl-3,4- phthalimide)-1,1,3,3-tetrmethyldisiloxane with improved recyclability into products…….…….…….….. 74
Temiraev K.B., Khudoyan M.V., Mishenina I.V., Shustov G.B., Balaeva S.M., Shetov R.A. Aromatic simple polyesters of trypticendiol-2,5…….…….….. 80
Tochiev D.S., Sapaev Kh.Kh., Dolbin I.V. The quantitative definition of dispersion degree of filler in polymer composites…….…… 88
The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceedings of the Kabardino-Balkarian State University» ……..…… 93

ФИЗИКА

УДК 621.38

ТОЧНОЕ И ПРИБЛИЖЕННОЕ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ИЗОТЕРМЫ МЕЖФАЗНОГО НАТЯЖЕНИЯ НА ПЛОСКОЙ ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ

Афашагов А.А.*, Шебзухова М.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

***afashagov.anzor@bk.ru**

Получено новое уравнение изотермы межфазного натяжения на плоской границе раздела твердый раствор-жидкий раствор в точном и приближенном виде. Проведены расчеты межфазного натяжения, термодинамических активностей компонентов, состава межфазного слоя для бинарной системы In-Pb для двух температур.

Ключевые слова: межфазное натяжение, плоская граница раздела, метод слоя конечной толщины, состав межфазного слоя, термодинамические активности компонентов.

EXACT AND APPROXIMATE SOLUTIONS OF EQUATION FOR THE INTERPHASE TENSION ISOTHERM ON A FLAT INTERFACE OF CONDENSED PHASES

Afashagov A.A., Shebzukhova M.A.

Kabardino-Balkarian State University

A new equation of the interfacial tension isotherm at the flat interface between solid solution and liquid solution is obtained in an exact and approximate form. Calculations of the interfacial tension, thermodynamic activities of the components, and the composition of the interfacial layer for the binary In-Pb system for two temperatures are carried out.

Keywords: interfacial tension, flat interface, finite thickness layer method, composition of the interfacial layer, thermodynamic activities of the components.

Введение

При изучении поверхностных главное место занимает задача о нахождении зависимости поверхностного натяжения раствора от основных параметров состояния бинарных и многокомпонентных систем [1–3]. Как известно, поверхностное натяжение определяет многие физические и химические процессы, связанные с поверхностными явлениями. Однако теоретические и экспериментальные исследования межфазного слоя между двумя конденсированными фазами в многокомпонентных системах сопряжены со значительными трудностями по сравнению со «свободными границами». Например, при проведении теоретических расчетов необходимо учитывать нахождение переходного

слоя между двумя прилегающими конденсированными фазами.

Для решения обозначенной задачи исследователи в разное время предлагали множество уравнений межфазного натяжения в зависимости от температуры и составов сосуществующих фаз в бинарных и многокомпонентных системах. Данные уравнения отличались между собой используемыми моделями для описания поверхностного слоя и типом границ раздела [1, 3, 4]. Так, во многих случаях при решении задач, связанных с нахождением межфазного натяжения, переходную область характеризуют интегральными величинами, а рассмотрение ведется в рамках гиббсовского подхода, основанного на введении избыточных величин [5], либо метода слоя конечной толщины [2]. В других случаях учитываются изменения свойств в пределах переходного слоя на основании тех или иных соображений [6].

В данной работе предпринята попытка получения аналитического выражения для межфазного натяжения на границе двух бинарных конденсированных фаз в точном и приближенном виде.

Исходные соотношения

Объектом нашего рассмотрения является гетерогенная система, состоящая из двух бинарных объемных фаз (α и β) и плоского межфазного слоя (σ) между ними в изотермических условиях. Для получения искомого уравнения зависимости межфазного натяжения от основных параметров состояния системы применим термодинамический метод слоя конечной толщины [2]. Так как система находится в термодинамическом равновесии, то молярный термодинамический потенциал Гиббса g имеет минимум и должны выполняться условия равновесия фаз. Запишем их в виде [7]

$$\frac{\partial g^{(\alpha)}}{\partial x_i^{(\alpha)}} = \frac{\partial g^{(\beta)}}{\partial x_i^{(\beta)}}, \tag{1}$$

$$g^{(\alpha)} - x_i^{(\alpha)} \frac{\partial g^{(\alpha)}}{\partial x_i^{(\alpha)}} = g^{(\beta)} - x_i^{(\beta)} \frac{\partial g^{(\beta)}}{\partial x_i^{(\beta)}}, \tag{2}$$

где $g^{(\alpha)}$ и $g^{(\beta)}$ – молярные термодинамические потенциалы в α и β фазах, $x_i^{(\alpha)}$ и $x_i^{(\beta)}$ – концентрации i-го компонента в тех же фазах (i=1,2 – число компонентов). В (1) и (2), а также во всех последующих соотношениях, верхние индексы относятся к фазам, а нижние – к компонентам.

Исходя из условий (1) и (2), а также учитывая функциональные зависимости потенциала Гиббса и его частных производных, было получено дифференциальное уравнение для межфазного натяжения [8], которое после несложных алгебраических преобразований можно преобразовать к виду

$$d\sigma = \frac{RT}{\omega_i}\left[d\ln\left(\frac{a_i^{(\sigma)}}{a_i^{(\alpha)}}\right) - \frac{\upsilon_i^{(\sigma)} - \upsilon_i^{(\alpha)}}{\upsilon_i^{(\beta)} - \upsilon_i^{(\alpha)}} \cdot d\ln\left(\frac{a_i^{(\beta)}}{a_i^{(\alpha)}}\right)\right], \tag{3}$$

где $a_i^{(\alpha)}$, $a_i^{(\beta)}$, $a_i^{(\sigma)}$ – термодинамические активности i-го компонента в объемных фазах и межфазном слое, $\upsilon_i^{(\alpha)}$, $\upsilon_i^{(\beta)}$, $\upsilon_i^{(\sigma)}$ – парциальные молярные объемы в тех же фазах.

Для решения поставленной задачи о нахождении уравнения изотермы межфазного натяжения с учетом основных параметров состояния для бинарной системы выражение (3) запишем применительно к первому компоненту и получим

$$d\sigma = \frac{RT}{\omega_1} d\ln\left(\frac{\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}} + 1\right) - \frac{RT}{\omega_1}\rho_1 d\ln\left(\frac{\Delta a_1^{(\beta\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}} + 1\right), \tag{4}$$

где $\Delta a_1^{(\sigma\alpha)} = a_1^{(\sigma)} - a_1^{(\alpha)}$, $\Delta a_1^{(\beta\alpha)} = a_1^{(\beta)} - a_1^{(\alpha)}$, $\rho_1 = \left(\upsilon_1^{(\sigma)} - \upsilon_1^{(\alpha)}\right)/\left(\upsilon_1^{(\beta)} - \upsilon_1^{(\alpha)}\right)$, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

В рамках определенных моделей растворов для объемных фаз и межфазного слоя можно находить зависимости всех величин, входящих в выражение (3) от состава и затем производить интегрирование. Это позволяет получить уравнение изотермы межфазного натяжения для определенных моделей, например, в приближении жесткости, как это делали авторы [8]. Такая модель дает неплохое приближение для конденсированных фаз вдали критического состояния [2]. Однако в действительности молярные объемы и поверхности не являются аддитивными величинами и зависят от концентра-

ции, температуры и давления в системе. Учет этих зависимостей позволяет получить изотерму межфазного натяжения и другие характеристики межфазного слоя, которые будут описывать достаточно корректно реальные металлические бинарные системы.

Разложение в ряд парциальных величин от термодинамических активностей компонентов и их обоснование

Для нахождения зависимости парциальных величин от концентрации (а значит и от термодинамических активностей), можно воспользоваться разложением в ряд Тейлора по активностям.

Для того чтобы найти зависимость первого члена в уравнении (4) от активностей, необходимо разложить парциальную молярную площадь поверхности ω_i в ряд Тейлора по параметру $\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}/a_1^{(\alpha)}$ вблизи нуля. Ограничившись первыми тремя членами разложения, в результате будем иметь

$$\omega_1 \approx \omega_1(0) + \frac{d\omega_1}{d\left(\frac{\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}\right)} \cdot \left(\frac{\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}\right) + \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2\omega_1}{d\left(\frac{\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}\right)^2} \cdot \left(\frac{\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}\right)^2 + \ldots \tag{5}$$

Учитывая свойства парциальных величин и вводя коэффициент разложения k_1, для ω после дифференцирования имеем

$$\omega_1 \approx \omega_{01}\left[1 + k_1\left(\frac{\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}\right)^2\right], \tag{6}$$

где $k_1 = \frac{1}{2\omega_{01}} \cdot \left(\frac{d^2\omega_1}{d\left(\frac{\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}\right)^2}\right)_{a_1 \to 1}$.

В соотношении (6) и во всех последующих, индекс «0» указывает на принадлежность соответствующих величин к чистым компонентам.

Повторим все предыдущие действия для второго члена в выражении (4) и введя коэффициент разложения k_2, будем иметь

$$\omega_1 \frac{\upsilon_1^{(\beta)} - \upsilon_1^{(\alpha)}}{\upsilon_1^{(\sigma)} - \upsilon_1^{(\alpha)}} \approx \frac{\omega_{01}}{\rho_{01}}\left[1 + k_2\left(\frac{\Delta a_1^{(\beta\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}\right)^2\right], \tag{7}$$

где $k_2 = \frac{\rho_{01}}{2\omega_{01}} \cdot \left(\frac{d^2\left(\frac{\omega_1}{\rho_1}\right)}{d\left(\frac{\Delta a_1^{(\beta\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}\right)^2}\right)_{a_1 \to 1}$, $\rho_{01} = \left(\upsilon_{01}^{(\sigma)} - \upsilon_{01}^{(\alpha)}\right)/\left(\upsilon_{01}^{(\beta)} - \upsilon_{01}^{(\alpha)}\right)$.

Исходя из свойств парциальных величин и неаддитивности молярного объема, а также учитывая (6), можно получить выражения для коэффициентов разложения. Они выражаются в виде соотношений

$$k_1 = \frac{1}{(n_1 - 1)^2}\left[\frac{\omega_{02}}{\omega_{01}}\left(1 + \left(\frac{1}{\omega}\frac{d\omega}{dx_1^{(\sigma)}}\right)_{x_1 \to 0}\right) - 1\right], \tag{8}$$

где $n_1 = \lim\limits_{a_1 \to 0} \frac{a_1^{(\sigma)}}{a_1^{(\alpha)}}$ будет постоянной величиной.

$$k_2 = \frac{1}{(n_2-1)^2}\left[\frac{\omega_{02}\rho_{01}}{\omega_{01}}\cdot\left(\left(\frac{1}{\omega}\frac{d\omega}{dx_1^{(\sigma)}}\right)_{x_1\to 0}\right)\cdot\frac{\upsilon_{01}^{(\beta)}-\upsilon_{01}^{(\alpha)}+A_1^{(\beta)}-A_1^{(\alpha)}}{\upsilon_{01}^{(\sigma)}-\upsilon_{01}^{(\alpha)}+A_1^{(\sigma)}-A_1^{(\alpha)}}-1\right], \tag{9}$$

где $n_2 = \lim\limits_{a_1\to 0}\frac{a_1^{(\beta)}}{a_1^{(\alpha)}}$ – постоянная величина, $A_1^{(j)} = \left(\frac{d\left(\Delta\upsilon^{(j)}\right)}{dx_1^{(j)}}\right)_{x_1\to 0}$ – константа Бирона.

Уравнение изотермы межфазного натяжения (точное и приближенное решение)

Для получения уравнения изотермы межфазного натяжения на границе бинарных конденсированных фаз необходимо в соотношение (4) подставить (6) и (7), в результате получим дифференциальное уравнение для σ

$$d\sigma = \frac{RT}{\omega_{01}}\frac{d\ln\left(\frac{\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}+1\right)}{\left[1+k_1\left(\frac{\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}\right)^2\right]} - \frac{RT}{\omega_{01}}\rho_{01}\frac{d\ln\left(\frac{\Delta a_1^{(\beta\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}+1\right)}{\left[1+k_2\left(\frac{\Delta a_1^{(\beta\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}\right)^2\right]}. \tag{10}$$

После интегрирования (10), получаем искомое уравнение для межфазного натяжения в точном виде, без каких-либо ограничений

$$\sigma^{(\alpha\beta)} = \sigma_{01}^{(\alpha\beta)} + \frac{RT}{\omega_{01}}\left[\frac{1}{1+k_1}\ln\left(\frac{a_1^{(\sigma)}}{a_1^{(\alpha)}}\sqrt{\frac{\omega_{01}}{\omega_1}}\right) - \frac{\rho_{01}}{1+k_2}\ln\left(\frac{a_1^{(\beta)}}{a_1^{(\alpha)}}\sqrt{\frac{\omega_{01}}{\omega_1}\frac{\rho_1}{\rho_{01}}}\right)\right] + \frac{RT}{\omega_{01}}f\left(a_1^{(\alpha)}, a_1^{(\beta)}, a_1^{(\sigma)}\right), \tag{11}$$

где $\sigma_{01}^{(\alpha\beta)}$ – межфазное натяжения чистого первого компонента, а вид функции f в последнем слагаемом будет зависеть от коэффициентов разложения k_1 и k_2 ($k_1 < 0$, $k_2 < 0$ и $k_1 > 0$, $k_2 > 0$), которые будут найдены ниже.

При проведении численных расчетов с использованием данного выражения могут возникать некоторые трудности. Поэтому имеет смысл вывести это уравнение в приближенном виде, который будет удобен для численных расчетов. Для этого преобразуем дифференциальное уравнение (10) к виду

$$d\sigma = \frac{RT}{\omega_{01}}\frac{\left(1-k_1\left(\frac{\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}\right)^2\right)d\ln\left(\frac{\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}+1\right)}{\left[1-(k_1)^2\left(\frac{\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}\right)^4\right]} - \frac{RT}{\omega_{01}}\rho_{01}\frac{\left(1-k_2\left(\frac{\Delta a_1^{(\beta\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}\right)^2\right)d\ln\left(\frac{\Delta a_1^{(\beta\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}+1\right)}{\left[1-(k_2)^2\left(\frac{\Delta a_1^{(\beta\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}\right)^4\right]}. \tag{12}$$

Введем предположение, что в выражении (12) $\left[k_1\left(\frac{\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}\right)^2\right]^2 \ll 1, \left[k_2\left(\frac{\Delta a_1^{(\beta\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}\right)^2\right]^2 \ll 1.$

Используя это предположение и интегрируя (12), получим уравнение изотермы межфазного натяжения на границе конденсированных фаз в приближенном виде

$$\begin{gathered}\sigma^{(\alpha\beta)} = \sigma_{01}^{(\alpha\beta)} + \frac{RT}{\omega_{01}}\left[(1-k_1)\ln\left(\frac{a_1^{(\sigma)}}{a_1^{(\alpha)}}\right) - \rho_{01}(1-k_2)\ln\left(\frac{a_1^{(\beta)}}{a_1^{(\alpha)}}\right)\right] + \\ \frac{RT}{\omega_{01}}\left[\frac{\rho_{01}k_2}{2}\frac{\Delta a_1^{(\beta\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}\left(\frac{a_1^{(\beta)}}{a_1^{(\alpha)}}-3\right) - \frac{k_1}{2}\frac{\Delta a_1^{(\sigma\alpha)}}{a_1^{(\alpha)}}\left(\frac{a_1^{(\sigma)}}{a_1^{(\alpha)}}-3\right)\right].\end{gathered} \tag{13}$$

Значения коэффициентов k_1 и k_2 найдем по формулам (8) и (9).

Для нахождения n_1 и n_2 в уравнении (13) устремим активность первого компонента к нулю и воспользуемся условием термодинамического равновесия. При этом учтем наше приближение в (12). Тогда получим значения параметров n_1 и n_2

$$n_1=(n_2)^{\rho_{01}\frac{1-k_2}{1-k_1}}\exp\left\{\frac{\left(\sigma_{02}^{(\alpha\beta)}-\sigma_{01}^{(\alpha\beta)}\right)\omega_{01}}{RT(1-k_1)}-\frac{1}{2(1-k_1)}\left[k_1(n_1-1)(n_1-3)-\rho_{01}k_2(n_2-1)(n_2-3)\right]\right\}, \quad (14)$$

$$n_2=\exp\left\{\frac{(P_{02}-P_{01})\left(\upsilon_{01}^{(\alpha)}-\upsilon_{01}^{(\beta)}\right)}{RT(1-m_1)}+\frac{m_1}{2(1-m_1)}(n_2-1)(n_2-3)\right\}, \quad (15)$$

где m_1 рассчитывается по формуле

$$m_1=\frac{A_1^{(\alpha)}-A_1^{(\beta)}}{(n_2-1)^2\left(\upsilon_{01}^{(\alpha)}-\upsilon_{01}^{(\beta)}\right)}, \quad (16)$$

где $A_1^{(\alpha)}$ и $A_1^{(\beta)}$ – константы Бирона для первого компонента в α и β – фазах.

Нахождение активностей компонентов в межфазном слое и в объемных фазах

Будем считать, что активность компонентов в α – фазе задается. Тогда для нахождения зависимости $a_1^{(\beta)}$ и $a_1^{(\sigma)}$ от $a_1^{(\alpha)}$, воспользуемся разложением этих величин в ряд Тейлора по параметру $a_1^{(\alpha)}$ вблизи нуля. При этом учтем наше принятое предположение в (12). Тогда получим следующие выражения для активностей в межфазном слое и объемной фазе, соответственно,

$$a_1^{(\sigma)}=n_1a_1^{(\alpha)}+\frac{n_1}{1-k_1(n_1-1)^2}\times$$
$$\left[\gamma\left(\frac{1-\rho}{f_1^{(\alpha)}(0)}-\frac{n_1}{f_1^{(\sigma)}}+\frac{n_2\rho}{f_1^{(\beta)}(0)}\right)+\rho_{01}\rho\cdot\frac{1-k_2(n_2-1)^2}{1-m_1(n_2-1)^2}\left(\frac{1}{f_1^{(\alpha)}(0)}-\frac{n_2}{f_1^{(\beta)}(0)}\right)\right]\left(a_1^{(\alpha)}\right)^2+ \quad (17)$$
$$\left(1-n_1-\Phi^*\right)\left(a_1^{(\alpha)}\right)^3$$

$$a_1^{(\beta)}=n_2a_1^{(\alpha)}+\frac{\rho\cdot n_2}{1-m_1(n_2-1)^2}\left(\frac{1}{f_1^{(\alpha)}(0)}-\frac{n_2}{f_1^{(\beta)}(0)}\right)\left(a_1^{(\alpha)}\right)^2+\left(1-n_2-\Psi^*\right)\left(a_1^{(\alpha)}\right)^3, \quad (18)$$

где $f_1^{(\sigma)}$ – коэффициент активности первого компонента в межфазном слое, $f_1^{(\alpha)}(0)$ и $f_1^{(\beta)}(0)$ – коэффициенты активности первого компонента в α и β фазах в предельном случае, $\rho=\left(\upsilon_{01}^{(\alpha)}-\upsilon_{01}^{(\beta)}\right)/\left(\upsilon_{02}^{(\alpha)}-\upsilon_{02}^{(\beta)}\right)$. В выражениях (17) и (18) коэффициенты Φ^* и Ψ^* равны соответствующим коэффициентам перед $\left(a_1^{(\alpha)}\right)^2$.

Результаты численных расчетов

С использованием полученных соотношений нами были выполнены расчеты некоторых термодинамических характеристик границы раздела твердый раствор-жидкий раствор для ряда индиевых металлических систем при различных температурах. В качестве примера в табл. 1 продемонстрированы численные расчеты для системы индий-свинец таких поверхностных характеристик, как межфазное натяжение σ, термодинамические активности компонентов a_i, коэффициенты термодинамических активностей в предельном случае $f_i(0)$ и коэффициенты распределения компонентов $x_i^{(\beta)}/x_i^{(\alpha)}$.

Таблица 1

Термодинамические характеристики границы раздела конденсированных фаз в бинарной системе In-Pb при разных температурах

T, K	$\frac{x_i^{(\beta)}}{x_i^{(\alpha)}}$	$f_1^{(\alpha)}(0)$	$f_1^{(\beta)}(0)$	$f_1^{(\sigma)}(0)$	$a_1^{(\alpha)}$	$a_1^{(\beta)}$	$a_1^{(\sigma)}$	σ, мДж/м^2	σ_{rig},[8] мДж/м^2
520	1,15	1,656	1,030	1,306	0,416	0,488	0,481	53,5	52,2
470	1,16	1,644	0,732	1,097	0,673	0,731	0,495	67,5	56,0

В последней колонке приведены значения межфазного натяжения σ_{rig}, рассчитанные в приближении абсолютно жесткой системы авторами [8]. Как видно, учет зависимостей парциальных молярных величин (ω_i и υ_i) от составов дает изменения межфазного натяжения в большую сторону до $\sim$20 % (при T=470 K) для данной системы. Кроме этого, проведенный анализ полученных результатов показал, что рассчитанные нами значения σ достаточно хорошо коррелируют с коэффициентами распределения (вторая колонка таблицы).

Выводы

В работе было получено аналитическое выражение для межфазного натяжения на границе двух бинарных конденсированных фаз в двух вариантах (точном и приближенном) с использованием разложения в ряд некоторых поверхностных и объемных характеристик по отношению к значениям активностей компонентов. Также были получены выражения, позволяющие находить активности компонентов на всем концентрационном интервале.

Было установлено, что полученное уравнение межфазного натяжения переходит в частных случаях в уравнения других авторов (см., например, [8]). Данный факт позволяет нам сделать вывод о надежности численных расчетов, проведенных в работе, несмотря на отсутствие аналогичных экспериментальных данных в литературе.

Библиография

1. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 440 с.
2. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
3. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений. М.: Физматлит, 2007. 280 с.
4. Шебзухов А.А., Хоконов Х.Б. Статистические теории межфазного натяжения и адсорбция в многокомпонентных системах. Физика межфазных явлений. Нальчик: КБГУ. 1979. Вып. 4. С. 3–33.
5. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. М.–Л: Гостехтеоретиздат, 1950. 492 с.
6. Оно С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Иностранная литература, 1963. 291 с.
7. Смирнов А.А. Молекулярно-кинетическая теория металлов М.: Наука, 1966. 488с.
8. Шебзухов А.А., Карачаев А.М. Сегрегация, избыточное натяжение и адгезия на границе многокомпонентных конденсированных фаз. Поверхность. Физика, химия, механика. 1984. № 5. С. 58–67.

УДК 533.9.15

ОТКЛИК НЕОДНОРОДНОЙ СИСТЕМЫ В СЛАБЫХ ВНЕШНИХ ПОЛЯХ

Бицуев А.Б., Дышеков А.А., Кяров А.Х., Озрокова Е.М., Савинцев А.П., Унежева Ф.Х.*

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

***funiezhieva@mail.ru**

В работе исследуются возмущения в неоднородных системах. Получены формулы для отклика неоднородного электронного газа в слабых внешних полях.

Ключевые слова: поляризуемость, возмущение, неоднородный электронный газ, модель Томаса–Ферми.

RESPONSE OF AN INHOMOGENEOUS SYSTEM IN WEAK EXTERNAL FIELDS

Bitsuev A.B., Dyshekov A.A., Kyarov A.Kh., Ozrokova E.M., Savintsev A.P., Unezheva F.Kh.

Kabardino-Balkarian State University

The paper investigates perturbations in inhomogeneous systems. Formulas for the response of an inhomogeneous electron gas in weak external fields are obtained.

Keywords: polarizability, perturbation, inhomogeneous electron gas, Thomas-Fermi model.

Наиболее общим и строгим методом расчета энергии основного состояния системы взаимодействующих электронов во внешнем статическом локальном потенциале является в настоящее время метод функционала плотности, предложенный в работах Кона, Хохенберга и Шэма [1–2], (обзорах [3–4] и сборнике [5]) суть которого кратко состоит в следующем:

1) энергия основного состояния системы тождественных бесспиновых фермионов с произвольным взаимодействием, находящихся в скалярном локальном, статическом потенциале, является однозначным функционалом плотности числа частиц:

$$E = E\{n(\vec{r})\};$$

2) при фиксированном числе частиц, то есть при условии

$$\int d\vec{r} n(\vec{r}) = N$$

данный функционал достигает своего минимума по отношению к вариации плотности, когда плотность числа частиц совпадает с ее точным значением для основного состояния системы

$$\frac{\delta E(n)}{\delta n}\Big|_{n=n_0(r)} = 0.$$

Далее подход Хохенберга – Кона был обобщен на случай частиц со спином, на случай конечных температур, на релятивистский случай и т. д. [4].

Разработка самосогласованной квантово-статистической модели электронного газа с учетом вкладов в дальнодействующую часть межатомных дисперсионных сил расширяет представления о механизмах взаимодействия частиц в конденсированных средах, позволяет использовать результаты в различных приложениях, например, для изучения наноразмерных объектов.

Исследование отклика неоднородных систем на внешнее воздействие представляет собой одну из наиболее актуальных задач теоретической физики. Эта проблема еще далека от решения. Основные трудности здесь связаны с многочастичностью и, в общем случае, с сильным взаимодействием.

Однако в большинстве случаев повлиять на изменение энергии системы можно путем приближения линейного отклика. В настоящее время имеется большое число работ, посвященных данной проблеме, в том числе и в рамках квантово–статистических теорий.

Одно из направлений, где с успехом применяется теория функционала плотности – теоретическое обоснование приближенных методов [5–10].

Для статического случая расчет дисперсионных сил будет таким: при попадании атома во внешнее электрическое поле его электронная оболочка искажается, а уровни энергии изменяются. При этом смещение уровней энергии задается соответствующими матричными элементами возмущения

$$V = -\vec{d}\vec{\varepsilon} = -\varepsilon d_z \ . \tag{1}$$

Диагональные матричные элементы дипольного момента равны нулю, и поэтому расщепление уровней в электрическом поле является эффектом второго порядка по полю. Смещение ΔE_n уровня E_n определяется формулой

$$\Delta E_n = -\frac{1}{2}\alpha_{ij}^{(n)}\varepsilon_i\varepsilon_j \ , \tag{2}$$

где $\alpha_{ij}^{(n)}$ – тензор поляризуемости атома во внешнем электрическом поле.

В рамках теории неоднородного электронного газа предпринимались попытки улучшить формулы для дипольной поляризуемости. Например, в [11–12] учитывалось большее по сравнению с моделью Томаса – Ферми число поправок в энергию атома и электронные распределения возмущенного атома выбирались на более широком базисе пробных функций. Эти работы снимали некоторые вопросы, связанные с поляризуемостью атома во внешнем стационарном электрическом поле, однако, их нельзя назвать достаточно успешными, поскольку полученные здесь результаты далеки от экспериментальных данных.

Было также установлено, что определяющий вклад в поляризуемость атомов благородных газов дают виртуальные переходы из внешней оболочки в d – состояния непрерывного спектра. Вклад переходов в дискретный спектр составляет 10–20 %.

Одной из важнейших проблем теории малых колебаний относительно основного состояния является выбор основного состояния. В модели Томаса-Ферми есть масштабная инвариантность, но электронная плотность атомов в основном состоянии не отражает их оболочечной структуры.

В свете данных недостатков появляется необходимость использовать электронные распределения, учитывающие оболочечную структуру атома, такие, как Хартри–Фоковские.

Точное решение уравнения Шредингера может быть найдено лишь в сравнительно небольшом числе простейших случаев. Большинство задач в квантовой механике приводит к слишком сложным уравнениям, которые не могут быть решены точным образом. Часто в условиях задачи фигурируют величины разного порядка, среди них могут оказаться малые величины, после пренебрежения которыми задача упрощается настолько, что становится возможным ее точное решение. В таком случае первый шаг в решении поставленной задачи состоит в точном решении упрощенной задачи, а второй – в приближенном вычислении поправок, обусловленных малыми членами, отброшенными в упрощенной задаче. Общий метод для вычисления этих поправок – метод теории возмущений – будет использован в нашем случае для определения функции отклика во внешнем слабом электрическом поле.

Данная схема расчета поляризуемости атома во всех приближениях (модель ТФ, ТФД, ТФД с корреляционной поправкой) была рассчитана ранее целом рядом авторов.

Суть такого подхода состоит в том, что окружение атома в конденсированной системе характеризуется распределением плотности электронов вокруг атома. При этом анализ больших систем с низкой симметрией сильно упрощается, поскольку исчезает необходимость в квантово-механическом анализе системы в целом. Часто, как начальное приближение, используют статистическую модель атома – модель Томаса–Ферми, которая является эффективным методом расчета атомных характеристик, особенно в случае многоэлектронных атомов и ионов, когда расчеты методом Хартри–Фока

оказываются весьма громоздкими. Результаты, полученные с использованием статистического метода, как правило, менее точны, во всяком случае, критерии точности определить бывает чрезвычайно сложно.

Существенным недостатком стандартных статистических моделей являются нефизические бесконечности, возникающие в окрестности ядра. Результатом этой особенности является систематическое занижение полной энергии атомов и ионов. Поправки к полной энергии, позволяющие устранить влияние окрестности ядра, исследованы в целом ряде работ. Но все предложенные способы исправления поведения электронной плотности вблизи ядра (непосредственно в рамках теории неоднородного электронного газа) не приводят к успеху при расчете такой чувствительной к поведению электронной плотности величины как поляризуемость.

Так как в дальнейшем потребуется выражение для невозмущенного потенциала $\varphi_0(r)$, выпишем его в явном виде. Для этого используем электронные плотности атомов в основном состоянии *n(r)* из работы [13]:

$$D(r) = 4\pi r^2 n(r) = Nr\left[\sum_{i=1}^{2}\gamma_i^{a\,a}\lambda_i^2 \exp\left(-{}^a\lambda_i r\right) + \sum_{j=1}^{3}{}^b\gamma_j\,{}^b\lambda_j\left({}^b\lambda_j r - 2\right)\exp\left(-{}^b\lambda_j r\right)\right], \qquad (3)$$

где γ и λ – вариационные параметры.

Из уравнения Пуассона, учитывая сферическую симметрию электронного распределения,

$$\Delta\varphi_0 = 4\pi e n(r) \qquad (4)$$

получим

$$\varphi_0 = N\left\{\frac{1}{r}\sum_i {}^a\gamma_i \exp(-{}^a\lambda_i r) + \sum_j {}^b\gamma_j \exp(-{}^b\lambda_j r)\right\}. \qquad (5)$$

В приближении Томаса – Ферми невозмущенная электронная плотность n_0 и потенциал взаимодействия связаны следующим образом:

$$n_0(r) = \gamma\varphi_0^{\frac{3}{2}}. \qquad (6)$$

В нашей работе мы ограничимся приближением модели Томаса – Ферми. В рамках вариационного подхода используем стандартную методику расчетов.

Вариационный параметр определится из условия минимума энергии.

В дипольном приближении возмущающий потенциал имеет вид

$$\delta\varphi_1 = -\left|\vec{E}\right| r\cos\theta. \qquad (7)$$

Обсуждаемая схема расчета поляризуемости атома во всех приближениях (модель Томаса – Ферми, Томаса – Ферми – Дирака, Томаса – Ферми – Дирака с корреляционной поправкой) ранее была рассчитана рядом авторов, которые получили следующие выводы:

1) данные модели дают завышенные значения дипольной поляризуемости, а для мультипольных поляризуемостей интегралы вообще расходятся в случае электронных плотностей типа Хартри – Фоковских.

2) нобходимо уточнить выражения для возмущенной электронной плотности.

У нас наибольшего внимания заслуживает случай, когда в качестве возмущения рассматривается полная потенциальная энергия системы во внешнем поле. Невозмущенное уравнение Шредингера тогда является уравнением свободного движения частицы.

Условие применимости теории возмущений для волновых функций заключается в требовании считать возмущения малыми, т.е. $\psi^{(1)} \langle\langle \psi^{(0)}$. Пусть a есть порядок величины размеров области пространства, в котором поле значительно отличается от нуля, а $k = p/\hbar$, тогда получаем такое условие для потенциальной энергии

$$|U| \langle\langle \frac{\hbar^2}{ma^2} \qquad (\text{при } ka \le 1). \qquad (8)$$

Учитывая, что внешнее слабое электрическое поле снимает сферическую симметрию и делает задачу о нахождении функции отклика двумерной, мы должны определить уровень энергии в двумерной потенциальной яме малой глубины $U(r)$ (r – полярная координата в плоскости), считая что условие (8) выполнено.

Данная задача имеет решение, обращающееся на бесконечности в нуль.

Следовательно, решение нашей задачи, в рамках квантово-механической теории возмущений, можно записать в виде

$$\psi = \psi_0 S, \tag{9}$$

где S – некоторая функция.

Общее решение поставленной задачи определяется конкретным видом потенциальной энергии, но у нас в нахождении точного решения нет необходимости. Проведем оценку, считая, что в области ямы функцию S можно считать почти постоянной. Тогда

$$S \propto A\exp\left[-\frac{\hbar^2}{m}\left(\int_0^r Ur'dr'\right)^{-1}\right]. \tag{10}$$

Зависимость S от U позволяет определить возмущенную электронную плотность атома в виде:

$$n(r) = n_0(r)S_0(r). \tag{11}$$

При этом

$$\varphi^{1/2} = \varphi_0^{1/2}\exp\left(-\frac{2\tau^2}{\varphi_0(r)}\right). \tag{12}$$

Наиболее известные приближения, связывающие электронную плотность и потенциал взаимодействия, основаны на модели Томаса–Ферми. С учетом обменного взаимодействия и поправок на корреляцию, а также градиентных поправок на неоднородность электронного газа, можно создать достаточно большое количество моделей для расчета поляризуемости конденсированных сред.

В нашей работе проводился расчет статического возмущения конденсированной среды в приближении модели Томаса – Ферми. Необходимость решения этой задачи возникла при расчете поляризуемости атомов, а именно при выборе пробной функции в вариационном подходе. Выбор возмущенной электронной плотности был основан на использовании результатов, полученных в рамках квантово-механической теории возмущений и квантовой электродинамики. Подобный подход нельзя однозначно считать выходом за рамки модели Томаса–Ферми, так как минимизация функционала энергии методом Ритца предполагает широкий произвол в выборе пробных функций. Это не исключает необходимость физически прозрачного обоснования этого выбора самосогласованно в рамках модели.

Будем исходить из уравнения Томаса–Ферми

$$\Delta\varphi_0(r) = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi}\varphi_0(r)^{3/2}, \tag{13}$$

где φ_0 – невозмущенный потенциал.

Пусть в результате некоторого процесса в системе изменилась электронная плотность и потенциал:

$$\rho(r) = \rho_0(r) + \delta\rho(r), \quad \varphi(r) = \varphi_0(r) + \delta\varphi(r).$$

Считаем возмущения малыми.

Из уравнения Томаса – Ферми для возмущенной электронной плотности (потенциала) получим

$$\Delta\delta\varphi(r) = \frac{4\sqrt{2}}{\pi}\varphi_0(r)^{1/2}\delta\varphi. \tag{14}$$

Считая, что

$$k^2 = \frac{4\sqrt{2}}{\pi}\varphi_0(r)^{1/2} = const, \tag{15}$$

т.е. линеаризуя уравнение (14) и учитывая сферическую симметрию поставленной задачи, получим:

$$\frac{d^2\delta\varphi}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d\delta\varphi}{dr}=k^2\delta\varphi\ . \tag{16}$$

Сделав подстановку

$$\delta\varphi(r)=\frac{R(r)}{\sqrt{r}}$$

и замену переменных $r=\frac{x}{k}$, получим для $y(kr)=R(r)$ модифицированное дифференциальное уравнение Бесселя

$$\frac{d^2y}{dx^2}+\frac{1}{x}\frac{dy}{dx}-\left[1+\frac{1/4}{x^2}\right]y=0\,. \tag{17}$$

Общее решение (17) имеет вид

$$y=C_1J_{1/2}(x)+C_2K_{1/2}(x)\ ,$$

где $J_{1/2}(x)$, $K_{1/2}(x)$ – функции Бесселя и Макдональда, C_1,C_2 - некоторые константы. Учтем, что искомая функция ограничена при $r\to\infty$, следовательно $C_1=0$. Окончательно получим

$$y=BK_{1/2}(x)=B\sqrt{\frac{\pi}{2x}}\exp(-x)=B\sqrt{\frac{\pi}{2kr}}\exp(-kr)\ . \tag{18}$$

Учитывая, что $\varphi_0\sim 1/r$ и $k\sim\varphi_0^{1/4}$ получим

$$\delta\varphi\approx\varphi_0^{3/4}\exp(-\varphi_0^{-3/4})\,. \tag{19}$$

При этом

$$\varphi^{1/2}=\varphi_0^{1/2}\exp\left(-\frac{2\tau^2}{\varphi_0(r)}\right)\,.$$

Следовательно, мы вновь приходим к ранее полученной формуле (12).

Точная реализация предложенной в этой работе модели лишь немного усложняет процесс расчета, поскольку речь идет о модели на функционале Томаса – Ферми. Уточнение функционала энергии приведет задачу в конечном итоге к уравнениям Кона – Шэма, поэтому исследование связи между точностью функционала энергии и рассчитываемой поляризуемостью представляет собой отдельную нетривиальную задачу, которая далека от решения [14].

Подобная зависимость функции $\delta\varphi$ приводит к следующим последствиям. Во-первых, и это абсолютно важно, результаты расчетов в данной модели дают хорошее согласие с экспериментом для значений статической поляризуемости любой мультипольности атомов с замкнутыми электронными оболочками. Во-вторых, появление данной функции, как было показано выше, физически вполне обоснованно и связано с тем, что основной вклад в изменение энергии атома во внешнем статическом электрическом поле связано с переходами непрерывном спектре.

Выводы

1. Отмечены основные недостатки рассмотренных моделей и показаны пути их преодоления и улучшения, с точки зрения физической правдоподобности и численной точности получаемых результатов.

2. Приведено решение линеаризированного уравнения для сферически симметричного случая. Полученный результат находится в хорошем согласии с полученными ранее в качественными оценками.

3. Проведенный анализ доказывает хорошую точность новой модели.

Библиография

1. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. 1964. V. 136. Is 3B. P. 864–871.

2. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. 1965. V. 140. P. 1133–1138.

3. Lang N.D. The density functional methods: theory and applications // Sol. State Phys. 1973. V. 28. No 4. P. 225–300.

4. Callaway J., March N.H. The density functional formalism and the electronic structure of metal surfaces // Sol. State Phys. 1984. V. 38. P. 136–218.

5. Теория неоднородного электронного газа / под ред. С. Лундквиста и Н. Марча. М.: Мир, 1987. 400 с.

6. Gordon R.G., Kim Y.S. Theory for the forces between closed-shell atoms and molecules // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. No 6. P. 3122–3133.

7. Clugston M. J. The calculation of intermolecular forces. A critical examination of the Gordon-Kim model //Advances in Physics. 1978. V. 27. No 6. P. 893–899.

8. Ухов В.Ф., Кобелева Р.М., Дедков Г.В., Темроков А.И. Электронно-статистическая теория металлов и ионных кристаллов. М.: Наука, 1982. 104 с.

9. Гамбош П. Статистическая теория атома и ее применения. М.: ИЛ, 1951. 326 с.

10 Киржниц Д.А., Лозовик Ю.Е., Шпатаковская Г.В. Статистическая модель вещества // УФН. 1975. Т. 117. Вып. 9. С. 3–47.

11 Кяров А.Х., Темроков А.И. Дисперсионные силы в рамках вариационного метода // ЖЭТФ. 1994. Т. 106. Вып. 1. С. 69–76.

12 Кяров А.Х., Темроков А.И. Самосогласованный подход в расчете дисперсионных сил // Оптика и спектроскопия. 1997. Т. 82, № 5. С. 732–733.

13. Strand T.G., Bonham R.A. Analytical expressions for the Hartree – Fock potential of neutral atoms and for the corresponding scattering factors for X rays and electrons // J. Chem. Phys. 1964. V. 40, N 6. P. 1686–1691.

14. Кяров А.Х., Савинцев А.П. Статическая поляризуемость атомов // Известия КБГУ. 2011. Т. 1, № 3. С. 54–59.

УДК 539.3

ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Жирикова З.М.*, Алоев В.З.

Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова

***zaira.dumaeva@mail.ru**

Исследованы деформационно-прочностные свойства композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и дисперсных наполнителей. Использованы различные по форме и природе дисперсные частицы каолина, алюминия и гидроксида алюминия. Обнаружено, что наилучший комплекс механических свойств у композитов, перерабатываемых методом плунжерной экструзией порошковой заготовки, достигается при использовании анизотропных по форме частиц наполнителя, обладающих высокой степенью адгезионного взаимодействия с полимерной матрицей. Установлено, что изменением концентрации наполнителя можно получить необходимое сочетание прочностных и деформационных характеристик в полимерных композитах.

Ключевые слова: композит, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, степень вытяжки, наполнитель, плунжерная экструзия, каолин, модуль упругости, напряжение разрушения, адгезия.

DEFORMATION-STRENGTH PROPERTIES OF ORIENTED POLYMER COMPOSITES BASED ON ULTRA-HIGH-MOLECULAR POLYETHYLENE

Zhirikova Z.M., Aloev V.Z.

Kabardino-Balkarian State Agricultural University

The deformation and strength properties of composites based on ultrahigh molecular weight polyethylene and dispersed fillers are investigated. Dispersed particles of kaolin, aluminum and aluminum hydroxide, different in shape and nature, were used. It is found that the best complex of mechanical properties of composites processed by plunger extrusion of powder billet is achieved by using anisotropic filler particles with a high degree of adhesive interaction with the polymer matrix. It is established that by changing the filler concentration, it is possible to obtain the necessary combination of strength and deformation characteristics in polymer composites.

Keywords: composite, ultra-high molecular weight polyethylene, draw ratio, filler, plunger extrusion, kaolin, modulus of elasticity, stress of destruction, adhesion.

Проблема создания высокопрочных полимерных материалов является в настоящее время актуальной. Эффективным способом решения этой проблемы является создание в полимерной матрице ориентированной структуры и усиление его дисперсными наполнителями.

Ранее рядом авторов был предложен новый способ переработки полимеризационно-наполненных композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) – плунжерная экструзия порошковой заготовки [1]. Этот способ основан на совмещении процессов монолитизации и ориентационной вытяжки и позволяет получать прутковые изделия с высокими деформационно-прочностными характеристиками. Выполненные в работах [2–4] исследования показали, что достигаемый уровень механических свойств композитов определяется как условиями процесса деформирования, так и выбором наполнителя.

Цель настоящей работы – изучение роли наполнителя и экструзионной степени вытяжки в формировании механических свойств полимерных композитных.

Объектами исследования служили сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) с молекулярной массой ~$1{,}5\times10^6$ и полимеризационно наполненные композиты: СВМПЭ – каолин, с содержанием наполнителя по массе $\varphi_н$ = 28–45 %; СВМПЭ – алюминий (Al), $\varphi_н$ = 54 %; СВМПЭ – гидроксид (Al $(OH)_3$), $\varphi_н$ = 51 %. Средний размер частиц наполнителя составлял 5–10 мкм. Композиты получали путем полимеризации этилена на поверхности наполнителя [5].

Образцы для испытаний изготавливали методом плунжерной экструзии порошковой заготовки [1] при температуре 403 К (СВМПЭ) и 393 К (композиты на основе СВМПЭ). Экструзионную степень вытяжки λ изменяли за счет использования фильер различного диаметра и рассчитывали по формуле $\lambda = d_з^2 / d_ф^2$, где $d_з$, $d_ф$, соответственно диаметр заготовки и калибрующего пояска фильеры. Для сравнения (λ = 1) испытывали образцы, полученные горячим прессованием (температура прессования 433 К, давление 100 МПа). Механические свойства измеряли при сжатии на образцах цилиндрической формы при скорости нагружения 1 мм/мин.

Влияние концентрации наполнителя нами рассмотрено на примере СВМПЭ и его композита с каолином. Зависимости модуля упругости *E* от экструзионной степени вытяжки λ для этих материалов приведены на рис. 1. У контрольных образцов (λ = 1) величина *E* при наполнении СВМПЭ каолином возрастает, причем с увеличением содержания наполнителя $\varphi_н$ наблюдается повышение *E*. Этот результат находится в хорошем согласии с данными работы [6], в которой приводятся зависимости $E(\varphi_н)$ для образцов композитов, полученных горячим прессованием. С ростом λ для всех рассматриваемых материалов имеет место увеличение *E,* однако характер наблюдаемых изменений неодинаков. В случае СВМПЭ и композитов СВМПЭ с 28 % каолина отмечается интенсивный прирост *E,* причем зависимости $E(\lambda)$ практически совпадают. При более высоком содержании каолина экструзионная вытяжка оказывает меньшее воздействие на величину *E,* а при $\lambda \geq 6$ зависимость $E(\lambda)$ выходит на плато. В результате при больших степенях вытяжки происходит инверсия *E,* модуль упругости высоконаполненного композита становится меньше модуля упругости композита с малым содержанием каолина.

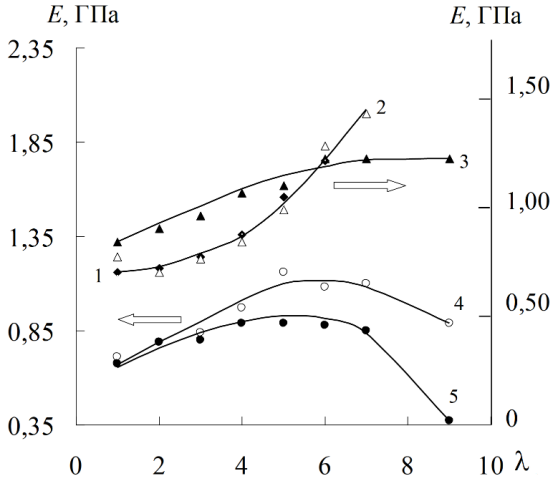


Рис. 1. Зависимости модуля упругости *E* от экструзионной степени вытяжки λ для СВМПЭ (1) и композитов СВМПЭ – 28 масс. % каолина (2), СВМПЭ – 45 масс. % каолина (3), СВМПЭ-Al (4), СВМПЭ-$Al(OH)_3$ (5)

Известно [7], что для наполненных полимеров величина *E* тесно связана со степенью адгезии на межфазной границе полимер-наполнитель. Ухудшение адгезии приводит к снижению *E*. Учитывая этот факт, поведение при больших λ в случае композитов СВМПЭ – 45 % каолина можно связать с уменьшением степени адгезионного взаимодействия на межфазных границах. В пользу этого вывода свидетельствует и вид зависимостей деформации разрушения $\varepsilon_р$ от λ (рис. 2). Действительно, характер поведения $\varepsilon_р$ (λ) сравниваемых материалов типичен для ориентированных полимеров,

увеличение степени вытяжки снижает их деформируемость. При этом спад ε_p у высоконаполненного композита выражен слабее, чем у СВМПЭ или СВМПЭ – 28 % каолина. Последнее предполагает усиление конкурирующего процесса – разрушения межфазных границ, ответственного за повышение деформируемости [8].

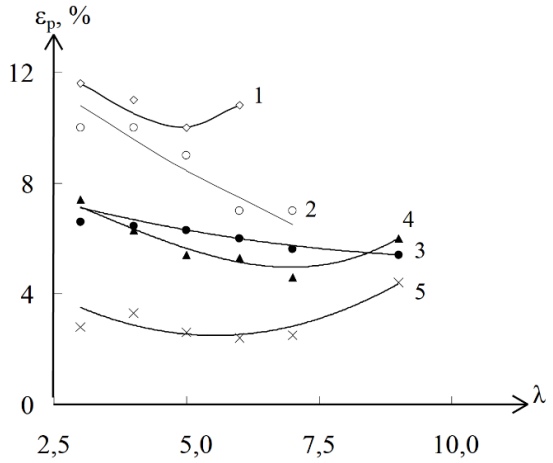


Рис. 2. Зависимости деформации при разрушении ε_p от экструзионной степени вытяжки λ для СВМЭ (1), композитов СВМПЭ – 28 масс. % каолина (2), СВМПЭ – 45 масс. % каолина (3), СВМПЭ-Al (4), СВМПЭ-$Al(OH)_3$ (5)

Из данных рис. 3 следует, что введение в сверхвысокомолекулярный полиэтилен каолина повышает величину напряжения разрушения σ_p композитов. При этом значения σ_p у высоконаполненных композитов при $\lambda \leq 6$ несколько больше, чем у композитов с меньшим содержанием каолина, т.е. введение в СВМПЭ каолина повышает способность материала к упрочнению в ходе экструзии. Отмеченные закономерности отличаются от тех, что характерны для неориентированных композитов, когда с ростом концентрации каолина происходит уменьшение σ_p [6]. В области $\lambda > 6$ различия в σ_p композитов с разным содержанием каолина нивелируются. Это можно объяснить следующими обстоятельствами. В отличие от деформации при разрушении ε_p величина напряжения разрушения σ_p не зависит от доли образующихся дефектов, а определяется размером критического дефекта. Как уже отмечалось выше, последний образуется на границе полимер-наполнитель и зависит от размеров частиц наполнителя [8]. Так как размер этих частиц в сравниваемых композитов одинаков, отсюда – близкие значения σ_p[9].

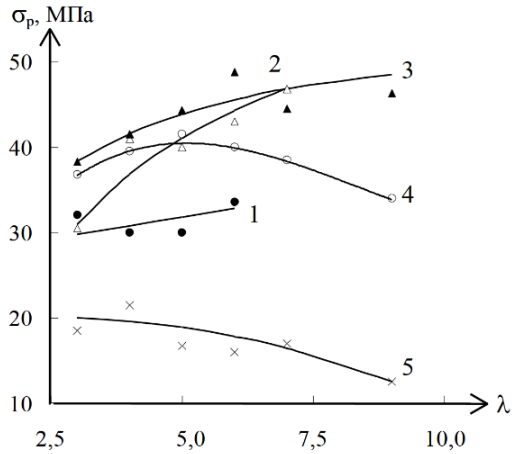


Рис. 3. Зависимости напряжения разрушения σ_p от экструзионной степени вытяжки λ для СВМПЭ (1) и композитов СВМПЭ – 28 масс. % каолина (2), СВМПЭ – 45 масс. % каолина (3), СВМПЭ-Al (4), СВМПЭ-$Al(OH)_3$ (5)

Влияние типа дисперсного наполнителя на механические свойства полимерных композитов

может быть рассмотрено на композитах с близкими значениями $\varphi_н$, но различной формой и природой частиц наполнителя: СВМПЭ – 45 % каолина, СВМПЭ – 51 % Al $(OH)_3$, СВМПЭ – 54 % Al. Из перечисленных наполнителей каолин представляет собой анизодиаметричные частицы в форме пластинок, частицы Al и Al $(OH)_3$ обладают сферической формой [6]. Согласно [6], наличие анизотропных по форме частиц способствует возникновению сильного межфазного взаимодействия, проявляющегося в частично когезионном механизме разрушения композитов СВМПЭ с каолином. В то же время для системы СВМПЭ – $Al(OH)_3$ из-за слабого взаимодействия на границе раздела полимер-наполнитель реализуется полностью адгезионный механизм разрушения [9].

Анализ деформационно-прочностных свойств, сравниваемых композитов (рис. 1–3) показывает, что наибольшей склонностью к упрочнению, вызываемому ориентационной вытяжкой, обладает композиты СВМПЭ-каолин, наименьшей – СВМПЭ – $Al(OH)_3$. При этом у первой из них наблюдается наиболее высокая деформируемость. Еще одно различие – в поведении при больших λ. У композитов, содержащей каолин, в области $\lambda \geq 6$ по мере увеличения λ отмечается снижение интенсивности прироста E и $\sigma_р$, в то время как при наполнении СВМПЭ Al или $Al(OH)_3$ имеет место существенное уменьшение этих характеристик.

Резкое падение E и $\sigma_р$ при больших λ у композитов с наполнителем в виде изодиаметричных частиц, особенно в случае $Al(OH)_3$, вероятно, обуславливается значительным разрушением межфазных границ при экструзии. Происходящее при этом увеличение объема полостей должно приводить к росту $\varepsilon_р$, что и наблюдается экспериментально (см. рис. 2).

Таким образом, полученные в работе закономерности позволяют считать, что наилучший комплекс механических свойств у композитов, перерабатываемых методом плунжерной экструзии порошковой заготовки, достигается при использовании наполнителей, обладающих высокой степенью адгезионного взаимодействия с полимерной матрицей. Установлено, что изменением концентрации наполнителя можно получить необходимое сочетание прочностных и деформационных характеристик в полимерных композитах.

Библиография

1. А.с. № 1839148. А1 СССР. Способ изготовления прутковых изделий из компонора / Белошенко В.А., Слободина В.Г., Гринев В.Г., Прут Э.В. 1991.

2. Белошенко В.А., Гринев В.Г., Кузнецов Э.И., Новокшонова Л.А., Слободина В.Г., Кудинова О.И., Рудаков В.М., Тарасова Г.М. Твердофазная экструзия композиций на основе полиэтилена // Физика и техника высоких давлений. 1994. Т. 4, № 1. С. 91–95.

3. Белошенко В.А., Слободина В.Г., Гринев В.Г., Прут Э.В. Твердофазная экструзия полимеризационно наполненного полиэтилена // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36, № 6. С. 1021–1024.

4. Алоев В.З., Жирикова З.М., Тарчокова М.А. Эффективность использования наполнителей разных типов в полимерных композитах // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2020. Т. 63, № 4. С. 81–85.

5. Дьячковский Ф.С., Новокшонова Л.А. Синтез и свойства полимеризационно-наполненных полиолефинов // Успехи химии. 1984. Т. 53, № 2. С. 200–222.

6. Дубникова И.Л., Петросян А.И., Тополкараев В.А., Товмасян Ю.М., Мешкова И.Н., Дьячковский Ф.С. Исследование влияния характеристик исходных компонентов и структурной однородности композиций на пластические свойства полимеризационно наполненных ПЭВП // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30, № 11. С. 2345–2352.

7. Козлов Г.В., Белошенко В.А., Слободина В.Г. Механизм разрушения экструдированных компоноров // Пластические массы. 1996. № 3. С. 14–16.

8. Козлов Г.В., Новиков В.У., Заиков Г.Е. Формирование критического структурного дефекта в полигидроксиэфире в присутствии графита // Пластические массы. 1998. № 5. С. 21–25.

9. Алоев В.З., Козлов Г.В. Физика ориентационных явлений в полимерных материалах. Нальчик: Полиграфсервис и Т, 2002. 288 с.

УДК 539

УДАРНАЯ АДИАБАТА СИЛЬНО-СЖАТОГО ПОЛИИМИДА РАЗЛИЧНОЙ ПОРИСТОСТИ

Куготова А.М.*, Кунижев Б.И.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

***kam-02@mail.ru**

Исследовано поведение полиимида с различной пористостью при сильном ударно-волновом импульсном сжатии. Приведены ударные адиабаты и диаграммы состояния полиимида с различной степенью пористости от массовой скорости; ударные адиабаты этих же образцов полиимида в координатах D-u.

Ключевые слова: ударная адиабата, полиимид, ударная волна.

SHOCK ADIABATE OF HIGHLY COMPRESSED POLYIMIDE OF DIFFERENT POROSITY

Kugotova A.M., Kunizhev B.I.

Kabardino-Balkarian State University

The behavior of polyimide with different porosity under strong shock-wave pulsed compression is investigated. Shock adiabats and diagrams of the state of polyimide with varying degrees of porosity from the mass velocity are given; shock adiabats of the same polyimide samples in D-u coordinates.

Keywords: shock adiabate, polyimide, shock wave.

Изучение термодинамических параметров твердых тел, при динамическом сжатии сплошных образцов определяют свойства вещества вблизи ударной адиабаты. Динамические эксперименты с материалами с различной степенью пористости расширяют область диаграмм состояния, достижимую для исследований [1–5].

Расчеты ударных адиабат и диаграмм состояния полимеров в экстремальных условиях необходимы для решения задач физики и техники высоких плотностей энергии (защита космических аппаратов от метеоритных ударов, управляемый термоядерный синтез и т.д.). В настоящее время количество работ, посвященных исследованию процессов разрушения полимерных (сплошных и пористых образцов) композитов крайне мало, хотя они обладают уникальными физическими свойствами, и представляет собой новые перспективные материалы, которые находят широкое применение в различных конструкциях, несущих высокие силовые и тепловые нагрузки [1–5, 9]. Вышеизложенное стимулировало проведение экспериментальных и теоретических исследований процессов разрушения полимерных композитов при высокоскоростном ударе и построение на основе совокупности имеющихся и выполненных расчетов диаграмм состояний и ударных адиабат сплошных и пористых образцов полиимида. В качестве объекта исследования использован полиимид, который широко применяется наряду с композитными материалами на основе полиимидных волокон, при производстве аэрокосмической техники. Полиимид является представителем сложных высокомолекулярных полимеров, его химическая формула достаточна сложна и вызывает большие трудности при расчете термодинамических свойств методами квантовой статистики. По этой причине для построения диаграмм состояний и ударных адиабат полиимида в экстремальных условиях использованы уравнения состояния полиимида, полученные в работах [1, 5–9] в рамках полуэмпирической модели, в которых общий вид функциональных

зависимостей термодинамического потенциала устанавливается с привлечением современных теоретических представлений.

Для описания поведения сплошных и пористых образцов из полиимида используется термодинамически равновесная модель, в котором учитывается наличие газа в порах, являющегося одним из компонентов среды. Для конденсированных фаз используется уравнение состояния типа Ми-Грюнайзена с учетом зависимости коэффициента Грюнайзена от температуры. Используемая модель позволяет в предположении одинакового давления для всех фаз рассчитать поведение композита из полиимида с различной пористостью при ударно-волновом нагружении для давлений не выше 5 ГПа. Проведено сравнение результатов расчетов с известными экспериментальными результатами разных авторов.

Несмотря на большое число подходов к выбору уравнения состояния (УС) твердого тела при динамических нагрузках [3–8], проблема расчета УС в ее точной математической постановке практически неразрешима, так как исходные уравнения (из статистической термодинамики) чрезвычайно сложны.

Для описания поведения конденсированных фаз используются УС типа Ми–Грюнайзена. Выписываются уравнения, определяющие состояние конденсированного компонента:

$$P(\rho,T)=P_x(\rho)+P_T(\rho,T) \text{ и } E(\rho,T)=E_x(\rho)+E_T(T),\ P_T(\rho,T)=\Gamma\rho E_T(T),$$

в предположении

$$E_T(T)=c_v(T-T_0).$$

Здесь P_x, E_x, P_T, E_T – соответственно потенциальные и тепловые составляющие давления и удельной энергии; c_v – удельная теплоемкость; T_0 – начальная температура; Γ – коэффициент Грюнайзена. С учетом интересующей нас области применения данной модели по давлению не более 5 ГПа начальную энергию вещества E_0 при нормальных условиях считаем равной нулю. Холодная составляющая давления P_x описывается уравнением типа уравнения Тэта. Тогда термические и калорические формы УС для конденсированного компонента с текущей и начальной плотностями ρ, ρ_0 имеют вид:

$$P(\rho,T)=A\left(\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^n-1\right)+\Gamma c_V(T-T_0)\rho, \tag{1}$$

$$E(\rho,T)=\frac{A}{\rho_0}\left(\frac{1}{n-1}\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{n-1}+\frac{\rho_0}{\rho}-\frac{n}{n-1}\right)+c_V(T-T_0)\cdot$$

Применение этих уравнений обусловлено их простотой [11], поскольку для каждого вещества помимо функции Грюнайзена, или величины предельного сжатия $h=1+2/\Gamma$, оно содержит две подгоночные константы A и n, которые при наличии данных можно связать с помощью скорости звука в нормальных условиях c_0: $A=\rho_0 c_0^2/n$.

Для газа берется УС идеального газа

$$P=(\gamma-1)\rho_g c_g(T-T_0),$$

где ρ_g – плотность газа, а постоянные $\gamma=1{,}41$ – показатель адиабаты и $c_g=718\,Дж/кг\cdot К$ – теплоемкость газа соответствуют воздуху, аналогично [2].

Затем выписываются условия динамической совместности на фронте волны: условия сохранения потока массы для каждого компонента композита и сохранения потоков импульса и энергии для вещества в целом [10]. Полученных уравнений в совокупности с УС каждого компонента достаточно для нахождения зависимостей типа $P(U)$ или $D(U)$ (*P, U, D* – давление, массовая и волновая скорости соответственно), которые можно трактовать как ударную адиабату (УА) пористого полиимида.

Учитывая, что по первоначально покоящейся среде распространяется ударная волна со скоростью D, запишем уравнения динамической совместности на фронте ударной волны для композита с двумя конденсированными компонентами:

$$\rho_{10}\mu_{10}D = \rho_{11}\mu_{11}(D-U), \tag{2}$$

$$\rho_{20}\mu_{20}D = \rho_{21}\mu_{21}(D-U), \tag{3}$$

$$\rho_{g0}(1-\mu_{10}-\mu_{20})D = \rho_{g1}(1-\mu_{11}-\mu_{21})(D-U), \tag{4}$$

$$\begin{gathered} P_0 + \rho_{10}\mu_{10}D^2 + \rho_{20}\mu_{20}D^2 + \rho_{g0}(1-\mu_{10}-\mu_{20})D^2 = P + \rho_{11}\mu_{11}(D-U)^2 + \\ + \rho_{21}\mu_{21}(D-U)^2 + \rho_{g1}(1-\mu_{11}-\mu_{21})(D-U)^2 \end{gathered}, \tag{5}$$

$$\begin{gathered} P_0 D + \frac{1}{2}\rho_{10}\mu_{10}D^3 + \frac{1}{2}\rho_{20}\mu_{20}D^3 + \frac{1}{2}\rho_{g0}(1-\mu_{10}-\mu_{20})D^3 = P(D-U) + \\ + \frac{1}{2}\rho_{11}\mu_{11}(D-U)^3 + \frac{1}{2}\rho_{21}\mu_{21}(D-U)^3 + \\ + \frac{1}{2}\rho_{g1}(1-\mu_{11}-\mu_{21})(D-U)^3 + \rho_{11}\varepsilon_1(D-U)\mu_{11} + \\ + \varepsilon_2\rho_{21}\mu_{21}(D-U) + \rho_{g1}(1-\mu_{11}-\mu_{21})(D-U)\varepsilon_g. \end{gathered} \tag{6}$$

Здесь ε_i – удельная внутренняя энергия для каждой из конденсированных фаз; ε_g – удельная внутренняя энергия газа; $\rho_{i0}, \rho_{i1}, \mu_{i0}, \mu_{i1}$ – плотность и объемная доля i-й фазы вещества перед фронтом ударной волны и за ним (i=1, 2, g), $\rho_{g0} = 1{,}293\,кг/м^3$; c_{vi} – удельная теплоемкость для каждой из конденсированных фаз (полагается постоянной); A_i, n_i, Γ_i – коэффициенты в уравнениях состояния каждого из конденсированных компонентов (i = 1, 2); начальная внутренняя энергия компонентов равна нулю.

Выражения (2)–(4) – условия сохранения потока массы для каждой из конденсированных фаз и газа в предположении отсутствия обмена массой между компонентами, (5) – уравнение сохранения потока импульса композита, (6) – уравнение сохранения потока энергии композита. Из (2)-(6) для композита с двумя конденсированными компонентами можно получить следующее выражение (предполагается, что $P_0 = 0$):

$$P = \frac{Z_1 + Z_2\dfrac{\mu_{20}\sigma_1}{\mu_{10}\sigma_2}}{h_1 + \dfrac{\mu_{20}\sigma_1}{\mu_{10}\sigma_2}h_2 + \dfrac{(1-\mu_{10}-\mu_{20})\sigma_1}{\mu_{10}\sigma_g}h_g - \dfrac{\sigma_1}{\mu_{10}}}, \tag{7}$$

$$Z_i = A_i\left[\left(h_1 - \frac{n_i+1}{n_i-1}\right)\sigma_i^{n_i} + \frac{2n_i\sigma_i}{n_i-1} - h_i - 1\right],$$

$$h_i = \frac{2}{\Gamma_i} + 1, i = 1, h_g = \frac{2}{\gamma-1} + 1,$$

$\sigma_i = \rho_i/\rho_{i0}$ – степени сжатия соответствующего компонента, $i = 1,2,g$. Добавляя к (7) два соотношения, которые следуют из уравнений состояния трех компонентов композита и выражают равенство температур всех компонентов, имеем в итоге три уравнения для четырех неизвестных $P, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_g$, позволяющие построить УА смеси. Для получения уравнений динамической совместности пористого полиимида достаточно положить, что $\mu_{20} = \mu_{21} = 0$, тогда пористое вещество будет описываться как смесь с одним конденсированным компонентом. Для расчета поведения сплошного материала полагаем $\mu_{10} = 1$, тогда (7) преобразуется к следующему виду:

$$P = \frac{A_1}{h_1 - \sigma_1}\left[\left(h_1 - \frac{n_1+1}{n_1-1}\right)\sigma_1^{n_1} + \frac{2n_1\sigma_1}{n_1-1} - h_1 - 1\right]. \qquad (8)$$

В итоге получаем уравнение ударной адиабаты [7], которое использовалось в предположении $\Gamma = const$ и успешно описывало экспериментальные данные при сравнительно невысоких давлениях и температурах.

Плотность сплошных образцов исследуемого полиимида ρ = 1,41·10^3 кг/м^3, пористых с коэффициентами пористости $П_1$ = 0,52 и $П_2$ = 0,76. Зависимости степени пористости образцов полиимида от схемы расположения сферических пор учитывались уравнением

$$\Pi = 1 - \frac{\pi}{6(1-\cos\alpha)\sqrt{1+2\cos\alpha}}, \qquad (9)$$

где α – имеет различные значения при теснейшем и наиболее свободном расположении сфер одинакового диаметра [10].

Пористые полимерные композиты характеризуются существенным ростом температуры при импульсном воздействии. При описании поведения пористого полиимида нами использована модель, в которой функция Грюнайзена зависит в явном виде только от температуры $\Gamma(T)$, что оказалось удобным при описании свойств как сплошных, так и пористых материалов при ударном сжатии для давлений порядка 5 ГПа (рис. 1, 2). В итоге проведенного анализа экспериментальных данных как монолитных, так и пористых композитов предложена эмпирическая зависимость функции Грюнайзена от температуры в следующем виде:

$$\Gamma(T) = \frac{1}{\dfrac{1}{\Gamma(T_0) - \Gamma_\infty} + C(T - T_0)} + \Gamma_\infty. \qquad (10)$$

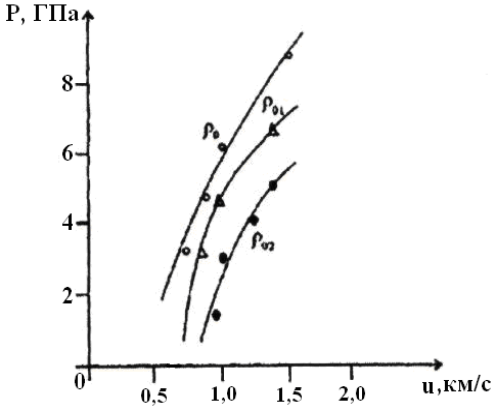


Рис. 1. Зависимости динамического давления *P* от массовой скорости u полиимида с различной пористостью: 1 – сплошной; 2 – П=0,52; 3 – П=0,76.
Сплошные линии – результаты расчета по уравнению (8), точки – экспериментальные данные

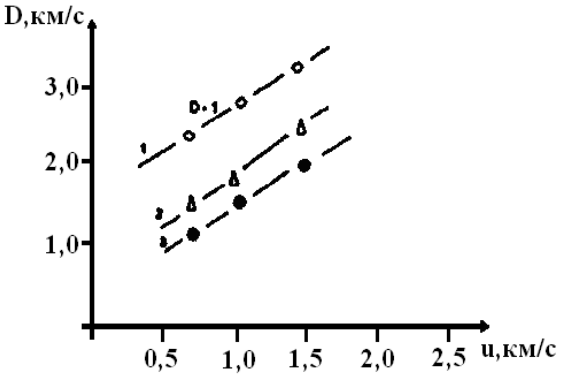


Рис. 2. Ударные адиабаты полиимида с различной пористостью:
1 – сплошной; 2 – П=0,52; 3 – П=0,76

Параметры выбираются из условия соответствия расчетных ударных адиабат известным экспериментальным результатам для каждого материала.

На рис. 1 представлены зависимости динамического давления *P* полиимида с различной степенью пористости от массовой скорости *u*, а на рис. 2 представлены ударные адиабаты этих же образцов полиимида в координатах *D-u* (скорость ударной волны – массовая скорость вещества за фронтом ударной волны).

Анализ данных, представленных на рис. 1 и 2 и содержащихся в [8] и компедиуме [9], позволяют сделать вывод о том, что в композите из полиимида в таких экстремальных условиях происходят интенсивные физико-химические превращения вещества во фронте ударной волны. На ударной адиабате сплошного вещества превращение начинается в области давлений 4,5 ГПа и происходит с существенным изменением плотности и сжимаемости среды. На ударных адиабатах пористых образцов полиимида за счет действия возникающих высоких температур эффект физико-химического превращения постепенно сглаживается. Исследуемые процессы в полиимиде в условиях действия экстремальных давлений и температур, на наш взгляд [11], можно связать с химической деструкцией полимера, вызванной распадом С–Н и С–О связей, что приводит к образованию малосжимаемой алмазоподобной фазы высокого давления углерода и соответствующего количества молекулярного водорода, а также других низкомолекулярных компонентов [8].

Библиография

1. Бушман А.В., Фортов В.Е. Модели уравнений состояний веществ // УФН. 1983. Т. 140, № 2. С. 741–760.

2. Кунижев Б.И., Фортов В.Е., Костин В.В., Красюк И.К., Темроков А.И. Исследование ударно-волновых и деструкционных процессов при высокоскоростном ударе и лазерном воздействии на мишень из органического стекла // ТВТ. 1997. Т. 3, № 6. С. 962–967.

3. Пилюгин Н.Н., Ермолаев И.К., Виноградов Ю.А. Влияние плотности ударника на глубину проникания в мишень и критическую энергию ее разрушения // Третьи Окуневские чтения: тат. док. межд. конф. СПб.: БГТУ, 2002. Т. 2. С. 89–90.

4. Пилюгин Н.Н. Моделирование формы кратера и мишени из оргстекла при высокоскоростном ударе // ТВТ. 2004. Т. 42, № 3. С. 477–483.

5. Хищенко К.В., Ломоносов И.В., Фортов В.Е. Термодинамические свойства пластиков в широком диапазоне плотностей и температур // Доклады РАН. 1996. Т. 349, № 3. С. 322–325.

6. Цечоева А.Х., Куготова А.М., Кунижев Б.И. и др. Функция Грюнайзена некоторых полимеров и композиций // Глобальный научный потенциал. 2013. Т. 23, № 2. С. 27–31.

7. Кунижев Б.И., Костин В.В., Темроков А.И., Сучков А.С. Динамическое разрушение полиметилметакрилата (ПММА) при ударе // ЖТФ. 1995. Т. 65, № 7. С. 176–179.

8. Ree F.H. Systematics of high-pressure and high-temperature behavior of hydrocarbons // J. Chem. Phys. 1979. V. 70, N 2. P. 974.

9. March S.P. Lasl Shok Hugoniot Data // Univ. California Press. Berkeley, 1980. P. 658.

10. Белов С.В., Витязь П.А., Шелег В.К. и др. Пористые проницаемые материалы. М.: Металлургия, 1987. 238 с.

11. Куготова А.М. Высокоскоростное нагружение и разрушение полиметилметакрилата: дисс. … канд. физ.-мат. наук. Нальчик, 2009, 133 с.

УДК 519.6

РАЗНОСТНЫЕ СХЕМЫ ДЛЯ ПСЕВДОПАРАБОЛИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКА С ИСКУССТВЕННОЙ ВЯЗКОСТЬЮ

[1]Лафишев М.Х., [2]Лафишева М.М., [2]Бечелова А.Р.*, [2]Тхабисимова М.М., [2]Есанкулова М.М.

[1]Институт прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН
[2] Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова

***bechelova1956@mail.ru**

Рассмотрены экономичные факторизованные схемы для псевдопараболических уравнений третьего порядка с искусственной вязкостью. На основе общей теории устойчивости разностных схем доказана устойчивость по начальным данным и правой части. Проведен численный эксперимент.

Ключевые слова: псевдопараболические уравнения, уравнение с искусственной вязкостью, устойчивость и сходимость схемы, экономичные факторизованные схемы.

DIFFERENCE SCHEMES FOR PSEUDO-PARABOLIC EQUATIONS OF THE THIRD ORDER WITH ARTIFICIAL VISCOSITY

[1]Lafishev M.H., [2]Lafisheva M.M., [2]Bechelova A.R., [2]Thabisimova M.M., [2]Esankulova M.M.

[1]Institute of applied mathematics and automation KBSC RAS
[2]Kabardino-Balkaria State University

Economical factorized schemes for third-order pseudoparabolic equations with artificial viscosity are considered. On the basis of the general theory of stability of difference schemes, the stability of the initial data and the right part is proved. A numerical experiment was carried out.

Keywords: pseudo-parabolic equation, artificial viscosity equation was used, stability and convergence of the scheme, economical factorized schemes.

1. Постановка задачи

Краевые задачи для псевдопараболических уравнений третьего порядка возникают при изучении движения почвенной влаги [1–2], фильтрации жидкости в пористых средах [3–4], движения подземных вод со свободной поверхностью в многослойных средах. Краевые задачи для различных уравнений третьего порядка изучались в работах [5–8]. Краевые задачи с общим нелокальным условием Самарского А.А. для псевдопараболических экономичных факторизованных схем для уравнений высокого порядка изучены в работе [9].

При построении разностных схем мы использовали уравнение с искусственной вязкостью [10]. Заметим, что подобные уравнения можно использовать для регуляризации некорректно поставленных краевых задач для параболических уравнений

В цилиндре $Q_T = G\times[0<t<T]$, основанием которого служит p-мерный параллелепипед $G=\{x=(x_1,x_2,\ldots,x_p):0<x_\alpha<l_\alpha,\alpha=1,2,\ldots p\}$ с границей Г рассмотрим задачу

$$\frac{\partial u}{\partial t} = Lu + \mu\frac{\partial}{\partial t}Lu + f(x,t), \qquad (x,t)\in Q_t, \tag{1.1}$$

$$u\big|_{\Gamma} = 0, \quad t \ge 0, \quad \overline{G} = G + \Gamma, \tag{1.2}$$

$$u(x,0) = u_0(x), \tag{1.3}$$

где

$$Lu = \sum_{\alpha=1}^{p} L_\alpha u, \quad L_\alpha u = \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(k_\alpha(x,t)\frac{\partial u}{\partial x_\alpha}\right), \; 0 < c_0 \le k_\alpha \le c_1, \quad \mu = const > 0.$$

Как отмечено в работе [2], второе слагаемое в правой части уравнения (1.1) мало при впитывании и велико при испарении.

Задача (1.1–1.3), вообще говоря, не устойчивая. Для того чтобы сделать эту схему устойчивой, введем в левую часть так называемую искусственную вязкость.

Уравнение (1.1) перепишем в виде уравнения с искусственной вязкостью [10] и получим следующую задачу:

$$\varepsilon L u_{tt} + u_t = Lu + \mu L u_t + f(x,t), \qquad (x,t) \in Q_t, \tag{1.4}$$

$$u\big|_{\Gamma} = 0, \quad t \ge 0, \quad \overline{G} = G + \Gamma, \tag{1.5}$$

$$u(x,0) = u_0(x), \quad u_t(x,0) = u_1(x), \tag{1.6}$$

где $\varepsilon > 0$ – малая величина.

Уравнение (1.4) содержит производную второго порядка по *t*, следовательно нужно дополнительно задать $u_t(x,0)$. Производную $u_t(x,0)$ нужно выбирать исходя из физического смысла задачи.

Пространственную сетку выбераем равномерной по каждому направлению Ox_α с шагом $h_\alpha = \ell_\alpha / N_\alpha, \alpha = \overline{1,p}$.

$$\overline{\omega}_\alpha = \{x_\alpha^{(i_\alpha)} = i_\alpha h_\alpha : i_\alpha = 0,1,...,N_\alpha\}, \overline{\omega}_h = \prod_{\alpha=1}^{p} \overline{\omega}_\alpha, .$$

На отрезке $[0,T]$ также введем равномерную сетку $\overline{\omega}_\tau = \{t_j = j\tau;\, j = 0,1,...,j_0\}$ с шагом $\tau = T/j_0$.

Задаче (1.4–1.6) поставим в соответствие разностную схему

$$\varepsilon \Lambda y_{\bar{t}\bar{t}} + y_{\overset{0}{t}} = \Lambda(\sigma_1 \hat{y} + (1 - \sigma_1 - \sigma_2) y + \sigma_2 \breve{y}) + \mu \Lambda y_{\overset{0}{t}} + \varphi, \tag{1.7}$$

$$y\big|_{\gamma,h} = 0, \tag{1.8}$$

$$y(x,0) = u_0(x), \quad y_t(x,0) = u_1(x), \tag{1.9}$$

где

$$\Lambda y = \sum_{\alpha=1}^{p} \Lambda_\alpha y, \quad \Lambda_\alpha y = \left(a_\alpha y_{\bar{x}_\alpha} \right)_{x_\alpha} = \frac{1}{h_\alpha}\left(a_{\alpha, i_\alpha+1} \frac{y_{i_\alpha+1} - y_{i_\alpha}}{h_\alpha} - a_{\alpha, i_\alpha} \frac{y_{i_\alpha} - y_{i_\alpha-1}}{h_\alpha} \right),$$

$$y_t = \frac{y^{j+1} - y^j}{\tau}, \quad y_{\overset{0}{t}} = \frac{y^{j+1} - y^{j-1}}{2\tau}, a_\alpha = k_\alpha(x_1, \ldots, x_{\alpha-1}, x_\alpha - h_\alpha/2, x_{\alpha+1}, x_p, \bar{t}), \quad \bar{t} = t_{j+1/2}.$$

$$k_\alpha(x,t) \in C^{3,1}(\overline{Q}_T), \quad f(x,t) \in C^{2,1}(\overline{Q}_T), \quad \alpha = \overline{1,p}, .$$

2. Факторизованная разностная схема. Устойчивость разностной схемы

Уравнение (1.7) приведем к каноническому виду, предполагая p=2:

$$B y_{\overset{0}{t}} + \tau^2 R y_{\bar{t}\bar{t}} + Ay = \varphi, \quad A = -\Lambda, \tag{2.1}$$

$$y(0) = u_0, \quad y(\tau) = y_1, .$$

Перепишем уравнение (1.7)

$$\varepsilon\Lambda y_{\bar{t}t} + y_{\overset{0}{t}}(E-\mu\Lambda) - \Lambda(\sigma_1\hat{y} + (1-\sigma_1-\sigma_2)y + \sigma_2\breve{y}) = \varphi\,. \tag{2.2}$$

Воспользовавшись тождествами:

$$\hat{y} = y + \tau y_{\overset{0}{t}} + \frac{\tau^2}{2} y_{\bar{t}t}, \breve{y} = y - \tau y_{\overset{0}{t}} + \frac{\tau^2}{2} y_{\bar{t}t},$$

$$\sigma_1\hat{y} + (1-\sigma_1-\sigma_2)y + \sigma_2\breve{y} = y + (\sigma_1-\sigma_2)\tau y_{\overset{0}{t}} + \frac{\sigma_1+\sigma_2}{2}\tau^2 y_{\bar{t}t}\,,$$

преобразуем (2.2) к виду

$$y_{\overset{0}{t}}(E + \mu A + A(\sigma_1-\sigma_2)\tau) + \tau^2 A\left(\frac{\sigma_1+\sigma_2}{2} - \frac{\varepsilon}{\tau^2}\right) y_{\bar{t}t} + Ay = \varphi, \tag{2.3}$$

где $A = -\Lambda$.

Итак,

$$B = E + \mu A + A(\sigma_1-\sigma_2)\tau\,, \qquad R = A\left(\frac{\sigma_1+\sigma_2}{2} - \frac{\varepsilon}{\tau^2}\right).$$

Разрешим (2.3) относительно y^{j+1}:

$$(B + 2\tau R)y^{j+1} = F^j\,,$$

где $F^j = 2\tau\varphi + (B - 2\tau R)y^{j-1} + 2\tau(2R - A)y$.

Отсюда видно, что для экономичности трехслойной схемы (2.1) нужно, чтобы оператор $B + 2\tau R$ на верхнем слое был факторизован. Найдем оператор

$$B + 2\tau R = E + 2\sigma_1 A\tau + \left(\mu - \frac{2\varepsilon}{\tau}\right)A. \tag{2.4}$$

Положим в (2.4) $\varepsilon = \dfrac{\mu\tau}{2}$, тогда получим:

$$B + 2\tau R = E + 2\sigma_1\tau A.$$

Пусть $A = A_1 + A_2$. Заменим $B + 2\tau R$ факторизованным оператором

$$\tilde{B} + 2\tau\tilde{R} = (E + 2\sigma_1\tau A_1)\cdot(E + 2\sigma_1\tau A_2) = E + 2\sigma_1\tau A_1 + 4\sigma_1^2\tau^2 A_1 A_2\,.$$

Очевидно, последним слагаемым можно пренебречь, так как оно имеет порядок $O(\tau^2)$.

Итак, напишем факторизованную схему (2.1)

$$B_1 B_2 y = F, \quad y\big|_{\gamma,h} = 0, \quad y^0 = u_0\,, \tag{2.5}$$

где $B_1 = E + 2\sigma_1\tau A_1, \qquad B_2 = E + 2\sigma_1\tau A_2.$

Для определения y^{j+1} при заданных y^j и y^{j-1} можно воспользоваться следующим алгоритмом

$$B_1 y^{(1)} = F^j, \quad F^j = 2\tau\varphi + (B - 2\tau R)y^{j-1} + 2\tau(2R - A)y, \tag{2.6}$$

$$B_2 y^{j+1} = y^{(1)}. \tag{2.7}$$

Так как оператор $B_1 B_2$ определен $\bar{\omega}_h$, включая границу $x_\alpha = 0, N_\alpha$, то уравнение $B_2 y^{j+1} = y^{(1)}$ должно удовлетворятся не только при $0 < x_\alpha < N_\alpha, \alpha = 1,2$, но и на границе. Поскольку $y^{j+1}\big|_{\gamma_h} = 0$, то отсюда следует, что

$$y^{(1)} = (E + 2\sigma_1\tau A_2)y^{j+1} = 0, \text{ при } x_\alpha = 0, N_\alpha, \quad \alpha = 1,2\,. \tag{2.8}$$

Условие (2.8) является граничным условием задачи (2.6). Граничными условиями для уравнения (2.7) являются условия (1.8).

Справедлива следующая теорема [13].

Теорема 1. Пусть $A = A^* > 0$, $R = R^* > 0$ – постоянные операторы. Тогда условия

$$B = B(t) \geq 0 \text{, для всех } t \in \omega_\tau, \tag{2.9}$$

$$R > \frac{1}{4} A \tag{2.10}$$

достаточны для устойчивости схемы (2.1) по начальным данным. При выполнении условий (2.9), (2.10) имеет место оценка:

$$\|Y(t+\tau)\| \leq \|Y(\tau)\|,$$

где

$$\|Y(t+\tau)\|^2 \leq \frac{1}{4}\big(A(y(t+\tau)+y(t)), y(t+\tau)+y(t)\big) + \tau^2\left(\left(R - \frac{1}{4}A\right)y_t, y_t\right).$$

Теорема 2. Пусть $A = A^* > 0$, $R = R^* > 0$ – постоянные операторы. Тогда при условиях $B \geq \varepsilon E,\ R > \frac{1}{4}A,\ \varepsilon = const > 0$, для решения задачи (2.1) верна априорная оценка:

$$\|Y(t+\tau)\| \leq \|Y(\tau)\| + \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}}\left(\sum_{t'=\tau}^{t} \tau \|\varphi(t')\|^2\right)^{1/2}.$$

Условие (2.9) выполняется при $\sigma_1 \geq \sigma_2$. Проверим выполнение условия (2.10).

$$A\left(\frac{\sigma_1+\sigma_2}{2} - \frac{\varepsilon}{\tau^2}\right) \geq \frac{1}{4}A,\ \ \sigma_1+\sigma_2 \geq \frac{1}{2} + \frac{2\varepsilon}{\tau^2},$$

так как $\varepsilon = \frac{\mu\tau}{2}$, условие примет вид $\sigma_1+\sigma_2 > 0.5 + \mu/\tau$.

Таким образом, разностная схема (1.7–1.9) устойчива при

$$\sigma_1 \geq \sigma_2 \text{ и } \sigma_1+\sigma_2 > 0.5 + \mu/\tau. \tag{2.11}$$

Условие (2.11) является достаточно жестким (μ – достаточно мало), но это не противоречит физическому смыслу величины μ, если происходит впитывание влаги.

3. Алгоритм численного решения задачи

Приведем разностную схему (2.5) к расчетному виду. Для выполнения условий устойчивости разностной схемы положим $\sigma_1 = \sigma_2 = 1/2,\quad \mu < \tau/2,\quad k \equiv 1$.

Приведем к расчетному виду уравнение (2.6):

$$\frac{\tau}{h_1^2} y^{(1)}_{i_1-1,i_2} \left(1 + \frac{2\tau}{h_1^2}\right) y^{(1)}_{i_1,i_2} + \frac{\tau}{h_1^2} y^{(1)}_{i_1+1,i_2} = -F^j, \tag{3.1}$$

где

$$F^j = 2\tau\varphi + (B - 2\tau R)y^{j-1} + 2\tau(2R - A)y =$$
$$= 2\tau\varphi + y^{j-1} - \left(\mu - \tau + \frac{2\varepsilon}{\tau}\right)\left(\frac{y^{j-1}_{i_1-1,i_2} - 2y^{j-1}_{i_1,i_2} + y^{j-1}_{i_1+1,i_2}}{h_1^2} + \frac{y^{j-1}_{i_1,i_2-1} - 2y^{j-1}_{i_1,i_2} + y^{j-1}_{i_1,i_2+1}}{h_2^2}\right) +$$
$$+ \frac{4\varepsilon}{\tau}\left(\frac{y^{j}_{i_1-1,i_2} - 2y^{j}_{i_1,i_2} + y^{j}_{i_1+1,i_2}}{h_1^2} + \frac{y^{j}_{i_1,i_2-1} - 2y^{j}_{i_1,i_2} + y^{j}_{i_1,i_2+1}}{h_2^2}\right).$$

Добавим условия

$$y^{(1)}\Big|_{\gamma_h} = 0,\ \ y^{(1)}(x,0) = 0,\ \ y^{(1)}(x,\tau) = 0. \tag{3.2}$$

Задача (3.1–3.2) решается методом прогонки по направлению x_1.

Аналогично приведем к расчетному виду задачу (2.7):

$$\frac{\tau}{h_2^2} y_{i_1,i_2-1}^{j+1} \left(1+\frac{2\tau}{h_2^2}\right) y_{i_1,i_2}^{j+1} + \frac{\tau}{h_1^2} y_{i_1,i_2+1}^{j+1} = -y^{(1)}. \tag{3.3}$$

Добавим условия

$$y^{j+1}\Big|_{\gamma_h} = 0, \;\; y^{j+1}(x,0) = 0, \;\; y^{j+1}(x,\tau) = 0. \tag{3.4}$$

Задача (3.3–3.4) решается методом прогонки по направлению x_2 на слое $j+1$.

Для проверки правильности работы алгоритма сравним точное решение задачи (1.1–1.3) с разностным решением задачи (2.5). Возьмем функцию $u = t^4 \cdot sinx_1 \cdot sinx_2$, являющуюся точным решением задачи (1.1–1.3) в прямоугольнике: $0 < x_1 < \pi, \quad 0 < x_2 < \pi$. То есть, функция удовлетворяет уравнению с правой частью $f(x_1,x_2,t) = 2t^3 \sin x_1 \sin x_2 \left(2+t+4\mu\right)$, однородным условиям: $u(0,x_2,t) = u(\pi,x_2,t) = 0$; $u(x_1,0,t) = u(x_1,\pi,t) = 0$; $u(x_1,x_2,t) = 0$.

Результаты расчетов для количества разбиений равных 40 по пространственным и временной переменным приводится на рис. 1. График получен для последнего временного слоя.

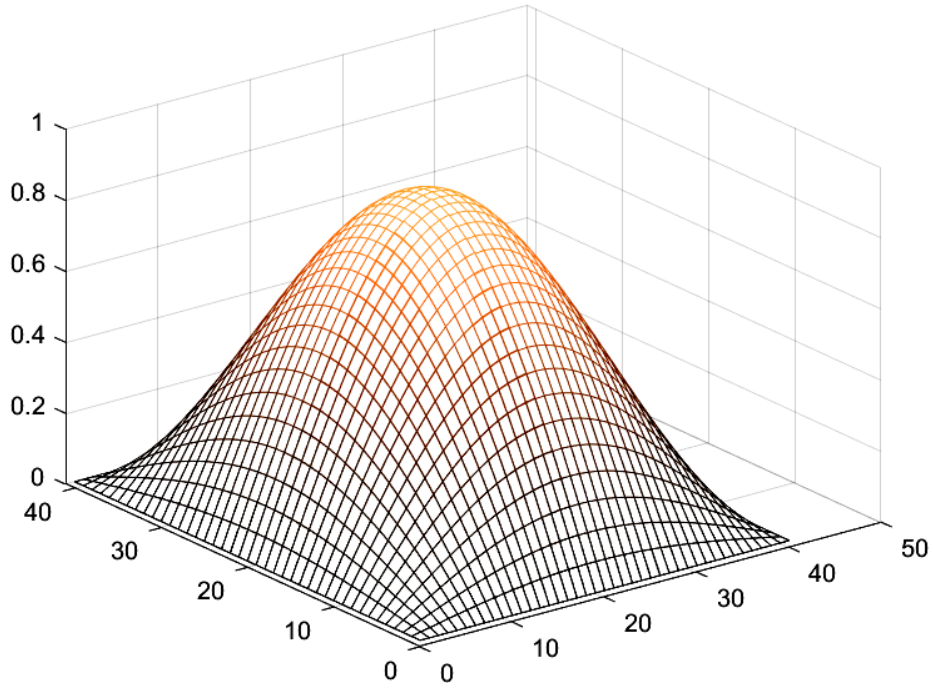


Рис. 1. Результаты расчетов для количества разбиений равных 40

Так как при такой форме поверхности визуально не просматривается разница между точным и приближенным решением приведем график «среза» нашей поверхности для количества разбиений равных 10 по пространственным и временной переменным. «Срез» приводится на рис. 2 при $i_1 = \overline{0,5}; i_2 = \overline{0,5}$. График получен для последнего временного слоя.

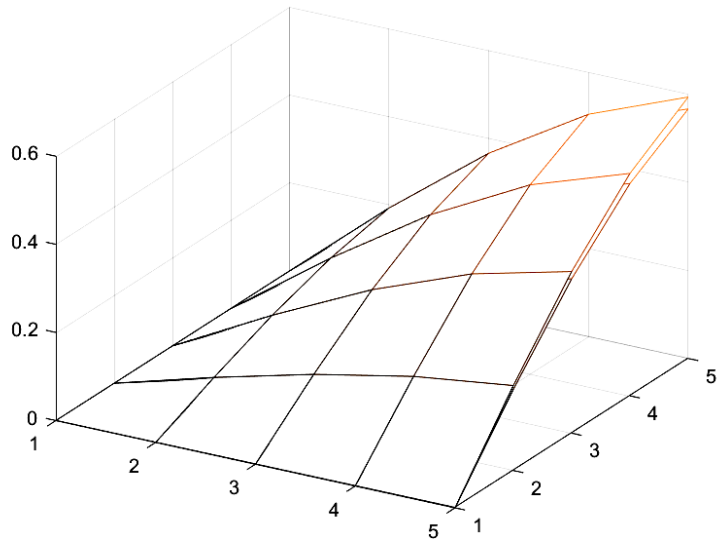


Рис. 2. Результаты расчетов для количества разбиений равных 10

Значения погрешности z: $z = \max\limits_{i_1, i_2, j} \left| u(x_{i_1}, x_{i_2}, t_j) - y^j_{i_1 i_2} \right|$ при различных значениях количества разбиений по пространственной переменной и времени приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения погрешности при различных значениях количества разбиений

N_1, N_2, j_0	10, 10, 10	20, 20, 40	50, 50, 50	100, 100, 200
z	0.0393	0.0094	0.0028	6.3502e-04

Полученные результаты подтверждают утверждение о сходимости разностной схемы со скоростью $O(|h|^2 + \tau)$.

Библиография

1. Hallaire M. L'eau et productions vegetable // Institut National de la Recherche. Agronomique. 1964. V. 9. P. 26–31.

2. Чудновский А.Ф. Теплофизика почв. М.: Наука, 1976. 352 с.

3. Баренблатт Г.И., Желтов Ю.П., Кочина И.Н. Об основных представлениях теории фильтрации однородных жидкостей в трещиноватых породах // Прикл. математика и механика. 1960. Т. 24, № 5. С. 852–864.

4. Дзекцер Е.С. Обобщение уравнения движения грунтовых вод со свободной поверхностью // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202, № 5. С. 1031–1033.

5. Showalter R.E., Ting T.W. Pseudo-parabolic partial differentialequations, SIAM // J. Math. Analysis. 1970. P. 1-25.

6. Colton D. Pseudoparabolic equations in one space variable // J. Dierent. Equat. 1972. V. 12. N 3. P. 559–565.

7. Шхануков М.Х. Об одном методе решения краевых задач для уравнений третьего порядка // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. № 6. С. 1327-1330.

8. Шхануков М.Х. О некоторых краевых задачах для уравнения третьего порядка и экстремальных свойствах его решений // Докл. АН СССР. 1982. Т. 267. № 3. С. 567–570.

9. Солдатов А.П., Шхануков М.Х. Краевые задачи с общим нелокальным условием А.А. Самарского для псевдопараболических уравнений // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297, № 5. С. 1116–1118.

10. Годунов С.К., Рябенький В.С. Разностные схемы. М., 1977. 439 с.

11. Шхануков М.Х. Об одном методе регуляризации некорректно поставленных для параболических уравнений краевых задач // Сб. Дифференциальные уравнения. Куйбышев, 1984. С. 118.

12. Тхагапсоев Х.Г., Шхануков М.Х., Хапачев Б.С., Абрегов М.Х. Определение контактной температуры при правке абразивных кругов алмазным инструментом // Сверхтвердые материалы. 1983. № 4. С. 44–49.

13. Самарский А.А. Теория разностных схем. М.: Наука, 1983. 616 с.

14. Соколенко Э.А., Делов В.М., Зелинченко Е.Н., Кавокин А.А. Моделирование и управление водно-солевым режимом почв. Алма-Ата: Наука, 1976. 180 с.

15. Бештоков М.Х. Разностные методы решения нелокальных краевых задач для псевдопараболических уравнений третьего порядка: дис. ... канд. физ-мат. наук. Нальчик, 2009. 160 с.

УДК 541.64: 539.2

МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕНОСА ПРИЛОЖЕННОГО МЕХАНИЧЕСКОГО НАПРЯЖЕНИЯ В НАНОКОМПОЗИТАХ ПОЛИМЕР/ОРГАНОГЛИНА

[1]Магомедов Гус.М., [2]Долбин И.В.*

[1]Дагестанский государственный педагогический университет
[2]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

***i_dolbin@mail.ru**

Исследованы условия переноса приложенного к образцу нанокомпозита полимер/органоглина механического напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю. Показано, что эффективность переноса определяется степенью агрегации нанонаполнителя, которую можно оценить числом отдельных пластин органоглины в одном агрегате (тактоиде) Последний параметр зависит от наличия связующего агента. Эффективный (реальный) модуль упругости является функцией эффективности переноса приложенного напряжения и не зависит от собственно модуля упругости нанонаполнителя.

Ключевые слова: нанокомпозит, органоглина, перенос напряжения, модуль упругости, агрегация, связующий агент.

THE MECHANISMS OF TRANSFER OF APPLIED MECHANICAL STRESS FOR NANOCOMPOSITES POLYMER/ORGANOCLAY

[1]Magomedov Gus.M., [2]Dolbin I.V.

[1]Dagestan State Pedagogical University
[2]Kabardino-Balkarian State University

The conditions of transfer of applied to sample of nanocomposite polymer/organoclay mechanical stress from polymeric matrix to nanofiller were studied. It has been shown that efficiency of transfer is defined by degree of nanofiller aggregation, which can be estimated as number of organoclay separate platelets per one aggregate (tactoid). The last parameter depends on existence of binding agent. The effective (real) elasticity modulus of nanofiller is function of efficiency of applied stress transfer and is independent on nanofiller elasticity modulus actually.

Keywords: nanocomposite, organoclay, stress transfer, elasticity modulus, aggregation, binding agent.

Введение

Как известно [1, 2], эффективный модуль упругости нанонаполнителя в полимерной матрице нанокомпозита может существенно отличаться от модуля упругости этого материала вне нанокомпозита. Особенно ярко выражен указанный эффект для углеродных нанотрубок, модуль которых в полимерной матрице составляет несколько десятков ГПа при постулируемом модуле упругости на растяжение нанотрубок ~ 1000–2000 ГПа [3]. Предполагается [1], что указанное различие определяется эффективностью переноса приложенного механического напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю. Кроме того, как известно [4], полимерные нанокомпозиты усиливаются не отдельными частицами нанонаполнителя, а их агрегатами, чей модуль упругости также существенно ниже соответствующего показателя для отдельных наночастиц. Поэтому целью настоящей работы является

исследование взаимосвязи переноса механического напряжения и агрегации пластин слоевого силиката, а также влияния этих эффектов на модуль упругости нанокомпозитов полимер/органоглина.

Эксперимент

В качестве полимерной матрицы использован полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), имеющий показатель текучести расплава ~ 1 г/10 мин и плотность 960 кг/м^3. В качестве нанонаполнителя применялся слоевой силикат монтмориллонит марки Cloisite 15A (ММТ). ПЭВП, привитый малеиновым ангидридом (ПЭВП-МА), использовался как связующий агент для усиления взаимодействия полимер-органоглина. Условные обозначения исследуемых нанокомпозитов, содержание ММТ и ПЭВП-МА приведены в табл. 1 [5].

Таблица 1

Состав и структурные характеристики нанокомпозитов ПЭВП/ММТ

Условное обозначение образца	Тип структуры органоглины	Содержание ММТ, масс. %	Содержание ПЭВП-МА, масс. %	d_{001}, нм
A	–	–	–	–
B	–	–	1,0	–
C	интеркалированная	1,0	–	1,79
D	интеркалированная	2,5	–	1,78
E	интеркалированная	5,0	–	1,24
F	эсфолиированная	1,0	1,0	16,89
G	интеркалированная	2,5	2,5	3,59
H	интеркалированная	5,0	5,0	1,42
I	интеркалированная	2,5	5,0	4,22

Все составы нанокомпозитов ПЭВП/ММТ были получены смешиванием компонентов в расплаве на двухшнековом экструдере Haake TW100 с профилем температур 380, 390, 400 и 410 К для зон 1–4. Затем нанокомпозиты гранулировались и из гранул получали пленки толщиной 0,5 мм для изготовления образцов для механических испытаний [5].

Испытания на одноосное растяжение выполнены на приборе Rheometric Scientific Instrument (RSA III) при температуре 293 К и скорости деформации ~ 10^{-3} с$^{-1}$ [5].

Результаты и их обсуждение

Эффективность переноса приложенного механического напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю можно охарактеризовать параметром B, который определяется с помощью следующего уравнения [6]:

$$\frac{\sigma_T^н}{\sigma_T^м} = \frac{1-\varphi_н}{1+2{,}5\varphi_н}\exp\left(B\varphi_н\right), \tag{1}$$

где $\sigma_T^н$ и $\sigma_T^м$ – предел текучести нанокомпозитов и матричного полимера, соответственно, $\varphi_н$ – объемное содержание нанонаполнителя, которое можно оценить согласно хорошо известной формуле [7]

$$\varphi_н = \frac{W_н}{\rho_н}, \tag{2}$$

где $W_н$ и $\rho_н$ – массовое содержание и плотность нанонаполнителя, соответственно.

Величина $\rho_н$ для наночастиц определяется следующим образом [7]:

$$\rho_н = 188\left(D_ч\right)^{1/3}, \text{ кг/м}^3, \tag{3}$$

где $D_ч$ – размер частицы нанонаполнителя, который дается в нм и в случае слоевых силикатов при-

нимается равным среднеарифметическому значению трех основных размеров пластины силиката – длины, ширины и толщины: 130, 35 и 1 нм, соответственно [8].

Как известно [8], пластины органоглины формируют в полимерной матрице нанокомпозита агрегаты (пачки или тактоиды). Степень агрегации органоглины можно выразить числом пластин силиката в одном тактоиде $N_{пл}$, которое определяется следующим образом [9]

$$N_{пл} = 24 - 5{,}7 b_{\alpha}, \tag{4}$$

где b_{α} – безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии в полимерном нанокомпозите и определяемый с помощью следующего перколяционного соотношения [7]:

$$\frac{E_{н}}{E_{м}} = 1 + 11\left(c\varphi_{н} b_{\alpha}\right)^{1,7}, \tag{5}$$

где $E_{н}$ и $E_{м}$ – модуль упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно (отношение $E_{н}/E_{м}$ принято называть степенью усиления нанокомпозита), c – постоянный коэффициент, равный 1,955 для интеркалированной органоглины и 2,910 – для эсфолиированной.

Степень агрегации пластин органоглины в полимерной матрице нанокомпозита также можно охарактеризовать расстоянием между пластинами силиката в пачке (тактоиде) или межслоевым интервалом d_{001}, который определяется согласно уравнению [9]:

$$d_{001} = 1{,}27 b_{\alpha}. \tag{6}$$

Предполагается [7], что при $d_{001} \leq 8$–10 нм органоглина является интеркалированной, а при $d_{001} > 10$ нм – эсфолиированной. В табл. 1 приведены значения d_{001} для рассматриваемых нанокомпозитов, которые показали, что только один из нанокомпозитов ПЭВП/ММТ имеет эсфолиированную структуру органоглины, а остальные – интеркалированную.

На рис. 1 приведена зависимость параметра B от числа пластин силиката в одном тактоиде $N_{пл}$, которое характеризует степень агрегации органоглины. Как следует из графика рис. 1, наблюдается сильное влияние агрегации нанонаполнителя на эффективность переноса приложенного механического напряжения. Еще одним важным наблюдением является тот факт, что использование совмещающего агента резко снижает степень агрегации нанонаполнителя и, как следствие, сильно усиливает эффективность переноса механического напряжения. Как показано в работах [10, 11], для нанокомпозитов полимер/органоглина величина B изменяется от отрицательных значений до величины примерно 20 в качестве максимального значения параметра B. Для рассматриваемых нанокомпозитов ПЭВП/ММТ величина B варьируется в пределах 3,4–45,4, что согласуется с цитированными выше значениями этого параметра.

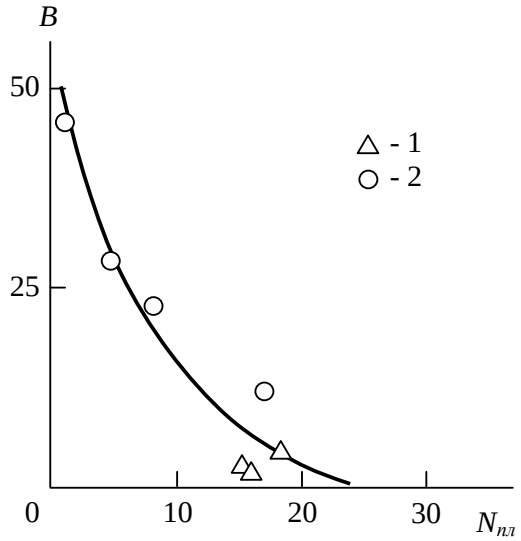


Рис. 1. Зависимость эффективности переноса приложенного механического напряжения, характеризуемой параметром B, от числа пластин силиката $N_{пл}$ в пачке (тактоиде) при отсутствии (1) и наличии (2) связующего агента ПЭВП-МА для нанокомпозитов ПЭВП/ММТ

Авторы [10] предположили, что критерием перехода от интеркалированной к эсфолиированной структуре органоглины является величина B=195. Однако в других работах (например, [12]) показано, что величина B, соответствующая указанному переходу, гораздо ниже приведенного значения. Цитированная выше граничная величина d_{001}≈9 нм соответствует B≈30, что также гораздо ниже предложенного авторами [10] критерия B=195.

Следует ожидать, что эффективность переноса приложенного механического напряжения связана с уровнем межфазной адгезии, характеризуемого безразмерным параметром b_α. На рис. 2 приведена зависимость $B(b_\alpha^{1/2})$ (такая форма указанной зависимости выбрана с целью ее линеаризации), которая показала увеличение B по мере роста b_α, что аналитически можно описать следующим эмпирическим уравнением:

$$B = 11{,}5 b_\alpha^{1/2}. \tag{7}$$

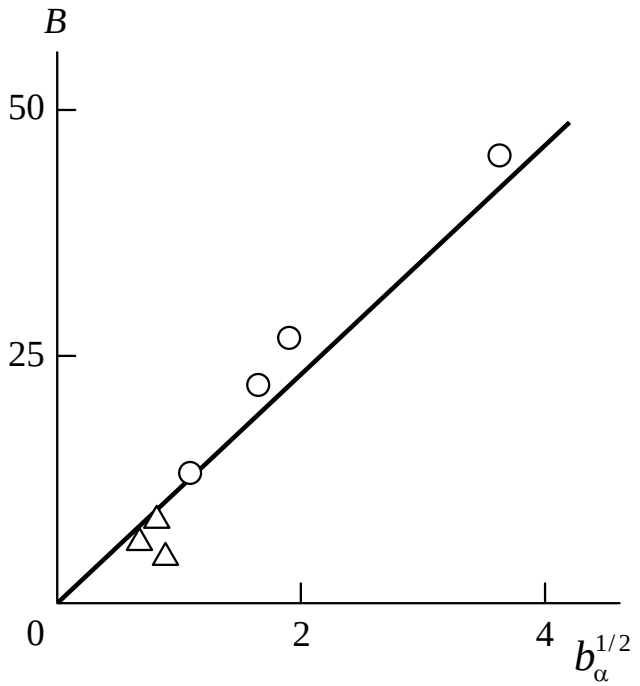


Рис. 2. Зависимость параметра B от уровня межфазной адгезии, характеризуемого параметром b_α, для нанокомпозитов ПЭВП/ММТ. Обозначения те же, что и на рис. 1

Авторы [2] предложили следующий вариант правила смесей, позволяющий оценить модуль упругости нанокомпозита $E_н$

$$E_н = E_м(1-\varphi_н) + bE_{\text{ММТ}}\varphi_н, \tag{8}$$

где $E_м$ и $E_{\text{ММТ}}$ – модуль упругости матричного полимера и органоглины, соответственно, b<1 – коэффициент, отражающий уровень реализации свойств нанонаполнителя в нанокомпозите.

Нетрудно видеть, что параметр $bE_{\text{ММТ}}$ по своему физическому смыслу является эффективным модулем упругости органоглины или, точнее, тактоидов исходных пластин силиката, который в дальнейшем будет обозначен как $E_{\text{ММТ}}^{эф}$. На рис. 3 приведена зависимость $E_{\text{ММТ}}^{эф}(B^2)$ (такая форма указанной зависимости вновь выбрана с целью ее линеаризации), которая демонстрирует увеличение $E_{\text{ММТ}}^{эф}$ по мере роста B, что можно аналитически выразить следующим эмпирическим уравнением:

$$E_{\text{ММТ}}^{эф} = 3{,}25\times10^{-2} B^2. \tag{9}$$

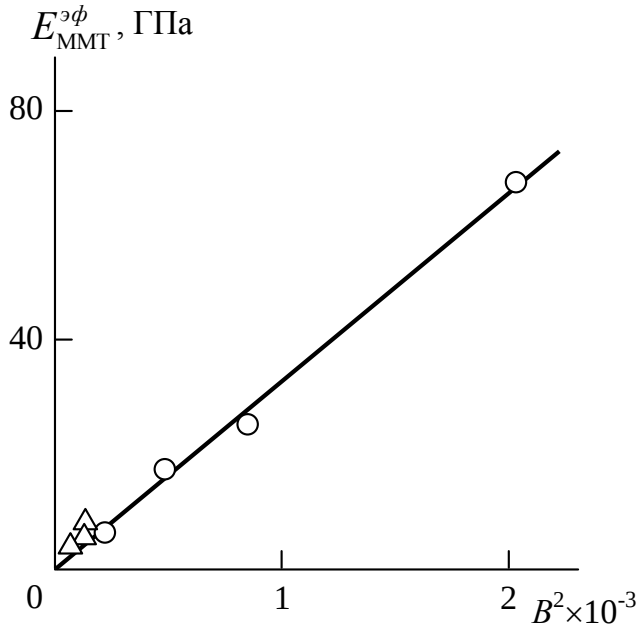


Рис. 3. Зависимость эффективного модуля органоглины $E^{эф}_{ММТ}$ от параметра *B* для нанокомпозитов ПЭВП/ММТ. Обозначения те же, что и на рис. 1

Уравнение (9) демонстрирует, что эффективный модуль упругости тактоидов (или отдельных пластин) органоглины полностью определяется эффективностью переноса приложенного механического напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю, т.е. параметром *B*. Отметим, что для нанокомпозита ПЭВП/ММТ (образец F в табл. 1), имеющего эсфолиированную структуру органоглины, т.е. усиливающегося отдельными пластинами ($N_{пл}$=0,58), величина $E^{эф}_{ММТ}$ =45,4 ГПа, тогда как для отдельной пластины силиката вне полимерной матрицы $E_{ММТ}$=400-420 ГПа [8]. Реализация условия $E^{эф}_{ММТ}$ =$E_{ММТ}$ может быть достигнута при *B*=111–114 согласно уравнению (9), что является вполне реальной величиной. Более того, при *B*>114 может быть реализовано условие $E^{эф}_{ММТ}$ >$E_{ММТ}$. Эти результаты демонстрируют, что сам по себе модуль упругости наночастиц не является определяющим фактором в формировании свойств полимерных нанокомпозитов.

Далее рассмотрим оценку модуля упругости $E_н$ нанокомпозитов ПЭВП/ММТ в рамках предложенной модели. Сочетание уравнений (8) и (9) позволяет получить следующее соотношение для определения величины $E_н$:

$$E_н = 3{,}25\times10^{-2} B^2 \varphi_н + E_м(1-\varphi_н), \qquad (10)$$

которое демонстрирует, что при фиксированной величине $E_м$ модуль упругости нанокомпозитов полимер/органоглина определяется только параметрами *B* и $\varphi_н$ и не зависит от модуля упругости собственно нанонаполнителя (пластины Na^+-монтмориллонита). На рис. 4 приведено сравнение полученных экспериментально $E_н$ и рассчитанных согласно уравнению (10) $E^T_н$ значений модуля упругости для рассматриваемых нанокомпозитов ПЭВП/ММТ, которое показало хорошее соответствие теории и эксперимента (среднее расхождение $E^T_н$ и $E_н$ составляет 7,4 %).

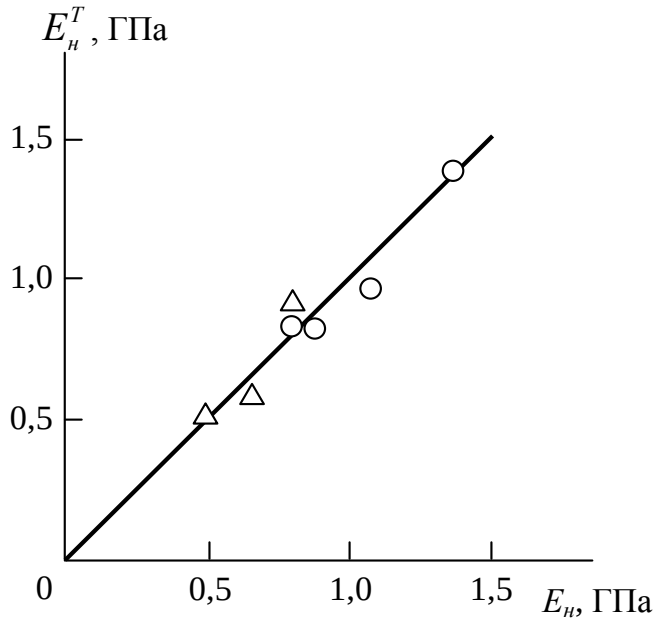


Рис. 4. Сравнение рассчитанных согласно уравнению (10) $E_н^T$ и полученных экспериментально $E_н$ значений модуля упругости для нанокомпозитов ПЭВП/ММТ. Обозначения те же, что и на рис. 1

Выводы

Следовательно, полученные в настоящей работе результаты продемонстрировали, что эффективность переноса приложенного механического напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю в нанокомпозитах полимер/органоглина сильно зависит от степени агрегации органоглины, выраженной числом пластин силиката в пачке (тактоиде). В свою очередь, последний показатель является функцией наличия или отсутствия связующего агента в нанокомпозите. Как и следовало ожидать, наблюдается корреляция между эффективностью переноса напряжения и уровнем межфазной адгезии полимерная матрица-органоглина. Эффективный модуль упругости тактоидов (отдельных пластин) органоглины полностью определяется эффективностью переноса напряжения и не зависит от модуля упругости собственно органоглины. Модуль упругости рассматриваемых нанокомпозитов при фиксированном значении модуля матричного полимера определяется только эффективностью переноса напряжения и содержанием органоглины.

Библиография

1. Coleman J.N., Cadek M., Ryan K.P., Fonseca A., Nady J.B., Blau W.J., Ferreira M.S. Reinforcement of polymers with carbon nanotubes. The role of an ordered polymer interfacial region. Experiment and modeling // Polymer. 2006. V. 47, N 23. P. 8556–8561.

2. Комаров Б.А., Джавадян Э.А., Иржак В.И., Рябенко А.Г., Лесничая В.А., Зверева Г.И., Крестинин А.В. Эпоксиаминные композиты со сверхмалыми концентрациями однослойных углеродных нанотрубок // Высокомолек. соед. А. 2011. Т. 53, № 6. С. 897–905.

3. Елецкий А.В. Механические свойства углеродных нанотрубок // Успехи физических наук. 2007. Т. 177, № 3. С. 223–274.

4. Witten T.A., Rubinstein M., Colby R.H. Reinforcement of rubber by fractal aggregates // J. Phys. II France. 1993. V. 3, N 3. P. 367–383.

5. Ranade A., Nayak K., Fairbrother D., D'Souza N.A. Maleated and non-maleated polyethylene-montmorillonite layered silicate blown films: creep, dispersion and crystallinity // Polymer. 2005. V. 46, N 21. P. 7323–7333.

6. Pukanszky B. Influence of interface interaction on the ultimate tensile properties of polymer composites // Composites. 1990. V. 21, N 2. P. 255–262.

7. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие струк-

турных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.

8. Sheng N., Boyce M.C., Parks D.M., Rutledge G.C., Abes J.I., Cohen R.E. Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle // Polymer. 2004. V. 45, N 2. P. 487–506.

9. Kozlov G.V., Mikitaev A.K. Structure and Properties of Nanocomposites Polymer/Organoclay. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH and Comp., 2013. 318 p.

10. Szazdi L., Pukanszky B., Vancso G.J. Quantitative estimation of the reinforcing effect of layered silicates in PP nanocomposites // Polymer. 2006. V. 47, N 15. P. 4638–4648.

11. Szazdi L., Pozsgay A., Pukanszky B. Factors and processes influencing the reinforcing effect of layered silicates in polymer nanocomposites // European Polymer J. 2007. V. 43, N 2. P. 345–359.

12. Renner K., Henning S., Moczo J., Yang M.S., Choi H.J., Pukanszky B. Micromechanical deformation processes in PA/layered silicate nanocomposites: correlation of structure and properties // Polymer Engng. Sci. 2007. V. 47, N 7. P. 1235–1245.

УДК 535.243

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕОДИМА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Пшуков А.М., Кокоева А.А.*, Башиева Ф.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

***al-aneta@mail.ru**

Разработан количественный метод определения содержания неодима в водных растворах с использованием УФ-видимой спектрофотомерии. Результаты показали, что разработанный метод обладает высокой точностью и достоверностью при определении содержания неодима в жидкости. Сделан вывод, что разработанный метод может быть использован для количественного анализа содержания неодима в различных растворах.

Ключевые слова: содержание неодима, спектрофотомерия, аналитический метод, количественный анализ, спектры поглощения, сцинтиллятор.

QUANTITATIVE DETERMINATION OF NEODYMIUM CONTENT IN AQUEOUS SOLUTIONS BY SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

Pshukov A.M., Kokoeva A.A., Bashieva F.A.

Kabardino-Balkarian State University

A quantitative method for determining the content of neodymium in aqueous solutions using UV-visible spectrophotometry has been developed. The results showed that the developed method has high accuracy and reliability in determining the content of neodymium in a liquid. It is concluded that the developed method can be used for quantitative analysis of the content of neodymium in various solutions.

Keywords: neodymium content, spectrophotometry, analytical method, quantitative analysis, absorption spectra, scintillator.

Введение

В последние годы активно разрабатываются и исследуются различные перспективные сцинтилляционные материалы, в состав которых входит неодим. Даже небольшие отклонения содержания добавок РЗЭ от заданных значений могут существенно изменить функциональные свойства сцинтиллятора. К примеру, точное определение содержания неодима в сцинтилляторах имеет решающее значение для точных измерений скорости двойного бета-распада [1–7].

Наиболее полезные статьи по использованию прямой спектрофотомерии для анализа редкоземельных элементов принадлежат авторам [8–10], которые обобщили работы по спектру редкоземельных элементов в растворах.

В этой статье описывается аналитический способ определения содержания неодима в водных растворах с применение УФ-спектрофотометра.

При использовании полос поглощения редкоземельных элементов в аналитических целях первая проблема состоит в том, чтобы выбрать наиболее подходящие полосы для использования в качестве индексных пиков и определить их коэффициенты экстинкции при заданных условиях испытаний. Поскольку очень немногие из них встречаются отдельно от полос поглощения других редкозе-

мельных элементов, вторая проблема состоит в том, чтобы определить природу и степень этих помех, чтобы можно было сформулировать соответствующие поправочные выражения. В связи с этим, в работе выбраны рабочие пики для разной концентрации растворов.

УФ-спектрофотометрия является широко используемым аналитическим методом для количественного определения микроэлементов в различных образцах, включая водные растворы. В данной работе представлен метод определения содержания неодима в водных растворах с помощью УФ-спектрофотометра путем измерения спектров поглощения водного раствора $NdCl_3$.

Экспериментальная часть

Приготовление растворов $NdCl_3$ в воде

Исследуемые растворы хлорида неодима (III) готовили путем растворения известного количества соли в дистиллированной воде. Для приготовления растворов на аналитических весах отмеряли массу навески $NdCl_3$, полученную из расчетов, навеску соли переносили в колбу, объемом 50 мл, затем в колбу вливали некоторое количество дистиллированной воды, растворяли при перемешивании и доводили до метки, периодически перемешивая раствор. Растворы готовили разных концентраций, согласно табл. 1.

Таблица 1

Концентрации растворов хлорида неодима (III) в воде

Концентрация, г/л	Масса навески $NdCl_3$, г	Объём раствора, л
1	0,05	50 мл
2	0,10	
3	0,15	
4	0,20	
5	0,25	
6	0,30	
7	0,35	
8	0,40	
9	0,45	
10	0,50	

Материалы и методы

Спектр поглощения каждого исходного раствора снимали с помощью спектрофотометра ПЭ-3000УФ. Исследуемый раствор помещали в кювету, а затем в держатель образца прибора. После этого прибор калибровали с помощью холостого растворителя – дистиллированной воды, чтобы убедиться, что любой фоновый сигнал вычитается из сигнала, полученного от образца.

Материалы, используемые в данном анализе, включают водные растворы неодима разной концентрации и УФ-спектрофотометр. Спектры поглощения растворов измерялись с помощью УФ-спектрофотометра в диапазоне 300–900 нм. Спектры поглощения записывались для каждого образца с разрешением 1 нм. Было обнаружено, что площади под пиком в этих диапазонах длин волн прямо пропорциональны концентрации $NdCl_3$ в растворе. На основании этих измерений были построены калибровочные кривые и определены уравнения кривой.

Весы аналитические ALC-210d4 Acculab использовали для приготовления растворов заданной концентрации (цена деления – 0,0001 г, предел взвешивания – 110 г).

Обсуждение результатов

Спектры поглощения стандартного раствора неодима и растворов образца показаны на рис. 1.

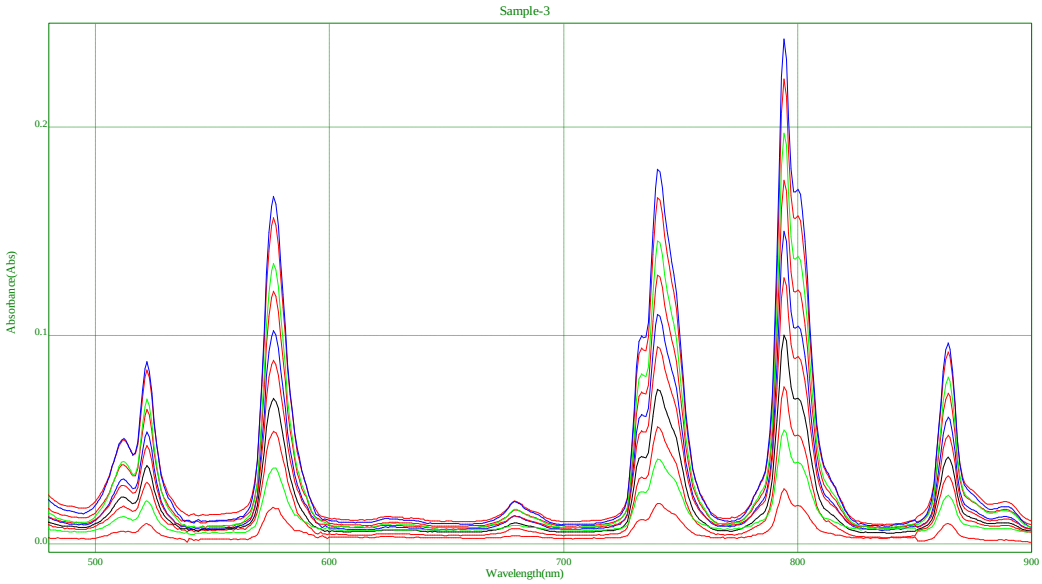


Рис. 1. Спектры поглощения исследуемых растворов при различных концентрациях неодима от 1 г/л до 10 г/л

Из рисунка видно, что в спектрах присутствуют свободные от интерференции индексные пики. В качестве рабочего пика был выбран 576 нм, так как в этой области отсутствуют помехи. Остальные пики в области 512–522 нм, 733–740 нм, 794–800 нм и 864 нм (см. рис. 1) тоже были исследованы и построены графики, которые полностью удовлетворяют закону светопоглощения. Данные этих исследований могут нести дополнительную информацию при определении неодима из смеси редкоземельных элементов. Основные характеристики графиков по уравнению светопоглощения при длине волны 576 нм исследуемых растворов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Основные характеристики графиков по уравнению Бугера–Ламберта–Бера при длине волны 576 нм

C, $NdCl_3$, г/л	Описывающее уравнение	Параметры уравнения			
		y0	A	xc	Коэф-т корреляции
1	double z = (x-xc)/w – w/t0; y = y0 + A/t0 * exp(0.5*(w/t0)^2-(x-xc)/t0) *(erf(z/sqrt(2))+1)/2	0,0028 ± 1,03384E-4	0,18745 ± 0,00455	572,64001 ± 0,14293	0,99274
2		0,00609 ± 8,91889E-5	0,37774 ± 0,00415	572,86132 ± 0,08214	0,99762
3		0,0057 ± 2,05358E-4	0,58787 ± 0,00908	573,55792 ± 0,18823	0,99471
4		0,00673 ± 1,5992E-4	0,76498 ± 0,00719	573,30228 ± 0,09273	0,99812
5		0,00865 ± 1,54485E-4	0,95877 ± 0,007	573,19701 ± 0,06572	0,99889
6		0,00766 ± 1,74659E-4	1,13967 ± 0,00793	573,18086 ± 0,0609	0,99900
7		0,01095 ± 4,32777E-4	1,31029 ± 0,01592	573,30126 ± 0,0924	0,99859
8		0,00871 ± 2,18922E-4	1,51068 ± 0,00994	573,18707 ± 0,05684	0,9991
9		0,01321 ± 3,56585E-4	1,7236 ± 0,01608	573,2633 ± 0,08926	0,99816
10		0,01103 ± 2,78847E-4	1,87207 ± 0,01265	573,17494 ± 0,0605	0,99905

Полученные данные приведены без заданного пикового положения индекса, т.к. практически отсутствуют помехи. Все проверенные пики в удовлетворительной степени следуют закону светопоглощения Бугера–Ламберта–Бера, что указывает на то, что их можно использовать в аналитических целях.

Результаты, полученные из спектров растворов $NdCl_3$ в воде при различных концентрациях, были использованы для построения калибровочных кривых. Зависимость концентрации $NdCl_3$ в воде от площади под пиком во всех случаях имеет линейную зависимость. Калибровочные кривые приведены на рис. 2–5.

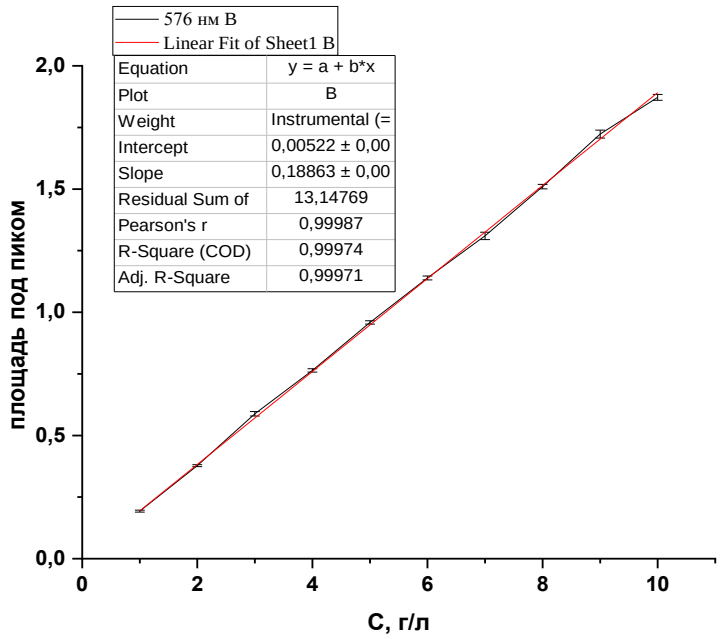


Рис. 2. Зависимость концентрации неодима от площади под пиком при длине волны 576 нм

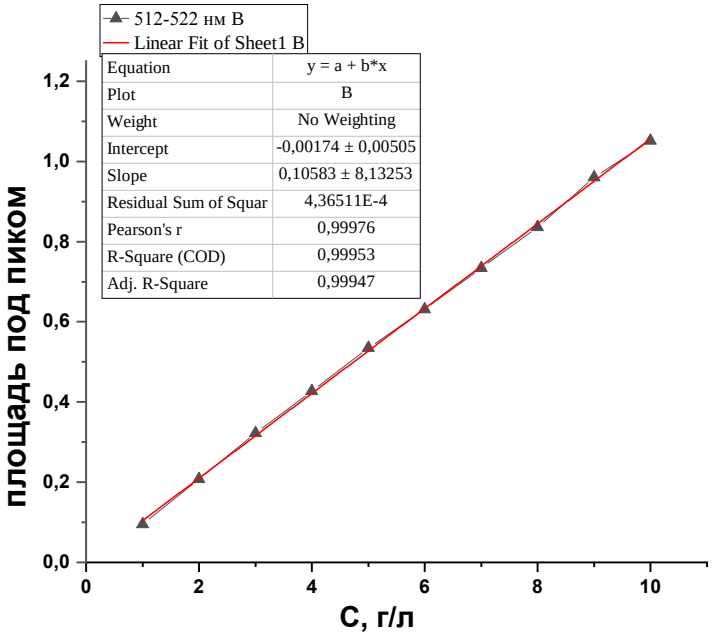


Рис. 3. Зависимость концентрации неодима от площади под пиком в интервале длин волн 512–522 нм

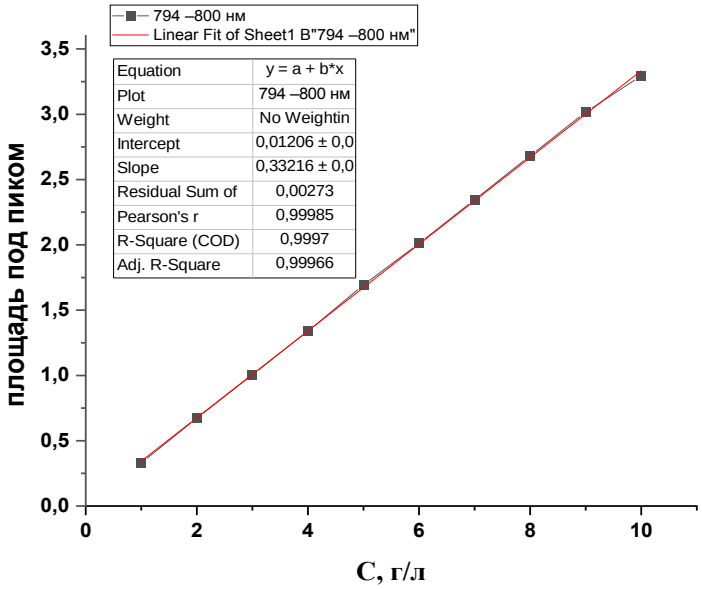


Рис. 4. Зависимость концентрации неодима от площади под пиком в интервале длин волн 794–800 нм

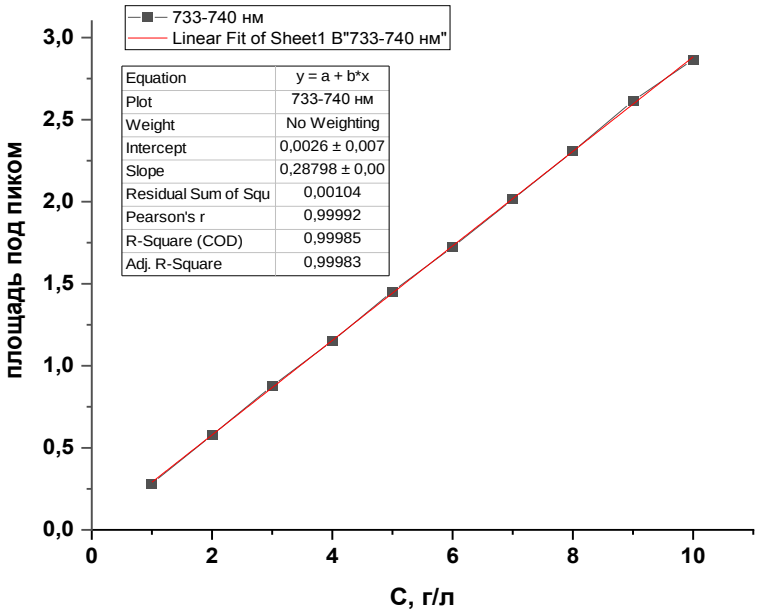


Рис. 5. Зависимость концентрации неодима от площади под пиком в интервале длин волн 733–740 нм

Уравнение калибровочной кривой во всех случаях имеет следующий вид:

$$y = a+b*x,$$

где x – площадь под пиком, y – концентрация $NdCl_3$ в воде.

Коэффициент корреляции калибровочной кривой составил 0,9998, что указывает на высокую степень линейности. Содержание неодима в жидкости определялось путем измерения абсорбции раствора образца и использования калибровочной кривой для преобразования значения абсорбции в концентрацию неодима. Разработанный метод имел как высокую точность и достоверность с низкими значениями стандартного отклонения, так и ошибки. Результаты показали, что метод может быть использован для количественного анализа содержания неодима в различных растворах.

Заключение

Разработан аналитический количественный метод определения содержания неодима в жидкости с помощью спектрофотометра. Метод был основан на законе светопоглощения Бугера–Ламберта–Бера и калибровочных кривых стандартных водных растворов неодима. Результаты получены с высокой точностью и достоверностью и могут быть использованы для количественного анализа содержания неодима в различных жидкостях, в том числе облегчит работу при количественном определении неодима в сцинтилляторах.

Библиография

1. Cowan C.L., Reines F., Harrison F.B., Kruse H.W., McGuire A.D. Detection of the free neutrino: A Confirmation // Science. 1956. N 124. P. 103–104.

2. Abe S., Ebihara T., Enomoto S., Furuno K., Gando Y., Ichimura K., Ikeda H., Inoue K., Kibe Y., Kishimoto Y., Koga M., Kozlov A., Minekawa Y., Mitsui T., Nakajima K., Nakajima K., Nakamura K., Nakamura M., Owada K., Shimizu I., Shimizu Y., Shirai J., Suekane F., Suzuki A., Takemoto Y., Tamae K., Terashima A., Watanabe H. Precision Measurement of Neutrino Oscillation Parameters with KamLAND // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 1, N 1. P. 52–61.

3. Arpesella C., Back H.O., Balata M., Bellini G.B. Direct Measurement of the Be-7 Solar Neutrino Flux with 192 Days of Borexino Data // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 39, N 12. P. 101.

4. An F.P., Bai J.Z., Balantekin A.B., Band H.R., Beavis D., Beriguete W., Bishai M., Blyth S., Boddy K., Brown R.L. Observation of electron-antineutrino disappearance at Daya Bay // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 51, N 7. P. 108.

5. Adam T., An F., An G., An Q., Anfimov N., Antonelli V., Baccolo G., Baldoncini M., Baussan E., Bellato M., Bezrukov L., Djurcic D.Z. JUNO Conceptual Design Report // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 75, N 6. P. 328.

6. An F., An G., An Q., Baussan E., Bellato M. Neutrino Physics with JUNO // Physics. 2016. V. 192, N 1. P. 224.

7. Пшуков А.М., Умеров Ш.И. Жидкий сцинтиллятор на основе синтина // Препринт ИЯИ РАН 1442/2019. М., 2019. 18 с.

8. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. Киев: Наук. Думка, 1989. 256 с.

9. Исупова З.Ю., Пшуков А.М., Хаширова С.Ю., Эльчепарова С.А Получение комплексных соединений ионов неодима на основе полиметакрилата гуанидина для создания Nd-содержащих жидких органических сцинтилляторов // Известия КБГУ. 2022, Т. 12, № 3. С. 68–71

10. Эльчепарова С.А., Исупова З.Ю., Пшуков А.М., Хаширова С.Ю. Исследование комплексообразования ионов самария с полиметакрилатом гуанидина // Известия КБГУ. 2022, Т. 12, № 3. С. 112–115.

УДК 539.194

ВАРИАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ ДИСПЕРСИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Унежева Ф.Х.*, Бицуев А.Б., Дышеков А.А., Кяров А.Х., Озрокова Е.М., Савинцев А.П.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

***funiezhieva@mail.ru**

В работе представлена модель дисперсионных взаимодействий. Рассчитаны мультипольные константы для атомов инертных газов.

Ключевые слова: функционал плотности, дисперсионные силы, поляризуемость, константы взаимодействия атомов.

THE VARIATIONAL MODEL OF DISPERSION INTERACTION

Unezheva F.Kh., Bitsuev A.B., Dyshekov A.A., Kyarov A.Kh., Ozrokova E.M., Savintsev A.P.

Kabardino-Balkarian State University

The paper presents a model of dispersion interactions. Multipole constants for atoms of inert gases are calculated.

Keyword: density functional, dispersion forces, polarizability, atomic interaction constants.

Одно из направлений, где с успехом применяется теория функционала плотности – это теоретическое обоснование приближенных методов. Именно такую роль играла теория функционала плотности при разработке приближенных теорий межатомных взаимодействий.

Несмотря на наличие широкого круга приближенных методов расчета характеристик атомов и ионов, позволяющих получать значения параметров с достаточно высокой точностью, статистическая модель продолжает развиваться и использоваться во многих приложениях. К дисперсионному взаимодействию относят все силы, имеющие флуктуационное электромагнитное происхождение. В [1] показано, каким образом, основываясь на флуктуационном электромагнитном происхождении Ван-дер-Ваальсовых сил, можно прийти к единому, учитывающему коллективные эффекты описанию Ван-дер-Ваальсовых сил между находящимися в вакууме макроскопическими конденсированными телами с произвольными диэлектрическими проницаемостями.

И.Е. Дзялошинский и Л.П. Питаевский получили имеющие широкую область применимости общие формулы, описывающие вклад Ван-дер-Ваальсовых сил в термодинамические характеристики неоднородных конденсированных сред.

Квантовая природа межмолекулярного взаимодействия связана в первую очередь с квантовым характером поведения электронной подсистемы атомов и молекул [1]. Так, например, согласно квантовой механике дипольный момент атома в основном состоянии испытывает квантовые флуктуации. Хотя среднее значение дипольного момента при этом равно нулю, но, например, среднее значение для квадрата дипольного момента уже не равно нулю. Учет этого обстоятельства приводит к новому, имеющему флуктуационное происхождение механизму возникновения Ван-дер-Ваальсова взаимодействия – к так называемым диполь-дипольным дисперсионным силам.

Метод Томаса–Ферми позволяет качественно и наглядно исследовать основные закономерности и зависимости атомных характеристик от заряда ядра и числа электронов атомной системы.

Общие вопросы теории функционала плотности, и в частности метода Томаса-Ферми, рассмотрены в монографиях [2–5].

Так как нашей задачей является вычисление дисперсионной константы C_6, то в рамках представленной модели он содержит только диполь-дипольный вклад. В этом случае в первом (втором) атоме спонтанно возникает дипольный момент

$$\vec{d}_1^{sp} = \int \vec{r}\,\delta\rho(\vec{r})dV\,. \tag{1}$$

Флуктуационное изменение электронной плотности, усредненное как в квантово-механическом, так и статистическом смысле, равно при этом

$$\delta\rho = \lambda\rho(r)\cos\theta\,. \tag{2}$$

Поле данного диполя

$$E_l = \frac{3R_l d_k^{sp} R_k - R^2 d_l^{sp}}{R^5} = T_{lk}(\vec{R})d_k$$

индуцирует во втором (первом) атоме дипольный момент

$$d_m = \alpha E_m\,. \tag{3}$$

При этом энергия диполь – дипольного взаимодействия

$$U^{d-d} = -\frac{1}{2}\langle d_m E_m\rangle\,, \tag{4}$$

где d_m – полный флуктуационный момент второй системы (или атома) с учетом как спонтанных, так и индуцированных первой системой флуктуационных слагаемых, а E_m – полное флуктуационное электрическое поле в месте нахождения второй системы (атома).

После усреднения для диполь – дипольной дисперсионной константы для гетероатомной пары атомов получим

$$C_6^{d-d} = \frac{2}{9}\left(\alpha_2\lambda_1^2\langle r_1\rangle^2 + \alpha_1\lambda_2^2\langle r_2\rangle^2\right). \tag{5}$$

Для гомоатомной пары, соответственно,

$$C_6^{d-d} = \frac{4}{9}\alpha\ \lambda^2\langle r\rangle^2\,. \tag{6}$$

Для определения дисперсионной константы C_6 необходимо, знать значения дипольной поляризуемости. В большом количестве работ эта задача решается [6–9], поэтому данную проблему мы не будем тут рассматривать.

Вычисление $\langle r^n\rangle$ не представляет особой проблемы и в некоторых случаях может быть произведено даже аналитически, например, с Хартри – Фоковскими электронными распределениями из работы [10].

Основной проблемой, таким образом, остается вычисление вариационных параметров. В данном случае необходимо получение формул для определения параметр λ.

В рамках метода функционала плотности энергию атома запишем в виде [11–12]

$$E[\rho(r)] = U_{en} + U_{ee} + T_{kin} + T_W + U_{exc} + U_{corr}\,, \tag{7}$$

где первое слагаемое – энергия электрон-ядерного взаимодействия, второе – энергия электрон-электронного взаимодействия. T_{kin} – кинетическая энергия электронного газа в локальном приближении, T_W – градиентная поправка к кинетической энергии в приближении Киржница, U_{exc} – обменная поправка, U_{corr} – корреляционная поправка в локальном приближении.

Общая схема вычисления вариационных параметров такова. При изменении электронной плотности в атоме изменение его энергии

$$\delta E = E[\rho_0(r) + \delta\rho(r)] - E[\rho_0(r)]. \tag{8}$$

Считая вариационный параметр (например, дипольный λ) малым ($\lambda << 1$) изменение энергии (8) можно представить в виде

$$\delta E = \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 . \tag{9}$$

В этой формуле отброшены слагаемые, содержащие более высокие степени λ. Условие минимума энергии

$$\frac{\delta E}{\delta \lambda} = 0 \tag{10}$$

позволяет определить вариационный параметр в виде

$$\lambda = -\frac{E_1^2}{4E_2} . \tag{11}$$

Рассмотрим дипольный вариационный параметр λ. Выпишем отдельные вклады

$$\delta U_{en} = -\frac{\lambda Z}{2}\int \frac{D(r)}{r} dr \quad (12), \quad D(r) = 4\pi r^2 \rho(r), \tag{13}$$

$$\delta T_W = \frac{\lambda}{144}\int \frac{D'^2}{D} dr + \frac{\lambda^2}{108}\int \frac{D(r)}{r^2} dr , \quad \delta T_{kin} = \frac{5\chi_k \lambda}{(4\pi)^{2/3}}\left(\frac{1}{6} + \frac{\lambda}{27}\right)\int \frac{D^{5/3}}{r^{4/3}} dr ,$$

$$\delta U_{exc} = -\frac{2\chi_e \lambda}{3(4\pi)^{1/3}}\left(1 + \frac{\lambda}{9}\right)\int \frac{D^{4/3}}{r^{2/3}} dr , \qquad \delta U_{corr} = u_1 + u_2 ,$$

$$u_1 = -0.0094\lambda \int D(r) dr \left(\rho^{1/3} \frac{4a + 3\rho^{1/3}}{(a + \rho^{1/3})^2} \right),$$

$$u_2 = -0.00052\lambda^2 \int D(r) dr \left(\rho^{1/3} \frac{8a^2 + 4a\rho^{1//3} - 3\rho^{2/3}}{(a + \rho^{1/3})^3} \right),$$

где a = 0.079. $\qquad \delta U_{ee} = (2\lambda + \lambda^2) S$,

$$S = \frac{4\pi^2}{3}\int_0^\infty dr \rho(r) \left\{ \int_0^r \left[(r^2 + r'^2)^{3/2} - r^3 \right] \rho(r') dr' + \int_r^\infty \left[(r^2 + r'^2)^{3/2} - r'^3 \right] \rho(r') dr' \right\},$$

$$\langle r^n \rangle = \frac{\int_0^\infty r^n D(r) dr}{\int_0^\infty D(r) dr} = \frac{1}{N}\int_0^\infty r^n D(r) dr \cdot$$

По Бонхэму и Страндту:

$$\langle r \rangle = 2\sum_i \frac{{}^a\gamma_i}{{}^a\lambda_i^n} + 2\sum_j \frac{{}^b\gamma_j}{{}^b\lambda_j^{n+1}} , \qquad \langle r_0 \rangle = N \langle r \rangle . \tag{14}$$

Результаты расчетов дипольной поляризуемости и вариационного параметра для ряда инертных газов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Средний радиус и дипольная поляризуемость атомов инертных газов

Атом	$\langle r_0 \rangle$ (в атомных ед.)	Дипольная поляризуемость (в атомных ед.)	Вариационный параметр
He	1.51	1.2322	0.97
Ne	7.78	2.8348	0.303
Ar	16.506	11.334	0.226
Kr	28.08	18.449	0.142

Наиболее последовательным способом определения поляризуемости в рамках статистической модели представляется учет внешнего поля в самих исходных уравнениях модели. Впервые такой подход был применен еще в работе Гомбаша [3], но при этом для возмущенной электронной плотности заряда применялась пробная функция, выражающаяся через невозмущенную плотность и один вариационный параметр.

Так как в дальнейшем потребуется выражение для невозмущенного потенциала $\varphi_0(r)$, выпишем его явно. Для этого используем электронные плотности атомов $\rho(r)$ в основном состоянии из работы [10]

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = Nr\left[\sum_{i=1}^{2} \gamma_i^{a\,a}\lambda^2{}_i \exp\left(-{}^a\lambda_i r\right) + \sum_{j=1}^{3} {}^b\gamma_j\, {}^b\lambda_j \left({}^b\lambda_j r - 2\right)\exp\left(-{}^b\lambda_j r\right)\right]. \tag{15}$$

Из уравнения Пуассона (учитывая сферическую симметрию электронного распределения)

$$\Delta\varphi_0 = 4\pi e\rho(r), \tag{16}$$

получим

$$\varphi_0 = N\left\{\frac{1}{r}\sum_i {}^a\gamma_i \exp(-{}^a\lambda_i r) + \sum_j {}^b\gamma_j \exp(-{}^b\lambda_j r)\right\}. \tag{17}$$

В приближении Томаса – Ферми электронная плотность и потенциал взаимодействия связаны соотношением

$$\rho_0(r) = \gamma\varphi_0{}^{\frac{3}{2}}. \tag{18}$$

В нашей работе ограничимся приближением модели Томаса–Ферми. Методика расчетов стандартная, в рамках вариационного подхода. Вариационный параметр определяется из условия минимальности энергии.

Данная схема расчета поляризуемости атома во всех приближениях (модель ТФ, ТФД, ТФД с корреляционной поправкой) была рассчитана ранее целом рядом авторов. Были сделаны следующие выводы:

1) модели дают завышенные значения дипольной поляризуемости, а в случае мультипольных поляризуемостей интегралы вообще расходятся для электронных плотностей типа Хартри–Фоковских;

2) выявлена необходимость уточнения выражения для возмущенной электронной плотности.

У нас особого рассмотрения заслуживает случай, когда в качестве возмущения может рассматриваться полная потенциальная энергия системы во внешнем поле [7].

Решение поставленной задачи в рамках квантово-механической теории возмущений можно записать в виде

$$\psi = \psi_0 S, \tag{19}$$

где $S(r)$ – некоторая функция.

Это позволяет определить возмущенную электронную плотность атома в виде

$$\rho(r) = \rho_0(r) S_0(r), \tag{20}$$

$$S_0(r) = A\exp\left(-\frac{C_0\tau^2}{r^\beta\varphi(r)}\right). \tag{21}$$

При этом

$$\varphi^{1/2} = \varphi_0^{1/2}\exp\left(-\frac{2\tau^2}{\varphi_0(r)}\right). \tag{22}$$

Формула для дипольной поляризуемости после интегрирования исходного выражения по углам приобретает достаточно простой вид

$$\alpha_1 = \frac{\eta_{01}^2}{\xi_1\eta_{01} + 2\int\limits_0^\infty r\varphi^{1/2}\eta_1(r)dr}, \tag{23}$$

$$\xi_1 = \frac{3\pi}{4\sqrt{2}},$$

$$\eta_{01} = \eta_1(\infty) = \int\limits_0^\infty \varphi^{1/2}(r)r^4dr.$$

Будем рассматривать изучаемые параметры для первого боровского радиуса a_0.

Рассмотрим вариационно-статистический подход, квантово-механический подход, Хартри–Фоковское распределение с релятивистскими поправками, экспериментальные данные и расчеты авторов.

Результаты расчетов дипольной поляризуемости атомов гелия, неона, аргона и криптона в данной модели в единицах [a_0^3] представлены в [13]. При этом точность предложенной модели сравнима с точностью квантово-механических расчетов, что вполне объяснимо, поскольку имеет место существенно статистический характер модели Томаса–Ферми.

Преимущество представленного подхода заключено в его простоте, поскольку реализация модели предполагает расчет двукратного интеграла от практически гладкой функции.

Полученная зависимость функции *S(r)* приводит к следующим последствиям. Во-первых, и это очень важно, результаты расчетов в данной модели дают хорошее согласие с экспериментом для значений статической дипольной поляризуемости атомов с замкнутыми электронными оболочками. Во-вторых, появление данной функции физически вполне обоснованно, и как уже говорилось выше, связано с тем, что основной вклад в изменение энергии атома во внешнем статическом электрическом поле связано с переходами в непрерывном спектре (для атомов инертных газов – от 60 до 90 %).

Возможно, использование квантово-механического подхода и выводит модель за рамки теории функционала плотности, но на это можно заметить следующее: на сегодняшний день теория неоднородного электронного газа недостаточно хорошо описывает переходы в непрерывном спектре, да и вообще спектр возбужденных состояний.

Далее в данной работе в рамках теории неоднородного электронного газа рассмотрена модель, по которой можно находить статическую квадрупольную поляризуемость ряда атомов инертных газов.

Квадрупольная поляризуемость характеризует первую производную поля вблизи атома. В статистических моделях она, как правило, выражается через электронную плотность атома. Такое построение, даже учитывая обменную и квантовую поправку, приводит к завышению квадрупольной поляризуемости, поскольку основной вклад дает область больших расстояний, в которой стандартные статистические модели дают, как правило, неточные результаты.

В квадрупольном приближении наш возмущающий потенциал будет иметь вид

$$\delta\varphi_2 = -\left|\frac{\partial E_z}{\partial z}\right|\frac{r^2}{2}\left(3\cos^2\theta - 1\right). \tag{24}$$

Формула для квадрупольной поляризуемости, после интегрирования рассматриваемого выражения по углам, приобретает такой вид

$$\alpha_2 = \frac{\eta_{02}^2}{\xi_2 \eta_{02} + 2\int_0^\infty r\varphi^{1/2}\eta_2(r)dr}\ , \tag{25}$$

где

$$\xi_2 = \frac{5\pi}{4\sqrt{2}}\ ,$$

$$\eta_{02} = \eta_2(\infty) = \int_0^\infty \varphi^{1/2}(r) r^6 dr\ . \tag{26}$$

Мы считаем, что точность рассматриваемой модели для a_2 лишь немного хуже по сравнению с расчетами в квантово-механическом подходе, по теории возмущений и Хартри–Фоковской с релятивистскими поправками.

Для нахождения статической октупольной поляризуемости атомов инертных газов использовался следующий подход.

В квадрупольном приближении возмущающий потенциал может быть записан так:

$$\delta\varphi_3 = -\left|\frac{\partial^2 E_z}{\partial z^2}\right| \frac{r^3}{2}\left(5\cos^3\theta - 3\cos\theta\right). \tag{27}$$

Отсюда для октупольной поляризуемости выражение будет иметь такой вид:

$$\alpha_3 = \frac{\eta_{03}^2}{\xi_3 \eta_{03} + 2\int_0^\infty r\varphi^{1/2}\eta_3(r)dr}\ , \tag{28}$$

где $\xi_3 = \dfrac{7\pi}{4\sqrt{2}}$,

$$\eta_{03} = \eta_3(\infty) = \int_0^\infty \varphi^{1/2}(r) r^8 dr\ . \tag{29}$$

Результаты расчетов квадрупольной поляризуемости в единицах $[a_0^5]$ и октупольной поляризуемости в единицах $[a_0^7]$ атомов гелия, неона, аргона и криптона даны в [14].

В данной работе основной задачей является вычисление дисперсионной константы C_8; будем считать, что она содержит несколько вкладов.

Рассмотрим первый из них квадруполь-дипольный. Физически картина такова. В первом (втором) атоме спонтанно возник квадруполь, поле которого индуцирует во втором (первом) атоме дипольный момент.

После усреднения квадруполь-дипольного вклада для гетероатомных пар получим

$$C_8^{Q-d} = \frac{9}{50}\left\{\alpha_2 \mu_1^2 \left\langle r_1^2 \right\rangle^2 + \alpha_1 \mu_2^2 \left\langle r_2^2 \right\rangle^2\right\}. \tag{30}$$

Для гомоатомных пар

$$C_8^{Q-d} = \frac{9}{25}\alpha\ \mu^2 \left\langle r^2 \right\rangle^2. \tag{31}$$

Другим вкладом будет диполь-квадрупольный, когда в первом (втором) атоме спонтанно возникает дипольный момент, а поле диполя индуцирует во втором (первом) атоме уже квадрупольный момент.

После усреднения для диполь-квадрупольной части нашей дисперсионной константы для гетероатомной пары получим

$$C_8^{d-Q} = \frac{1}{2}\left(\alpha_2^{(2)}\lambda_1^2\langle r_1\rangle^2 + \alpha_1^{(2)}\lambda_2^2\langle r_2\rangle^2\right). \tag{32}$$

Для гомоатомной пары, соответственно,

$$C_8^{d-Q} = \alpha^{(2)}\lambda^2\langle r\rangle^2. \tag{33}$$

Таким образом, с учетом обоих вкладов, для гетероатомных пар получим C_8 в виде

$$C_8 = \frac{9}{50}\left(\alpha_2\mu_1^2\langle r_1^2\rangle^2 + \alpha_1\mu_2^2\langle r_2^2\rangle^2\right) + \frac{1}{2}\left(\alpha_2^{(2)}\lambda_1^2\langle r_1\rangle^2 + \alpha_1^{(2)}\lambda_2^2\langle r_2\rangle^2\right). \tag{34}$$

Для гомоатомной пары

$$C_8 = \frac{9}{25}\alpha\ \mu^2\langle r^2\rangle^2 + \alpha^{(2)}\lambda^2\langle r\rangle^2. \tag{35}$$

Формулы для определения параметров λ и μ представлены в [15].

В рамках обсуждаемого подхода были рассчитаны Ван-дер- Ваальсовские константы C_8 для инертных газов. Показана хорошая точность модели, особенно для более тяжелых атомов (табл. 2).

Таблица 2

Дисперсионная константа C_8 (в атомных единицах)

He	Ne	Ar	Kr
He 18,7 14,2	36,6 34,0	148 146	206,3 206,0
Ne	87,4 82,0	346,3 330,0	445 440
Ar		1400.2 1345,0	1980 1900
Kr			2698 2700

Верхние строки этой таблицы – экспериментальные данные, нижние – расчеты в предлагаемой модели.

Рассмотрим кратко дисперсионную константу C_{10}. Отметим, что и C_{10} также содержит несколько вкладов.

Поэтому для гетероатомных пар можно получить C_{10} в виде

$$C_{10} = \frac{83}{150}\left(\alpha_1^{(2)}\mu_1^2\langle r_1^2\rangle^2 + \alpha_1^{(2)}\mu_2^2\langle r_2^2\rangle^2\right) + \frac{8}{9}\left(\alpha_2^{(3)}\lambda_1^2\langle r_1\rangle^2 + \alpha_1^{(3)}\lambda_2^2\langle r_2\rangle^2\right) +$$
$$+ \frac{1}{2}\left(\alpha_1\tau_2^2\langle r_2^3\rangle^2 + \alpha_2\tau_1^2\langle r_1^3\rangle^2\right). \tag{36}$$

Для гомоатомной пары:

$$C_{10} = \frac{83}{75}\alpha^{(2)}\mu^2\langle r^2\rangle^2 + \frac{16}{9}\alpha^{(3)}\lambda^2\langle r\rangle^2 + \alpha\tau^2\langle r^3\rangle^2. \tag{37}$$

Чтобы определить константу C_{10} необходимо знать дипольную, квадрупольную и октупольную поляризуемости. Известен ряд работ, где эти параметры можно найти в рамках тех или иных приближений, например, [6–9].

Выводы

1. В работе проведено обсуждение основных моделей расчета дисперсионных характеристик конденсированных сред. В основном были рассмотрены те модели, которые обладают высокой симметрией.

2. В рамках теории неоднородного электронного газа обсуждены формулы для определения вариационных параметров.

3. Рассмотрены аналитические выражения для мультипольных дисперсионных констант и мультипольных поляризуемостей.

Библиография

1. Бараш Ю.С. Силы Ван-дер-Ваальса. М.: Наука. Гл. ред. Физ.-мат. лит., 1988. 433 с.

2. Ухов В.Ф., Кобелева Р.М., Дедков Г.В., Темроков А.И. Электронно-статистическая теория металлов и ионных кристаллов. М.: Наука, 1982. 104 с

3.Гомбаш П. Статистическая теория атома и ее применение. М.: ИЛ, 1951. 326 с.

4. Теория неоднородного электронного газа / под ред. С. Лундквиста и Н. Марча. М.: Мир, 1987. 400 с.

5. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // УФН. 2002. Т. 172, № 3. С. 336–348.

6. Кяров А.Х., Темроков А.И. Дисперсионные силы в рамках вариационного метода // ЖЭТФ. 1994. Т. 106. Вып. 1. С. 69–76.

7. Кяров А.Х., Темроков А.И. Самосогласованный подход в расчете дисперсионных сил // Оптика и спектроскопия. 1997. Т. 82, № 5. С. 732–733.

8. Иванов О.В., Максимов Е.Г. Микроскопические вычисления электронной поляризуемости и динамики решетки ионных кристаллов // ЖЭТФ. 1995. Т. 108. Вып. 5 (11). С. 1841–1859.

9. Уланцев А.Д., Шевелько В.П. Статическая мультипольная поляризуемость атомов и ионов в модели Томаса – Ферми // Труды ФИАН. 1989. Т. 195. С. 179–194.

10 Strand T.G., Bonham R.A. Analytical expressions for the Hartree – Fock potential of neutral atoms and for the corresponding scattering factors for X rays and electrons // J. Chem. Phys. 1964. V. 40, N 6. P. 1686–1691.

11. Киржниц Д.А., Лозовик Ю.Е., Шпатаковская Г.В. Статистическая модель вещества // УФН. 1975. Т. 117. Вып. 9. С. 3–47.

12. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. 1964. V. 136. Is 3B. P. 864–871.

13. Кяров А.Х., Савинцев А.П. Статическая поляризуемость атомов // Известия КБГУ. 2011. Т. 1. № 3. С. 54–59.

14. Кяров А.Х., Савинцев А.П. Поляризуемость в теории функционала плотности // Известия КБГУ. 2014. Т. 4, № 1. С. 98–103.

15. Кяров А.Х., Савинцев А.П. Дисперсионное взаимодействие атомов инертных газов // Известия КБГУ. 2014. Т. 4, № 3. С. 35–43.

ХИМИЯ

УДК 541.64:542.954

УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

[1]Беев А.А., [1]Хаширова С.Ю., [1]Шокумова М.У., [1]Беева Д.А.*, [2]Кодзокова М.Х.

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
[2]Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова

***d.beeva@mail.ru**

В работе предложен новый, усовершенствованный способ получения полимеров, получаемых в растворе методом высокотемпературной неравновесной поликонденсации. Способ позволяет оперативно следить за ходом реакции поликонденсации, используя физические параметры побочных, низкомолекулярных продуктов реакции.

Ключевые слова: неравновесная поликонденсация, температура кипения, полиэфирэфиркетон, полисульфон, полифениленсульфон.

IMPROVED METHOD FOR OBTAINING POLYMERS IN SOLUTION UNDER HIGH-TEMPERATURE IMPROVED METHOD FOR OBTAINING POLYMERS IN SOLUTION UNDER HIGH-TEMPERATURE NON-EQUILIBRIUM POLYCONDENSATION POLYCONDENSATION

[1]Beev A.A., [1]Khashirova S.Yu., [1]Shokumova M.U., [1]Beeva D.A., [2]Kodzokova M.Kh.

[1]Kabardino-Balkarian State University
[2]Kabardino-Balkarian State Agrarian University

The paper proposes a new, improved method for obtaining polymers obtained in solution by the method of high-temperature non-equilibrium polycondensation. The method allows you to quickly monitor the progress of the polycondensation reaction, using the physical parameters of side, low molecular weight reaction products.

Keywords: nonequilibrium polycondensation, boiling point, polyetheretherketone, polysulfone, polyphenylenesulfone.

Введение

Разработка новых и усовершенствование существующих способов получения химической продукции является одним из важных и приоритетных направлений деятельности в современной химической технологии. К ним относятся и реакции поликонденсации, в частности неравновесные, прово-

димые в растворе. По таким реакциям в настоящее время получают широкий ассортимент высокомолекулярных соединений (ВМС), обладающих высокими эксплуатационными показателями – стабильностью температурных и физико-механических характеристик в условиях длительного воздействия экстремальных факторов, таких как высокие и низкие температуры, пламя, искры, пониженное и повышенное давление, радиация и другие. Во многих отраслях современной высокотехнологичной техники (авиакосмической, электронной, наземном транспорте и прочих) стали незаменимыми полимеры, получаемые реакциями неравновесной поликонденсации в растворе – полисульфоны, полифениленсульфоны, полиэфиркетоны, полиэфирэфиркетоны, полигидроксиэфиры, поликарбонаты, полиамиды, полиимиды и их многочисленные сополимерные производные.

Неравновесные высокотемпературные поликонденсационные реакции между мономерами протекают за счет содержащихся в них атомов или атомных групп различной физико-химической природы: гидроксильной, карбоксильной, аминной, высокоподвижного водорода, галогена, галогенангидридной, нитронной и других. Образующиеся побочные низкомолекулярные продукты удаляются из сферы реакции в виде осадков, газов, летучих, легко конденсирующихся паров. В последнем случае низкомолекулярный продукт, например, вода отгоняется из реакционной среды в виде паров азеотропной смеси [1, 2] с каким-либо растворителем. Одним из наиболее простых и перспективных способов получения полимеров является так называемый метод азеотропной поликонденсации. В этом случае, синтез ВМС осуществляют в таком растворителе, который при кипении с низкомолекулярным побочным продуктом реакции дает азеотропную смесь, кипящую при более низкой температуре, чем растворитель.

Эксперимент

Синтез полиэфирэфиркетона из 4,4'-диоксидифенилпропана и 4,4'-дифторбензофенона с использованием усовершенствованной установки. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, усовершенствованной ловушкой Дина-Старка (позволяет следить за температурой отгоняемых паров) и приспособлением для ввода газообразного азота, загружают 45,656 г. ДОФП, 43,641 г. ДФБФ, 35,935 г. карбоната калия, 400 мл. N,N-диметилацетамида. Включают мешалку и подачу газообразного азота. Содержимое реакционной колбы нагревают, отгоняя воду в виде азеотропной смеси с ДМАА. По термометру, установленному на переходном устройстве, наблюдают за температурой кипения азеотропной смеси ДММА-H_2O. Из приемника, периодически отбирают пробы и проверяют динамику какого-нибудь физического параметра, например, показателя преломления жидкости. После полной отгонки воды, температура отгоняющихся паров принимает постоянное значение. Реакционную смесь охлаждают, и осаждают полимер в виде суспензии, прикапывая к подкисленной воде при интенсивном перемешивании. Осадок полиэфирэфиркетона отфильтровывают, промывают дистиллированной водой от ионов и N,N-диметилацетамида, сушат и определяют теплофизические и физико-механические свойства.

Результаты и обсуждение

Типичная установка по получению полимеров в растворах методом высокотемпературной неравновесной азеотропной поликонденсации приведена на рис. 1а. Как видно из рис. 1а, пары азеотропной смеси при кипении поступают через переходное устройство (3) на обратный холодильник (5), где они конденсируются и поступают в приемное устройство (4). О завершении реакции поликонденсации судят визуально, по окончании выделения низкомолекулярных продуктов.

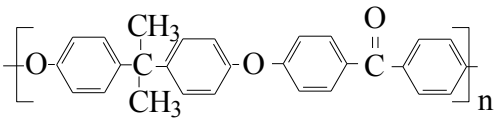
а б

Рис. 1. Типичная установка по получению полимеров в растворах методом высокотемпературной неравновесной азеотропной поликонденсации: а – обычная; б – усовершенствованная.
1 – реакционная колба; 2 – механическая мешалка: 3 – переходное устройство;
4 – приемник отгоняемой жидкости; 5 – обратный холодильник;
6 – термометр для контроля температуры отгоняемых паров

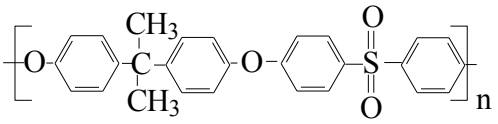
При обычном способе проведения высокотемпературной неравновесной азеотропной поликонденсации, трудно судить о степени завершенности реакции, особенно в тех случаях, когда нет необходимости получить супервысокомолекулярные полимеры. Большинство промышленно получаемых поликонденсационных полимеров перерабатывают методом экструдирорвания, а полимеры с высокой вязкостью, что свойственно супервысокомолекулярным соединениям (полисульфоны, полифениленсульфоны, полиэфиркетоны, полиэфирэфиркетоны, и многие другие), из-за низкого показателя текучести расплава невозможно переработать этим методом.

Исходя из изложенного, предлагается новая, усовершенствованная, более информативная методика проведения высокотемпературных, поликондесационных реакций в растворе. Сущность ее заключается в том, что в переходное устройство аппарата Дина-Старка установлено дополнительное колено, куда устанавливается термометр (см. рис. 1б). Это позволяет следить за температурой отгоняющихся паров азеотропной смеси, а также некоторыми их физическими параметрами, например, за их показателем преломления, ИК-спектрами и прочими. С протеканием реакции поликонденсации в определенном временном интервале эти показатели меняются. Наступление постоянства отслеживаемых физических параметров отгоняемых паров азеотропной смеси можно считать временем завершения реакции. Способ позволяет останавливать реакцию поликонденсации, не доводя до момента, когда получается слишком высоковязкий полимер. Для полисульфонов, полифениленсульфонов, полиэфиркетонов, полиэфирэфиркетонов достаточно получить полимеры, приведенные вязкости которых находятся в интервале 0,55–0,75 дл/г. Они хорошо перерабатываются методом экструдирования (ПТР – 20–30 г/10 мин, при нагрузке 5 кг/см^2) и обладают высоким комплексом эксплуатационных показателей, как теплофизических, так и физико-механических.

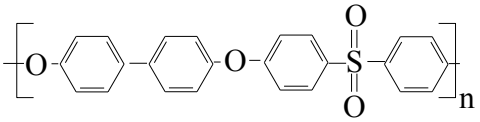
В представленной работе проведены синтезы по получению трех полимеров в растворах методом высокотемпературной неравновесной азеотропной поликонденсации с использованием усовершенствованной установки. Реакции осуществлены с использованием в качестве растворителей N,N-диметилацетамида (ДМАА) и N-метил-пирролидона (N-МП). Получены полимеры приводимых ниже формул



(1)



(2)



(3)

где, (1) – полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) на основе 4,4'-диоксидифенилпропана (ДОФП) и 4,4'-дифторбензофенона (ДФБФ); (2) – полисульфон на основе ДОФП и 4,4'-дихлордифенилсульфона (ДХДФС); (3) – полифениленсульфон на основе 4,4'-диоксидифенила (ДОДФ) и ДХДФС.

На рис. 2 и 3 представлены зависимости температур кипения азеотропных смесей ДМАА-H_2O и N-МП-H_2O от времени в реакциях синтеза полиэфирэфиркетона, полисульфона и полифениленсульфона. Термометр, установленный в дополнительном колене переходного устройства, позволяет адекватно оценивать течение реакций поликонденсации.

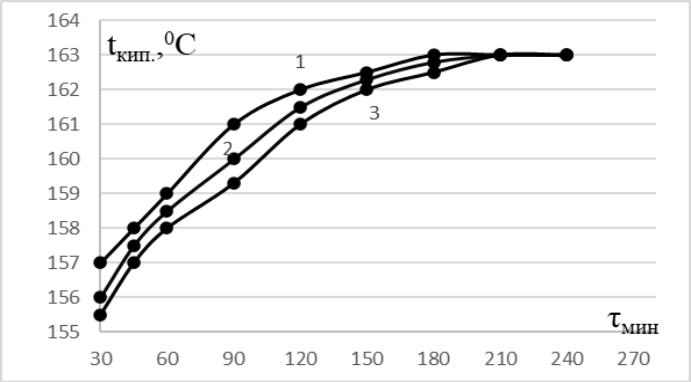


Рис. 2. Зависимость температур кипения азеотропных смесей ДМАА-H_2O от времени в реакциях синтеза: 1 – ПЭЭК на основе ДОФП и ДФБФ; 2 – полисульфон на основе ДОФП и ДХДФС; 3 – полифениленсульфон на основе ДОДФ и ДХДФС

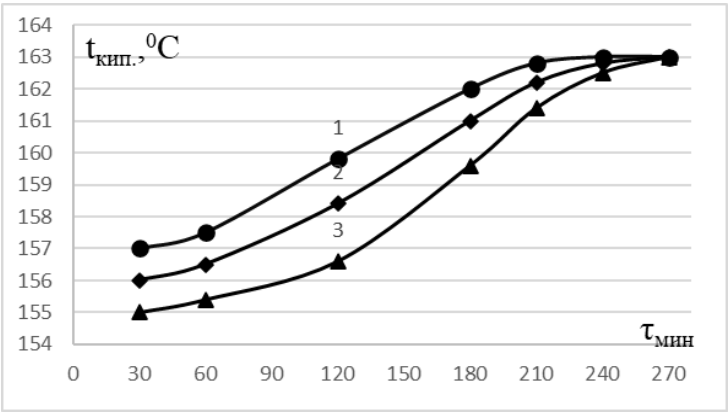


Рис. 3. Зависимость температур кипения азеотропных смесей N-МП -H_2O от времени в реакциях синтеза: 1 – ПЭЭК на основе ДОФП и ДФБФ; 2 – полисульфон на основе ДОФП и ДХДФС; 3 – полифениленсульфон на основе ДОДФ и ДХДФС

Можно заметить, что при определенном времени синтеза, температуры кипения отгоняемых паров азеотропных смесей ДМАА-H_2O и N-МП-H_2O принимают постоянные значения. Для каждой конкретной реакции это время указывает на завершение процесса поликонденсации.

На рис. 4 и 5 даны зависимости приведенных вязкостей полимеров от времени в N,N-диметилацетамиде и N-метилпирролидоне.

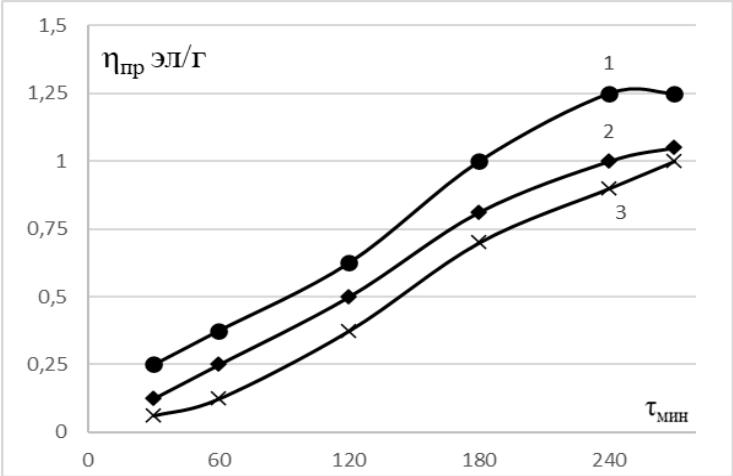


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости от времени в реакциях синтеза:
1 – ПЭЭК на основе ДОФП и ДФБФ; 2 – полисульфон на основе ДОФП и ДХДФС;
3 – полифениленсульфон на основе ДОДФ и ДХДФС. Растворитель – ДМАА

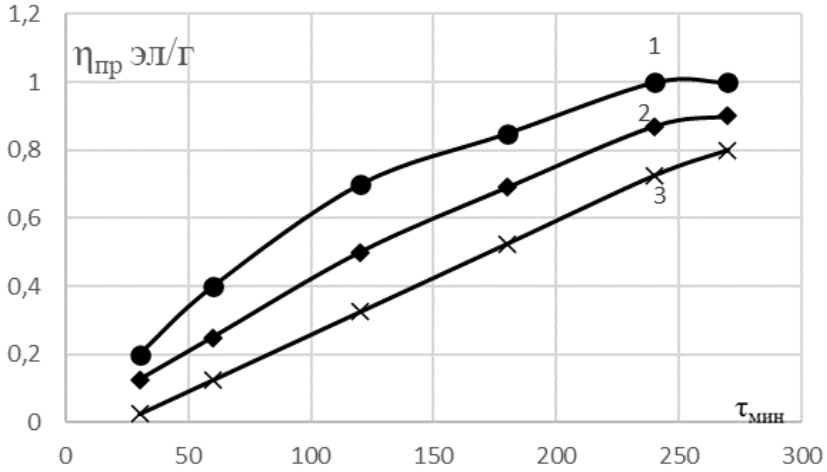


Рис. 5. Зависимость приведенной вязкости от времени в реакциях синтеза:
1 – ПЭЭК на основе ДОФП и ДФБФ; 2 – полисульфон на основе ДОФП и ДХДФС;
3 – полифениленсульфон на основе ДОДФ и ДХДФС. Растворитель – N-МП

Из рис. 4 и 5 видно, что достаточно 2,5–3,5 часа поликонденсации, чтобы получить удобные для переработки полимерных субстанции, в зависимости от используемого растворителя.

Рис. 6 демонстрирует симбатное изменение показателя преломления азеотропных смесей ДМАА-H_2O в реакциях синтеза приводимых полимеров. Показатели преломления азеотропных смесей с увеличением времени поликонденсации повышаются, приближаясь к значению показателя преломления чистого N,N-диметилацетамида.

Корректность и эффективность получения полимеров и сополимеров предложенным в данной работе способом подтверждена множеством экспериментальных результатов [3–10].

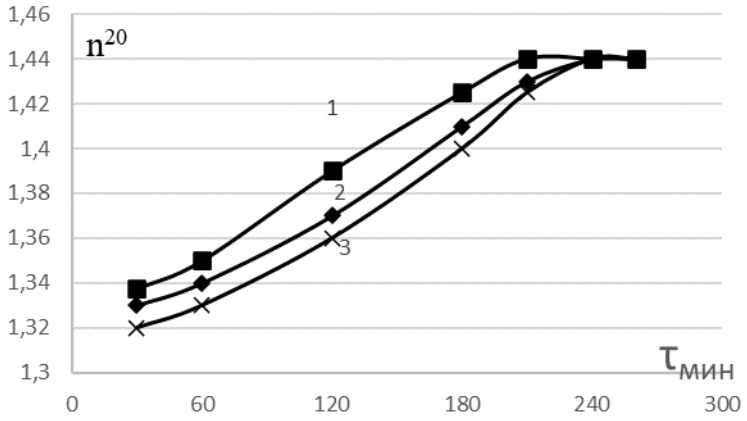


Рис. 6. Динамика значений показателя преломления азеотропных смесей ДМАА-H_2O в реакциях синтеза: 1 – ПЭЭК на основе ДОФП и ДФБФ; 2 – полисульфон на основе ДОФП и ДХДФС; 3 – полифениленсульфон на основе ДОДФ и ДХДФС

Выводы

Разработан эффективный способ получения высокомолекулярных соединений, протекающих в растворах, в условиях высокотемпературных неравновесных поликонденсационных процессов, сопровождающихся образованием низкомолекулярных побочных продуктов. Корректность разработанного способа получения полимеров показана на примерах синтеза полиэфирэфиркетонов, сополиэфирэфиркетонов, полисульфонов, полифениленсульфонов и их сополимеров.

Библиография

1. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси. Справочник. Л.: Химия, 1971. 848 с.

2. Сваровская Н.А., Ерченкова Е.К., Фролов В.И. Фазовое равновесие бинарных растворов. Методич. указ. к лаборат. практикуму по курсу «Физическая химия растворов». М., 2008. 41 с.

3. Патент РФ № 2693696. Ароматические сополиариленэфиркетоны и способ их получения / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Жанситов А.А., Микитаев А.К. Опубл. 04.07.2019 г. Бюл. № 19.

4. Патент РФ № 2688142. Ароматические сополиэфирсульфонкетоны и способ их получения / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Жанситов А.А., Микитаев А.К. Опубл. 20.05.2019 г. Бюл. № 14.

5. Патент РФ № 2691394. Ароматические сополиэфирсульфонкетоны и способ их получения / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Жанситов А.А., Микитаев А.К. Опубл. 13.06.2019 г. Бюл. № 17.

6. Патент РФ № 2698719. Ароматические сополиэфирсульфонкетоны и способ их получения / Хаширова С.Ю., Беев А.А., Беева Д.А., Шокумова М.У. Опубл. 29.08.2019 г. Бюл. № 25.

7. Патент РФ № 2698714. Ароматические хлорсодержащие сополиэфирсульфонкетоны и способ их получения / Хаширова С.Ю., Беев А.А., Беева Д.А., Шокумова М.У. Опубл. 29.08.2019 г. Бюл. № 25.

8. Патент РФ № 2688943. Ароматический огнестойкий полиэфирэфиркетон и способ его получения / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. Опубл. 23.05.2019 г. Бюл. № 15.

9. Патент РФ № 2698716. Ароматические огнестойкие сополиариленэфиркетоны и способ их получения / Хаширова С.Ю., Беев А.А., Беева Д.А., Шокумова М.У. Опубл. 29.08.2019 г. Бюл. № 25.

10. Патент РФ № 2710365. Ароматические сополиэфирсульфонкетоны повышенной огнестойкости / Хаширова С.Ю., Беев А.А., Беева Д.А., Шокумова М.У. Опубл. 26.12.2019 г. Бюл. № 36.

УДК 678.622

ТВЕРДОФАЗНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И РЕОЛОГИЯ ЕГО РАСТВОРОВ

[1]Беева Д.А.*, [1]Беев А.А., [2]Борисов В.А., [1]Хаширова С.Ю., [1]Гучинов В.А.

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
[2]Ведущий НИИ химической технологии Госкорпорации Росатом

d.beeva@mail.ru

Исследованы реакции твердофазной поликонденсации образцов вторичного полиэтилентерефталата различных производителей. Определена динамика изменения реологических свойств растворов вторичного полиэтилентерефталата до и после процесса поликонденсации.

Ключевые слова: вторичный полиэтилентерефталат, вязкость, переэтерификация, твердофазная поликонденсация.

SOLID-PHASE POLYCONDENSATION OF SECONDARY POLYETHYLENE TEREPHTHALATE AND THE RHEOLOGY OF ITS SOLUTIONS

[1]Beeva D.A., [1]Beev A.A., [2]Borisov V.A., [1]Khashirova S.Yu., [1]Guchinov V.A.

[1]Kabardino-Balkarian State University
[2]Leading Research Institute of Chemical Technology of the State Corporation Rosatom

The reactions of solid-phase polycondensation of samples of secondary polyethylene terephthalate from various manufacturers have been studied. The dynamics of changes in the rheological properties of solutions of secondary polyethylene terephthalate before and after the polycondensation process has been determined.

Keywords: secondary polyethylene terephthalate, viscosity, transesterification, solid-state polycondensation.

В настоящее время, процессы использования и утилизации вторичных полимеров для получения ценных продуктов приобретают все возрастающее значение. К таковым относятся термопластичные сложные полиэфиры на основе терефталевой кислоты, в частности полиэтилентерефталат (ПЭТ) электроизоляционного и конструкционного назначений. Вместе с тем, по мере того как спрос на ПЭТ в мире растет, увеличивается и количество отходов. Во многих странах отходы ПЭТ составляют не менее 30 % от всего объема отходов полимерной продукции. В связи с этим, начиная с конца 20-го века, в мире существует проблема утилизации вторичного полиэтилентерефталата. Формирование рынка и производственных процессов переработки отходов полиэтилентерефталата органически переплетены с решением экологических и экономических проблем.

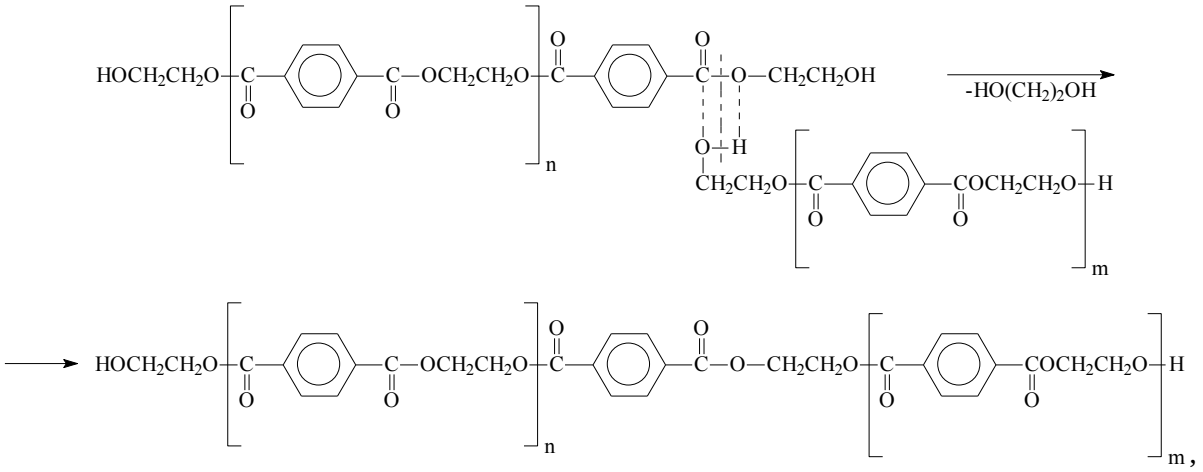
Проведенные в работе исследования показали, что вторичный полиэтилентерефталат может быть успешно вовлечен в повторный производственный цикл после твердофазной поликонденсации, в результате которой получаются высокомолекулярные продукты с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Результаты проведенных исследований также показали, что использование органомодифицированных слоистых силикатов в качестве наполнителя вторичного ПЭТ приводит к увеличению модуля упругости, прочности, повышению термической стабильности и устойчивости к горению.

С целью получения высокомолекулярных продуктов на основе вторичного ПЭТ с улучшенными физико-химическими, диэлектрическими свойствами, гидролитической стойкостью и незначительным содержанием концевых карбоксильных групп, синтезы осуществляли способом твердофазной поликонденсации (ТФПК) [1, 2].

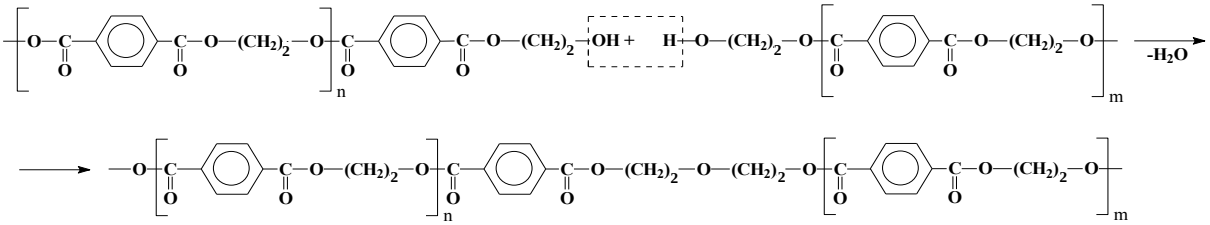
Обычно при поликонденсации олигомеров процесс протекает в две стадии. В начале поликонденсации в расплаве или растворе получают сравнительно низкомолекулярные соединения – олигомеры (преполимеры, форполимеры). Дальнейшую их поликонденсацию проводят уже в самой твердой фазе. Таким образом, поликонденсация в этом случае протекает при температуре выше температуры плавления мономера, но ниже температуры плавления полимера [3, 4].

В нашем случае суть метода заключается в том, что предварительно высушенный вторичный ПЭТ подвергается термической обработке в атмосфере инертного газа или вакууме.

Увеличение степени поликонденсации полимера происходит за счет взаимодействия карбоксильной и гидроксильной групп двух макромолекул с образованием сложноэфирной связи и выделением этиленгликоля



реакции гидроксильных групп макромолекул с образованием простой эфирной связи и выделением воды.



При поликонденсации олигомеров и полимеров в твердой фазе, как и при других способах проведения процесса поликонденсации, глубина процесса определяет молекулярную массу полимера, т.е. с ростом глубины процесса увеличивается молекулярная масса продукта. Было установлено, что реакция протекает в узком интервале – ниже температур плавления мономеров не более чем на 15–30 °С, а при более низких температурах не идет совсем [5, 6].

Полученные результаты и условия проведения твердофазной поликонденсации отражены в табл. 1.

Из табл. 1 можно сделать заключение, что оптимальными условиями для твердофазной поликонденсации образцов вторичного ПЭТ являются температура – 230 °С и продолжительность реакции – 8 часов.

Твердофазную поликонденсацию проводили при различных условиях (температура, время).

Полученные данные показывают, что у вторичного ПЭТ вязкость при твердофазной поликонденсации увеличивается в 1,2–1,5 по сравнению со значением вязкости исходных образцов вторичного ПЭТ до ТФПК (табл. 1).

Таблица 1

Основные параметры реакций и некоторые свойства полиэфиров

№ п/п	Вторичный полимер	Вид вторичного ПЭТ	[η], дл/г до ТФПК	Условия ТФПК		[η], дл/г после ТФПК
				T, °C	t, час	
1	ПЭТ-1 (В-ПЛАСТ)	гранулят	0,63	220	4	0,76
					8	0,80
					12	0,79
				230	4	0,78
					8	0,85
					12	0,84
2	ПЭТ-2 (АкваЭкоРесурс)	хлопья	0,48	220	4	0,58
					8	0,76
					12	0,77
				230	4	0,69
					8	0,80
					12	0,78
3	ПЭТ-3 (ПЭТ-технология)	хлопья	0,55	220	4	0,72
					8	0,80
					12	0,78
				230	4	0,77
					8	0,83
					12	0,81
4	ПЭТ-4 (Гелиос-Байкал)	гранулят	0,61	220	4	0,74
					8	0,82
					12	0,80
				230	4	0,78
					8	0,84
					12	0,82

Из табл. 1 видно, что с увеличением времени проведения твердофазной поликонденсации до 8–12 часов, при температуре 220–230 °С вязкость увеличивается, далее начинает снижаться. При температуре 230 °С достигаются более высокие значения вязкости. Отсюда следует, что оптимальные условия для твердофазной поликонденсации – время 8 часов при температуре 230 °С.

Вискозиметрический метод – наиболее простой и доступный метод определения молекулярной массы полимеров. Зная молекулярную массу полимера можно правильно выбрать режим его переработки и область применения. Этот метод является косвенным и требует определения констант в уравнении, выражающем зависимость вязкости от молекулярной массы.

Для определения вязкости раствора полимера измеряют время истечения t_o и t (в сек.), равных объемов растворителя и раствора через капилляр вискозиметра при заданной постоянной температуре. Концентрацию раствора (C) обычно выражают в граммах на 100 мл растворителя; для измерения вязкости используют растворы с $C < 1$ г/100 мл.

Относительная вязкость $(\eta_{отн})$ представляет собой отношение времени истечения раствора к времени истечения растворителя

$$\eta_{отн} = \frac{t}{t_0} \succ 1.$$

Удельной вязкостью $\eta_{уд}$ называют отношение разности времени истечения раствора полимера и растворителя к времени истечения растворителя

$$\eta_{уд} = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_{отн} - 1 \succ 0.$$

Приведенной вязкостью $(\eta_{пр})$ называют отношение удельной вязкости раствора полимера к его концентрации.

Характеристической вязкостью $[\eta]$ называют предельное значение отношения $\eta_{уд}/C$ или $(или \ln \eta_{отн}/C)$ при концентрации раствора, стремящейся к нулю. Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяют путем графической экстраполяции значений $\eta_{уд}/C$ $(или \ln \eta_{отн}/C)$, полученных для нескольких концентраций к нулевой концентрации.

Методом вискозиметрии исследованы вязкостные свойства всех образцов вторичного полиэтилентерефталата. Вязкость исследуемых образцов определяли до процесса твердофазной поликонденсации и в ходе её протекания для растворов различной концентрации. Путем графической экстраполяции значений $\eta_{пр}/C$, полученных для нескольких концентраций, к нулевой концентрации определяли значения характеристической вязкости для растворов полиэтилентерефталата до и в процессе твердофазной поликонденсации. Из табл. 1 видно, что значения характеристической вязкости увеличиваются в зависимости от условий твердофазной поликонденсации. Полученные значения вязкостей отражены в табл. 2–5.

Таблица 2

Вязкости* растворов полиэтилентерефталатов при различных концентрациях образец № 1 (промышленный) согласно табл. 1

Концентрация, %	Температура, °С			
	220			
	Время, ч			
	0	4	8	12
	$\eta_{пр}$, дл/г			
0,125	0,62	0,75	0,79	0,78
0,25	0,61	0,76	0,81	0,79
0,5	0,65	0,76	0,80	0,80
[η], дл/г	0,63	0,76	0,80	0,79

*вязкость измеряли в феноле при 50 °С.

Таблица 3

Вязкости* растворов полиэтилентерефталатов при различных концентрациях образец № 2 согласно таблице 1

Концентрация, %	Температура, °С			
	220			
	Время, ч			
	0	4	8	12
	$\eta_{пр}$, дл/г			
0,125	0,49	0,57	0,76	0,77
0,25	0,48	0,58	0,75	0,76
0,5	0,50	0,59	0,76	0,78
[η], дл/г	0,48	0,58	0,76	0,77

*вязкость измеряли в феноле при 50 °С.

Таблица 4

Вязкости* растворов полиэтилентерефталатов при различных концентрациях образец № 3 согласно табл. 1

Концентрация, %	Температура, °С			
	220			
	Время, ч			
	0	4	8	12
	$\eta_{пр}$, дл/г			
0,125	0,53	0,71	0,79	0,79
0,25	0,55	0,72	0,81	0,78
0,5	0,56	0,73	0,80	0,78
[η], дл/г	0,55	0,72	0,80	0,78

*вязкость измеряли в феноле при 50 °С.

Таблица 5

Вязкости* растворов полиэтилентерефталатов при различных концентрациях образец № 4 согласно табл. 1

Концентрация, %	Температура, °С			
	220			
	Время, ч			
	0	4	8	12
	$\eta_{пр}$, дл/г			
0,125	0,60	0,73	0,82	0,80
0,25	0,61	0,74	0,81	0,81
0,5	0,63	0,74	0,83	0,80
[η], дл/г	0,61	0,74	0,82	0,80

*вязкость измеряли в феноле при 50 °С.

С помощью формулы, выражающей зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы (уравнение Марка – Хаувинка), были рассчитаны молекулярные массы полиэтилентерефталатов [6]

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha}.$$

Значения констант К и α для пары полимер-растворитель (полиэтилентерефталат-фенол) при температуре 50 ºС составляют

$K=5{,}52\cdot10^{-4}$; $\alpha=0{,}71$, поэтому

$$[\eta] = 5{,}52\cdot10^{-4}\cdot M^{0{,}71},$$

откуда

$$\lg M = (\lg[\eta] - \lg 5{,}52 + 4)/0{,}71.$$

Рассчитанные значения молекулярных масс полиэтилентерефталатов представлены в табл. 6.

Таблица 6

Характеристические вязкости и рассчитанные значения молекулярных масс вторичных полиэтилентерефталатов

№ п/п	Полимер	[η], дл/г		$M_п\times10^{-3}$	
		До ТФПК	После ТФПК	До ТФПК	После ТФПК
1	ПЭТ-1	0,63	0,85	15,6	21,0
2	ПЭТ-2	0,48	0,80	11,9	19,8
3	ПЭТ-3	0,55	0,83	13,6	20,5
4	ПЭТ-4	0,71	0,84	15,1	20,7

Из табл. 6 следует, что значения найденных величин молекулярной массы находятся в интервале значений $(11{,}9–15{,}6)\times10^3$ для вторичного ПЭТ до ТФПК и $(19{,}8–21{,}0)\times10^3$ – после ТФПК. В результате синтеза полиэтилентерефталата молекулярная масса увеличивается в среднем на 5000–10000, что должно приводить к повышению физико-механических свойств.

Библиография

1. Торопцева А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии ВМС. М.: Химия, 1996. 183 с.
2. Борисов В.А. Некоторые направления рециклинга вторичного полиэтилентерефталата: дисс. ... канд. технич. наук. Нальчик, 2013. 131 с.
3. Соколов Л.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979. 215 с.
4. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1992. 512 с.
5. Геллер В.Э., Баранова С.А., Жесткова Л.И., Айзенштейн Э.М., Шаблыгин М.В. Влияние скорости формования на структурообразование при вытягивании полиэфирных нитей // Химические волокна. 1978. № 2. С. 21–24.
6. https://ru.wikipedia.org/wiki/Уравнение Марка_—_Куна_—_Хаувинка.

УДК 691.175.5.8

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА И КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ В МЕДИЦИНСКОЙ ПРАКТИКЕ

Виндижева А.С.*, Хаширова С.Ю., Хараева З.Ф., Гавашели Г.Ш., Долбин И.В., Хаширов А.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

***amina.vindizheva@mail.ru**

Представлен обзор литературы по известным способам получения полиэфирэфиркетона и композитам на его основе, используемых в медицинской практике для изготовления имплантатов. Обобщены основные вещества, используемые при синтезе ПЭЭК, а также модификаторы, включающие в композиционные материал на основе ПЭЭК.

Ключевые слова: магнетит, серпентинит, полимеры, бисовместимость, полиэфирэфиркетон, имплантант.

USE OF POLYETHEREFIRKETONE AND COMPOSITES BASED ON ITS IN MEDICAL PRACTICE

Vindizheva A.S., Khashirova S.Yu., Kharaeva Z.F., Gavasheli G.Sh., Dolbin I.V., Khashirov A.A.

Kabardino-Balkarian State University

A review of the literature on known methods for the production of polyether ether ketane and composites based on it, used in medical practice for the manufacture of implants, is presented. The main substances used in the synthesis of PEEK, as well as modifiers included in the composite material based on PEEK, are summarized.

Keywords: magnetite, serpentinite, polymers, biocompatibility, polyetheretherketone, implant.

В последнее время создаются альтернативные полимеры и композиционные материалы на их основе для замены традиционных материалов, используемых для изготовления имплантатов [1]. Как показала медицинская практика, идеальный материал имплантата должен быть биосовместимым, инертным, механически прочным и легко поддающимся формованию. Из области науки и техники известны полимерные материалы, соответствующие указанным требованиям – полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), полиэфиркетонкетон (ПЭКК) и полифениленсульфон (ППСУ). Особый интерес представляет полимерный материал ПЭЭК и композиты на его основе. ПЭЭК с успехом заменяет титановые и керамические имплантаты [2]. Спектр его использования в хирургических операциях велик: ортопедических, позвоночных, челюстно-лицевых, черепных и т.д. На рис. 1 проиллюстрировано применение изделий из ПЭЭК в качестве имплантатов.

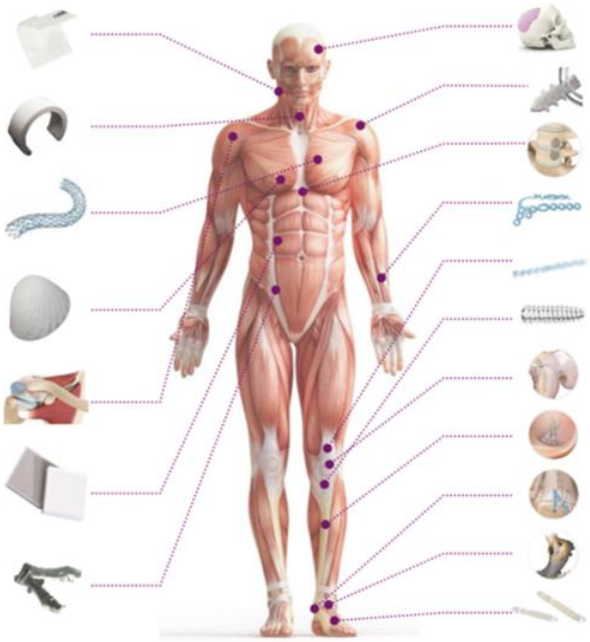


Рис. 1. Использование имплантатов ПЭЭК

Выбор данного полимерного материала обоснован многими факторами. Он обладает рядом достоинств: биосовместимостью, улучшенными прочностными характеристиками, низким весом, податлив при 3D-печати, термостойкостью, низкими значениями водопоглощения. В табл. 1 представлены основные преимущества ПЭЭК – материалов в медицине.

Таблица 1

Основные свойства имплантатов из PEEK

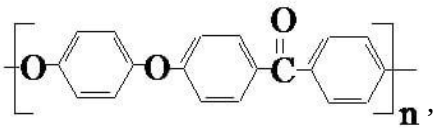
№	Свойства	Описание
1	Биосовместимость	– Легко взаимодействует с человеческим телом и увеличивает вероятность успешного применения в медицине, например, при замене протезов, стентов и других медицинских имплантатов; – не проявляет токсичных свойств, при вживлении в организм.
2	Меньший вес	– Обладают незначительным весом по сравнению с другими традиционными материалами; – легкие имплантаты из ПЭЭК повышают комфорт и качество жизни пациента.
3	Хорошие механические свойства	– Выдерживают и не деформируются при нагрузке всего тела – обеспечивают постоянную работу при изменении температуры тела; – обладают высокой жесткостью, стабильностью модуля и химической стойкостью.
4	Низкое влагопоглощение	– Требуется меньше времени на высыхание, что подходит для медицинских целей
5	Высокая гибкость	– Материал ПЭЭК легко сгибается, не ломаясь

Кроме того, ПЭЭК проявляет свойства химической инертности, может быть стерилизован паром или гамма-облучением, а также имеет толщину и эластичность, сопоставимую с кортикальной костной тканью [3]. Кроме того, он радиопрозрачен и немагнитен. Учитывая все представленные характеристики, можно с уверенностью утверждать, что ПЭЭК считается хорошей альтернативой другим известным аналогам [4].

Исследования рынка ПЭЭК-материалов показало, что на сегодняшний день наиболее известными марками ПЭЭК, используемыми в медицинской практике, являются: ПЭЭК-OPTIMA® полимер и соединение; MOTIS® полимер; ENDOLIGN® композит; ПЭЭК-CLASSIX® полимер [5].

С целью выявления разработок в области синтеза ПЭЭК, используемого в медицине, был проведен анализ научной и патентно-технической литературы, который показал, что ведущим разработчиком технологии получения ароматических полиэфиров, содержащих кетоновые связи в цепи полимера, является компания ICI (Imperial Chemical Industries, Великобритания), создавшая в середине 70-х гг. XX в. основную технологию нуклеофильной поликонденсации бисфенола и дигалогена в присутствии реагента, обладающего нуклеофильной активностью, например, солей щелочных металлов. В 1978 г. ICL осуществила выпуск торговой марки ПЭЭК – Victrex. К числу первых публикаций в направлении получения ПЭЭК относится работа [6], сущность которой заключается во взаимодействии карбоната щелочного металла с эквимольным количеством двухатомного фенола и дигалогенбензеноидного соединения, имеющего инертную электронообменную группу. Патент [7] описывает состав с уменьшенным количеством карбоната щелочного металла, фторфенола или дифторбензеноидных соединений взамен части или всего количества галогенсодержащих реагентов. В патенте [8] предложен способ получения твердого кристаллического ПЭЭК. Его получают взаимодействием ароматических диола и дигалогенового соединения с использованием смеси карбоната натрия (или бикарбоната) и второго карбоната, щелочной металл которого обладает более высоким атомным весом, чем у натрия. Кроме того, возможно использование смеси карбонатов натрия и калия. Фирма Amoco Corp. (США) представила улучшенный (ускоренный) способ получения высокомолекулярных линейных полиарилэфиров и полиарилэфиркетонов, в том числе ПЭЭК [9]. Изобретение описывает состав из одного бисфенола и одного дигалогенбензеноидного соединения и/или галогенфенола, с использованием комбинаций карбоната натрия или щелочноземельного металла (и/или бикарбонатов) и соли калия, рубидия или цезия с органической кислотой, или комбинации этих солей. Согласно другому способу описанному в [10], ПЭЭК получен взаимодействием дигалогенового соединения (предпочтительно, 4,4'-дифторбензофенона) с бисфенолом и/или галогенфенолом (предпочтителен гидрохинон) в присутствии карбоната или гидрокарбоната щелочных и/или щелочно-земельных металлов (предпочтительна смесь карбоната натрия и карбоната калия) в высококипящем апротонном растворителе (предпочтителен ДФС) в температурном интервале от 250 до 350 °С с последующим извлечением реакционной смеси из реактора и ее обработки. В патенте [11] предлагается метод достижения требуемого значения молекулярной массы целевого полимера, в частности, ПЭЭК, поликонденсацией бисфенола и дигалогенового соединения в присутствии карбоната щелочных и/или щелочноземельных металлов в высококипящем растворителе, путем введения добавки исходного реагента – бисфенола или галогенового соединения в ходе процесса поликонденсации. Способ получения порошка ПЭЭК описан в патенте [12]. Его получают путем самопроизвольного застывания раствора ПЭЭК в высококипящем органическом растворителе (предпочтительно, в дифенилсульфоне). Представленным методом возможно получить полимер со среднечисленным диаметром частиц d 50 от 1 до 300 мкм (предпочтительно, от 20 до 50 мкм). В патенте [13] приводится способ получения исходного ПЭЭК, в соответствии с которым в реактор при температуре 60 °С последовательно загружают дифенилсульфон, гидрохинон, 4,4'-дифторбензофенон, карбонат натрия и карбонат калия. В работе [14] описан нуклеофильный способ получения ПЭЭК с использованием исходных веществ – гидрохинона, дифторбензофенона, дифенилсульфона, карбоната калия и карбонат натрия. В результате проведенной работы авторами исследования выбран оптимальный состав катализатора (nK_2CO_3:nNa_2CO_3=3:2), который позволяет получить ПЭЭК с заданными свойствами. Кроме того, авторы утверждают, что такой состав позволяет избежать затвердевания реакционной массы на начальной стадии реакции из-за быстрого образования нерастворимого при низких температурах фенолята. Уменьшение количества карбоната калия приводит к уменьшению скорости образования фенолята и позволяет плавно увеличивать температуру реакционной массы. Отечественными исследователями описан способ [15] получения полиэфирэфиркетона нуклеофильной поликонденсацией эквимольных количеств гидрохинона и дифторбензофенона в среде дифенилсульфона в присутствии смеси карбонатов натрия и калия при поэтапном повышении температуры реакции до 320 ± 5°С. Способ получения порошкообразных

ПЭЭК описан в патенте на изобретение [16]. Техническим результатом разработки является упрощение и экономическая выгода за счет меньшего числа технологических операций способа получения порошкообразных ароматических ПЭЭК, удобных для отмывки от растворителя и солей, а также удобных для выгрузки из реакционного сосуда. Указанный технический результат достигается за счет взаимодействия следующих компонентов – гидрохинона, дифенилолпропана, 4,4'-диоксидифенила, фенолфталеина, 4,4'-дифторбензофенона, карбоната калия, дифенилсульфона, N-метилпирролидона. Синтез проводят в присутствии сульфата натрия и диоксида титана. Охлаждение реакционной смеси проводят при разбавлении N-метилпирролидоном в течение 30–40 мин. Полученные продукты имеют порошкообразное состояние с размерами частиц 10-50 мкм. Полученный полимер обладает структурой



где n = 515–525.

Несмотря на то, что модифицированный ПЭЭК обладает хорошей механической совместимостью и пригоден в качестве материала для имплантата, ему все же предстоит пройти долгий путь, чтобы заменить традиционно используемые сплавы металлов. Помимо хорошей механической совместимости, материалы имплантатов также должны обладать хорошей остеоинтеграцией, визуальной и гистологической совместимостью [3].

В работе зарубежных ученых [17] с целью улучшения свойств ПЭЭК были добавлены к полимерной матрице углеродные волокна и наноструктурированный керамический материал. Чтобы добиться рентгеновского проявления материалов ПЭЭК, в композит дополнительно вводили модификатор на основе $BaSO_4$. Как показали проведенные авторами исследования, качественное и количественное соотношение компонентов привело к желаемому результату. В работе [18] представлен вариант композиционного материала на основе ПЭЭК и неорганического минерального компонента – гидроксиапатита. Гидроксиапатит способен принимать участие в обмене веществ организма, способствует восстановлению дефектных тканей и проявлять биологическую активность. Проведенные в работе исследования подтвердили возможность увеличения активности щелочной фосфатазы. Исследования показали, что концентрация внутриклеточного Ca^{2+} в рассматриваемом композиционном материале была выше, чем в немодифицированном ПЭЭК. Количественный протеомный анализ показал, что пути иона кальция связаны с большинством белков с повышенной регуляцией, а процессы РНК связаны с большинством белков с пониженной регуляцией. Это открытие может объяснить молекулярно-биологический механизм усиления адгезии, дифференцировки и ингибирования пролиферации композиции ПЭЭК/гидроксиапатит остеобластов. На базе композитов ПЭЭК были созданы усиленные композитные волокна ПЭЭК для пластинок, скрепляющих осколки кости, и композиты ПЭЭК/гидроксиапатит в качестве аналогичного заменителя костной ткани с опорной функцией, а также для поддерживающих конструкций при инженерии костной ткани. Инновационный композит ПЭЭК, который был получен путём дисперсии бета-трикальций фосфата (ТКФ) (10 % w/v) и оксида титана (анатаз) (10 % w/v) в матрице ПЭЭК. ПЭЭК/ТКФ/TiO_2, продемонстрировал прекрасные механические свойства и модуль упругости, сравнимый с соответствующим показателем настоящего кортикального слоя кости. Кроме того, на основании рекомендаций ISO10993 «Оценка биологического воздействия медицинских изделий» (2004) были проведены тесты на цитотоксичность, системную острую токсичность, раздражение, сенсибилизацию, мутагенность (тест Эймса, хромосомная аберрация при использовании человеческих лимфоцитов, обмен сестринских хроматид), которые в итоге показали композитную биосовместимость. Прикрепление клеток и их пролиферация: растровая электронная микроскопия показала, что человеческие остеобласты способны закрепляться, сращиваться и размножаться на композите (рис. 2–4).

Рис. 2. Поверхность имплантата ПЭЭК под микроскопом

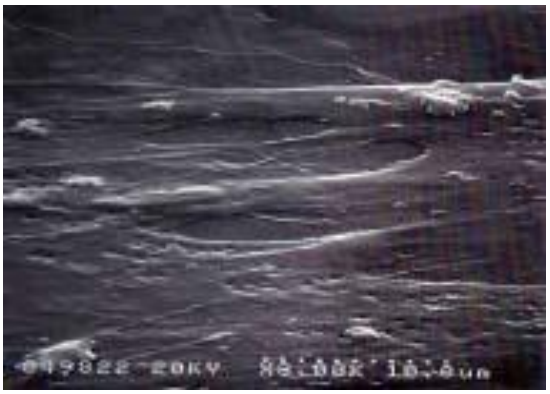
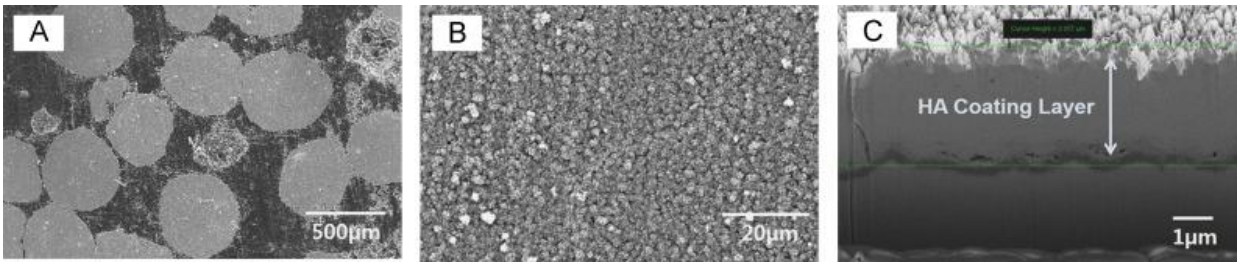


Рис. 3. Клеточный слой на имплантате ПЭЭК, третий день

Рис. 4. Клеточный слой на 27 день

Как известно ПЭЭК биологически инертен, поэтому часто приводит к неправильной фиксации имплантатов в местах дефектов и их расшатыванию в тяжелых случаях [19]. Таким образом, биоактивные материалы часто включают в полимеры ПЭЭК для повышения их биоактивности и прилегания к кости при имплантации [20]. Магний (Mg) вызывает все больший интерес как многообещающий биоактивный материал, поскольку он может разлагаться в физиологических условиях и способствовать росту костной ткани. Однако, когда Mg используется в качестве армирующего материала, необходимо снизить скорость его коррозии, чтобы избежать избыточного выделения водорода. Поверхностное покрытие является одним из наиболее полезных методов для достижения этой цели. В частности, покрытие из гидроксиапатита (ГА) может обеспечить превосходную коррозионную стойкость и биоактивность, которая позволяет имплантатам напрямую интегрироваться с живой костью. На рис. 5 представлены морфологии композита ПЭЭК/Mg, селективно покрытого ГА.

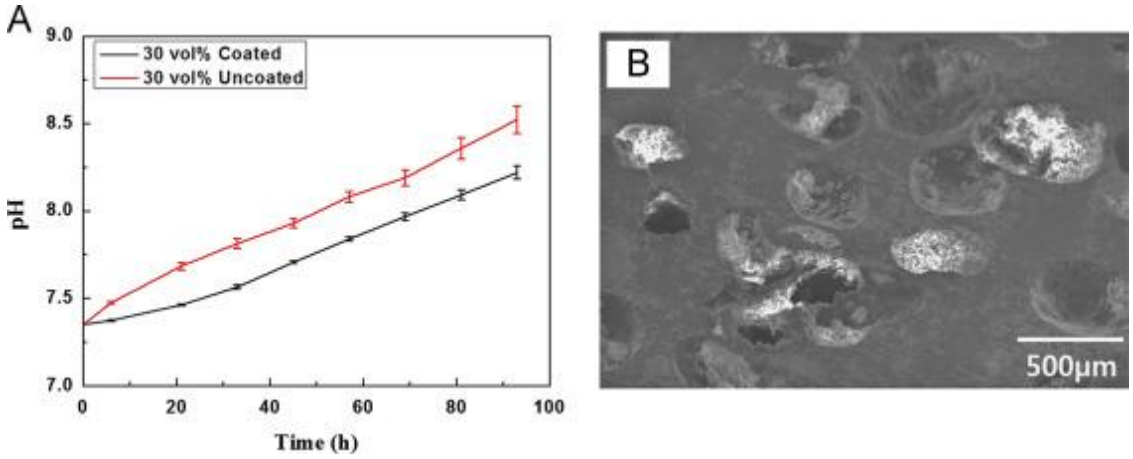


а б в

Рис. 5. СЭМ-изображения композита ПЭЭК/Mg с покрытием из ГА:
(а) морфология поверхности композита (б) морфология поверхности полимерной матрицы (в) морфология поперечного сечения покрытия из НА

Относительно плотный композит ПЭЭК/Mg был получен методом компрессионного формования при температуре 370 ^{o}C, при котором частицы Mg были хорошо диспергированы в матрице ПЭЭК без видимых пустот и расслаивания на границах раздела (см. рис. 5а). Поверхности частиц Mg

предварительно подвергались воздействию водного раствора ГА, толщина слоя при этом составляла ~2,5 мкм. Рентгенограмма композита ПЭЭК/Mg, покрытого ГА, показала пики, связанные с кристаллическим ГА, что подтверждает образование слоя покрытия ГА на частицах Mg. Имеется предположение, что слой покрытия ГА может быть прочно сцеплен с частицами Mg с высокой прочностью сцепления [21]. Также были подготовлены образцы ПЭЭК непокрытые слоем ГА, так как наличие ионов Mg^{2+} является одной из предпосылок для осаждения кристаллов ГА. Образцы полученных материалов подвергались механическим испытаниям. Немодифицированный ПЭЭК и композиты на основе ПЭЭК/Mg без слоя покрытия из ГА, а также с покрытием из ГА оценивали с помощью испытаний на прочность. Композит ПЭЭК/Mg показал более высокие значения обоих величин, чем чистый полимер ПЭЭК. Покрытие ГА практически не повлияло на механические характеристики композита ПЭЭК/Mg при нагрузке на сжатие с точки зрения прочности на сжатие и модуля упругости. Кроме того, было замечено, что частицы Mg почти не отделялись от матрицы ПЭЭК, что свидетельствует об их относительно сильной адгезии к матрице ПЭЭК. Биокоррозионные свойства in vitro композитов ПЭЭК/Mg со слоем покрытия из ГА и без него оценивали в ходе испытаний на погружение. На рис. 6а показаны изменения значения pH используемого раствора SBF в зависимости от времени погружения. Видно, что начальное повышение значения pH уменьшается при исследовании образца, покрытого ГК. Несмотря на покрытие, скорость увеличения значения pH образца, покрытого ГК, увеличилась на более позднем этапе. Уровень pH композита ПЭЭК/Mg с покрытием оставался ниже, чем у непокрытого. После 96 часов погружения образец с покрытием из ГК показал уровень pH 8,22, по сравнению со значением pH 8,52 для образца без покрытия. На рис. 2б представлена морфология поверхности композита с покрытием из ГА после 1 недели погружения в SBF. Некоторые частицы Mg, покрытые ГА, подверглись сильной коррозии, в результате чего на поверхности композита образовались большие поры размером ~ 500 мкм. Эти поры играют в системе положительную роль, так как они позволяют костной ткани инфильтрироваться и интегрироваться с имплантатом, обеспечивая прочную фиксацию [22].



а б

Рис. 6. (а) Изменение значения pH раствора SBF после погружения композитов ПЭЭК/Mg со слоем покрытия ГА и без него в зависимости от времени погружения и (б) СЭМ-изображение композита ПЭЭК/Mg с покрытием ГА через 1 неделю после погружения

Как и гидроксиаппатит, β – трикальцийфосфат (β-ТКФ) также относится к разновидности разлагаемой биокерамики. Композиты на основе ПЭЭК и β-ТКФ представлены в работе [23]. После имплантации в человеческое тело они способны постепенно растворяться в биологических жидкостях организма и поглощаться тканями. В то же время новые кости будут постепенно расти и заменять имплантаты, что делает их хорошим материалом для восстановления кости. Как утверждают авторы научной статьи, использование разработанного материала возможно в качестве бионического фиксирующего устройства. Интересным является направление комбинации композитов на основе ПЭЭК с антибиотиками или другими веществами с противомикробными свойствами, для профилактики раз-

вития послеоперационных нагноений [24]. При имплантации важно противодействие образованию патологических биопленок на поверхности [25]. Возможность направленной трансформации свойств основы имплантата с помощью современных технологий открывает новые перспективы использования в различных клинических ситуациях.

Полиэфирэфиркетон, имея уникальные в своём роде свойства и характеристики, способен не только конкурировать с металлами, но и успешно их заменять. Как показал данный обзор, ПЭЭК безупречно проявляет себя в качестве биосовместимого материала для изготовления медицинских имплантатов различного типа. Постепенный переход от устаревших материалов к современным полимерным композитам позволит поднять исследования в области имплантации на новый уровень, а дальнейшие разработки в области полимеров будут способствовать улучшению свойств уже известных материалов и открытию новых.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, мнемокод 0669-2020-0008.

Библиография

1. Rodriguez A.E., Monzavi M., Yokoyama C.L., Nowzari H. Zirconia dental implants: A clinical and radiographic evaluation // J. Esthet. Restor. Dent. 2018. V. 30. No 6. P. 538–544.

2. Schwitalla A., Müller W.-D. PEEK dental implants: a review of the literature // J. Oral Implantol. 2013. V. 39. No 6. P. 743–749.

3. Lethaus B., Safi Y., Laak-Poortter M., Kloss-Brandstätter A., Banki F., Robbenmenke C. Cranioplasty with customized titanium and PEEK implants in a mechanical stress model // J. Neurotrauma. 2012. V. 29. P. 1077–1083.

4. Haleem A., Javaid M. Polyether ether ketone (PEEK) and its 3D-printed implants applications in medical field: An overview // Clinical Epidemiology and Global Health. 2019. V. 7. P. 571–577.

5. http://www.invibio.com/biocompatiblepolymers/biocompatible-polymers.php.

6. Patent CA № 847963. Process for preparing polyarylene polyethers / N. Zutty, D.C. Priest, A.G. Farnham, R.A. Clendinning. 1970.

7. Patent US № 4169178. Production of aromatic polyethers / J.L. Freeman. 1979.

8. Patent EP № 0001879. Thermoplastic aromatic polyetherketones, a method for their preparation and their application as electrical insulants / J.B. Rose, P.A. Staniland. 1979.

9. Patent EP № 0244167. Improved process for preparing poly (aryl ethers) and poly (aryl ether ketones) / P.A. Winslow, D.R. Kelsey, M. Matzner. 1987.

10. Patent RU № 2375383. Method for producing polyarylene ether ketones / A. Richter, B. Günzel, K. Bierhaus, P. Kreidler, S. Nordhoff, M. Krenz. 2009.

11. Patent RU № 2446185. Method for producing polyarylene ether ketones / A. Richter, W. Schiemann, J. Maul, B. Günzel. 2012.

12. Patent RU № 2414483. Fine-grained polyarylene ether ketone powder / A. Richter, P. Kreidler, H. Renners, W. Christoph, H. Temme, K. Birhaus. 2011.

13. Patent RU № 2373230. A method for processing the reaction mixture formed during the production of polyarylene ether ketones by the nucleophilic route / A. Richter, W. Schiemann, B. Günzel, B. Yilg, W. Ulich. 2009.

14. Алексеев В.М., Гуреньков В.М. Особенности синтеза полиэфирэфиркетона методом нуклеофильного замещения // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. С. 11–13.

15. Патент РФ № 2673242. Способ получения полиэфирэфиркетона. В.М. Гуреньков, В.П. Чеботарев, Т.Н. Прудскова, Т.И. Андреева. 2018.

16. Патент РФ № 2744894. Способ получения порошкообразных ароматических полиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфиркетонов / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, Дж.А. Беева. 2021.

17. Hongyun M., Angxiu S., Jingyuan Z., Qiling Y. PEEK (Polyether-ether-ketone) and its composite materials in orthopedic implantation // Arabian Journal of Chemistry. 2021. V. 14. P. 1–19.

18. Zhao M., Li H., Liu H., Wei J., Ji J., Yang S., Hu Z., Wei S. Reaction of human osteoblasts to n-ha/PEEK – quantitative proteomic study of bioeffects of nanohydroxyapatite composite // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 22–32.

19. Wu X., Liu X., Wei J., Ma J., Deng F., Wei S. Nano-TiO2/PEEK bioactive composite as a bone substitute material: in vitro and in vivo studies // Int. J. Nanomedicine. 2012. P. 7. P. 1215–1225.

20. Kurtz S.M., Devine J.N. PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants // Biomaterials. 2007. V. 28. P. 45–69.

21. Byun S.H., Lim H.K., Cheon K.H., Lee S.M., Kim H.E., Lee J.H. Biodegradable magnesium alloy (WE43) in bone-fixation plate and screw // J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater. 2020. V. 108. P. 2505–2512.

22. Jung H.-D., Park H.S., Kang M.-H., Lee S.-M., Kim H.-E., Estrin Y., Koh Y.-H. Polyetheretherketone/magnesium composite selectively coated with hydroxyapatite for enhanced in vitro bio-corrosion resistance and biocompatibility // Materials. Letters. 2014. V 116. P. 20–22.

23. Mao G., Qin Z., Li Z., Li H., Qiu Yu., Bian W. Tricalcium phosphate/polyetheretherketone bionic anchor fixation device for anterior cruciate ligament reconstruction: safety and effectiveness in a beagle model // J. Biomed. Mater. Res. B: App. Biomater. 2019. V. 107. P. 554–563.

24. Xue Z., Wang Z., Sun A., Huang J., Wu W., Chen M., Hao X., Huang Z., Lin X., Weng S. Rapid construction of polyetheretherketone (PEEK) biological implants incorporated with brushite ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) and antibiotics for anti-infection and enhanced osseointegration // Mater. Sci. Eng. C: Mater. Biol. Appl. 2020. V. 111. P. 110–782.

25. Brum R.S., Labes L.G., Volpato CÂ.M., Benfatti CA.M., Pimenta A.L. Strategies to reduce biofilm Formation in PEEK materials applied to implant dentistry-A comprehensive review // Antibiotics (Basel). 2020. V. 9. P. 609–620.

УДК 541.64: 542.954

НОВЫЕ ПРОСТЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРИМИДЫ НА ОСНОВЕ 1,3-*БИС*-(*П*-НИТРОФЕНИЛ-3,4-ФТАЛИМИД)-1,1,3,3-ТЕТРМЕТИЛДИСИЛОКСАНА С УЛУЧШЕННОЙ ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОСТЬЮ В ИЗДЕЛИЯ

Кумыков Р.М.*, Кумышева Ю.А., Иттиев А.Б., Казанчева Л.А., Мирзоева А.А., Беккиева С.А.

Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова

***kumykov.pga@mail.ru**

Не описанные ранее простые ароматические полиэфиримиды получены взаимодействием 1,3-бис-(п-нитрофенил-3,4-фталимид)-1,1,3,3-тетраметил-дисилоксана с бис-фенолами, содержащими дихлорэтиленовые и карбонильные группы между фенильными ядрами. Изучено влияние вводимых тетраметилдисилоксановых, дихлорэтиленовых и карбонильных группировок на растворимость, тепло- и термостойкость, пленкообразующие свойства синтезированных полимеров.

Ключевые слова: полиэфиримид, полинитрозамещение, термостойкость, растворимость, циклоимидизация, *бис*фенол

NEW SIMPLE AROMATIC POLYETHYRIMIDES BASED ON 1,3-BIS-(P-NITROPHENYL-3,4- PHTHALIMIDE)-1,1,3,3-TETRMETHYLDISILOXANE WITH IMPROVED RECYCLABILITY INTO PRODUCTS

Kumykov R.M., Kumysheva Yu.A., Ittiev A.B., Kazancheva L.A., Mirzoeva A.A., Bekkieva S.A.

Kabardino-Balkarian State Agrarian University

Simple aromatic polyetherimides not previously described were obtained by the interaction of 1,3-bis-(p-nitrophenyl-3,4-phthalimide)-1,1,3,3-tetra-methyldisiloxane with bisphenols containing dichloroethylene and carbonyl groups between phenyl nuclei. The effect of the introduced tetramethyldisiloxane, dichloroethylene and carbonyl groups on solubility, heat and heat resistance, film-forming properties of synthesized polymers has been studied.

Keywords: polyetherimide, polyunitrosubstitution, heat resistance, solubility, cycloimidization, *bis*phenol.

В ряду ароматических гетероциклических полимеров [1–3], интенсивно исследуемых в связи с развитием современных технологий, основное место занимают ароматические полиэфиримиды (АПЭИ), характеризующиеся высокими термическими, механическими и электроизоляционными свойствами [4]. Следует, однако, отметить два важных фактора:

– значительная часть АПЭИ, синтезируемых из наиболее доступных диаминов, содержащих одно- или несколько простых эфирных групп между центральными фрагментами и диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот по двухстадийному методу их получения, в большинстве случаев не растворяются в органических растворителях, а их температуры размягчения близки к температурам начала активной деструкции, что определяет плохую перерабатываемость этих полимеров в изделия;

– как утверждают авторы работ [5, 6] технологичность двухстадийного метода получения АПЭИ совершенна непригодна для создания полиэфиримидного термопласта, так как в процессе термической и/или каталитической циклодегидратации полиэфирамидокислоты, полученной на первой стадии поликонденсации, выделяется вода и множество других побочных продуктов [3].

Следует отметить, что вторая стадия (циклодегидратация полиамидокислот) сопровождается параллельно с имидизацией образованием разнообразных структур полиимидного типа [5]. Эти структуры согласно авторов работ [5, 6] термически и гидролитически неустойчивы и первыми подвергаются деструкции при повышенных температурах выделяя воду и оксиды углерода, что является согласно авторов [5–7] причиной пористости полиэфиримидных пленок.

Улучшение растворимости и плавкости АПЭИ достигают введением в их макромолекулы «кардовых» группировок [8, 9], объемистых заместителей типа фенильных [10] или феноксидных [11]. Два последних подхода [10, 11] представляются эффективными применительно к синтезу растворимых и плавких АПЭИ. Типичными гибкими «мостиковыми» фрагментами являются дихлорэтиленовые [12], карбонильные [12] и силоксановые ($–R_2Si–O–SiR_2–$) [13] группировки. Для придания АПЭИ большей термостойкости и меньшей пористости используют, согласно авторов [5] мономеры, содержащие изначально имидные циклы.

Эти обстоятельства предопределили наш интерес к синтезу АПЭИ, сочетающие высокую растворимость в органических растворителях, значительную разницу между температурами размягчения и термодеструкцией и удовлетворительные деформационно- прочностные характеристики.

В рамках настоящего исследования была предпринята попытка создания АПЭИ с вышеперечисленными свойствами за счет использования в качестве исходных соединений 1,2-*бис*-(-4-нитрофенил-3,4-фталимид)-1,1,3,3- тетраметилдисилоксана, содержащего фталимидные циклы и гибкую тетраметилдисилоксановую группировку и *бис*фенолов, производных хлораля, содержащих дихлорэтиленовые [1,1-дихлор-2,2-(4-оксифенил) этилена] и карбонильные [4,4'-диоксибензофенона] группировки.

Экспериментальная часть

Синтез мономеров

Диангидрид 1,3-*бис*-(3,4-дикарбоксифенил)-1,1,3,3-тетраметилдисилок- сана синтезировали согласно работам [13, 14]. Продукт очищали перекристаллизацией из толуола $T_{пл}$ =134–135 °С.

1,1-дихлор-2,2-*бис*-(-4-оксифенил)этилен получали в результате постадийного процесса, отдельные стадии которого представлены в работе [15]. Продукт очищали перекристаллизацией из метанола с водой (5:2). $T_{пл}$ = 211–211,5 °С.

4.4'-диоксибензофенон (промышленный) очищали перекристаллизацией из метанола с водой (5:2). $T_{пл}$ = 213–214 °С.

1,3-*бис*-(-4-4-нитрофенил-3,4-фталимид)-1,1,3,3 – тетраметилдисилоксан

получали по следующей методике: в четырехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, барбатором для ввода азота, обратным холодильником и термометром загружали (0,02 моль) *п*-нитроанилина, 40 мл ДМСО и 7 мл толуола. При постоянном перемешивании постепенно добавляли (0,01 моль) диангидрида 1,3-*бис*-(3,4-дикарбоксифенил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана. Реакционную смесь перемешивали при 25 °С в течение 10 часов. Затем к реакционному раствору добавляли (0,03 М) избыток каталитической смеси пиридин : уксусный ангидрид (1:1) и продолжали реакцию при температуре кипения реакционной массы еще 7 часов. После чего систему охлаждали, выливали в дистиллированную воду, выделившийся осадок отфильтровывали, тщательно промывали водой, экстрагировали метанолом, сушили при температуре 100 °С в вакуум-сушильном шкафу. $T_{пл}$ = 153–154 °С.

П-нитроанилин (промышленный) – очищали перекристаллизацией из воды. $T_{пл}$ =146–147 °С.

Синтез АПЭИ

Синтез растворимых в органических растворителях АПЭИ с высокими выходами (96–100 %) и высокими термическими и прочностными характеристиками осуществляли с применением реакции нуклеофильного полинитрозамещения [16–19]. В целом реакции протекали в сравнительно мягких условиях в диполярных апротонных растворителях при температуре 50–70 °С, в течение 2 часов.

Исследование АПЭИ

Приведенную вязкость определяли для 0,5 %-ных растворов в МП при 20 °С с применением вискозиметра Оствальда.

ИК-спектры АПЭИ записывали на приборе FT-IR Bruker Vertex 70. Spectrophotometer с применением KBr.

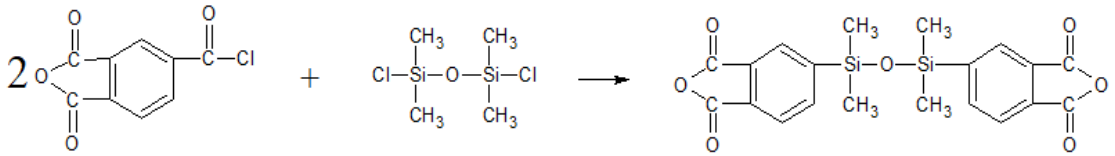
Термостойкость АПЭИ изучали методом динамического ТГА на термовесах Sieko Robotic RTG 200. Измерения проводили на воздухе при скорости нагревания 10 град/мин. За температуру начала термодеструкции принимали температуру потери 5 % исходной массы.

Температуру стеклования АПЭИ определяли методом ДСК и ТМА при скорости нагревания 20 град/мин.

По методу ДСК (прибор «Sieko Robotic Differential Scaning Calorimeter DSC 6200 C») за температуру стеклования принимали температуру середины скачка теплового потока: по методу ТМА – определяли на приборе Цетлина. Кислородные индексы определяли на приборе Stanton-Recraft.

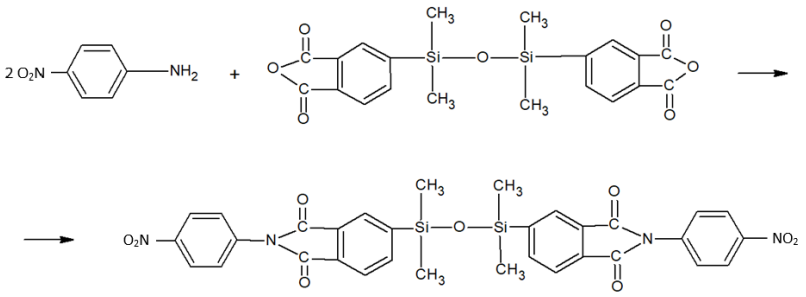
Результаты и их обсуждение

Диангидрид 1,3-*бис*-(-3,4-дикарбоксифенил)-1,1,3,3-тетраметилдисилок-сан получен взаимодействием 1,3-дихлор-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана с двукратным мольным количеством 4- хлорформил(фталевого ангидрида) [14] в условиях реакции силилирования с декарбонилированием, осуществляемой с использованием катализатора, полученного из смеси *бис*(бензонитрил)палладия и трифенилфосфина (схема 1).



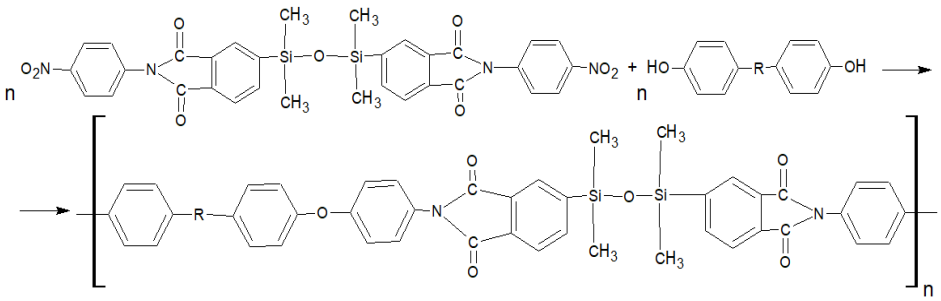
(1)

1,3-*бис*-(-*п*-нитрофенил-3,4-фталимид)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан получен взаимодействием 1,3-*бис*-(-3,4-дикарбоксифенил)-1,1,3,3-тетраметил-дисилоксана с двукратным мольным количеством *п*-нитороанилина в МП двухстадийным методом, где на первой стадии получали амидокислоту, а на второй стадии при температуре кипения реакционной массы проводили циклодегидратацию в присутствии катализатора – смеси пиридин + уксусная кислота по схеме 2

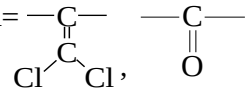


(2)

Синтез АПЭИ осуществляли взаимодействием 1,3-*бис*-(-п-нитрофе-нил-3,4-фталимид)-1,1,3,3 – тетраметилдисилоксана, содержащего тетраметил дисилоксановые группы с *бис*фенолами, содержащими дихлорэтиленовые и карбонильные группы в соответствии со схемой 3



(3)

где R= 

В качестве метода синтеза была выбрана реакция нуклеофильного полинитрозамещения в среде диполярных апротонных растворителей (МП, ДМСО, ДМАА) или смеси ДМСО + толуол, в усло-

виях полного отсутствия влаги. В качестве общих условий синтеза АПЭИ на основе синтезированных динитросоединений и *бис* – фенолов оптимальными условиями выбраны: температура реакций 70 °С, продолжительность реакций 2 часа при эквимолярном соотношении мономеров и концентрации каждого из них 0,25 моль/л. Все реакции протекали гомогенно, приводя к образованию полимеров, структура которых подтверждена данными ИК- спектроскопии.

В ИК-спектрах всех синтезированных АПЭИ присутствуют максимумы поглощения в областях 1770–1780, 1710–1720, 1370–1380 и 720–730 $см^{-1}$, отвечающие фрагментам фталимидных циклов.

Кроме того, в спектрах всех АПЭИ содержатся максимумы поглощения в области 1065–1070, относящиеся к группе – Si–O–Si– и максимумы поглощения 1320, 1240 и 790 $см^{-1}$, характерные для группы $Si–CH_3$.

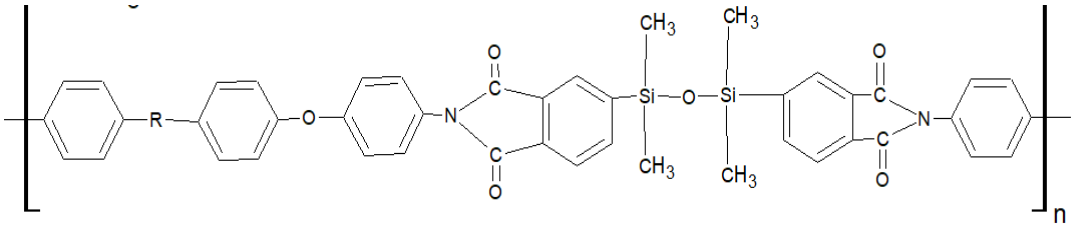
В спектрах АПЭИ на основе дихлорэтилен и карбонилсодержащих *бис*--фенолов наблюдаются максимумы поглощения в областях 840 и 960 $см^{-1}$, приписываемые дихлорэтиленовым группам и максимумы поглощения в области 1670 $см^{-1}$, относящиеся к карбонильной группировке диарилкетонного фрагмента. Во всех спектрах АПЭИ присутствуют полосы поглощения в области 1250 $см^{-1}$, относящиеся к связи $C_{ар}–O–C_{ар.}$

Все синтезированные АПЭИ хорошо растворяются в диполярных апротонных растворителях – МП, ДМФА и даже в хлороформе. Улучшенная растворимость рассматриваемых АПЭИ, по сравнению с известными полимерами этого класса, связана с наличием в их макромолекулах тетрметилдисилоксановых, дихлорэтиленовых и карбонильных групп, способствующих согласно работам [17, 18, 20] уменьшению межмолекулярного взаимодействия и образованию менее плотной упаковки полимеров, а также повышенной гибкостью рассматриваемых АПЭИ, по сравнению с традиционными АПЭИ.

Приведенные вязкости растворов синтезированных АПЭИ в МП лежали в пределах 0,6–0,8 дл/г (табл. 1). Сравнительно низкие вязкостные характеристики рассматриваемых АПЭИ являются, вероятно, следствием невысоких молекулярных масс и высоких гибкостей макромолекул. Так или иначе, все синтезированные АПЭИ, приведенные в схеме 3 и в табл. 1, образуют из растворов в МП пленки, характеризующиеся высокой адгезие й к стеклянной подложке (от последней пленки отделялись кипячением в воде в течение 1–2 часов), однако деформационно-прочностные характеристики пленок были невысоки (табл. 1).

Таблица 1

Условия синтеза и некоторые характеристики АПЭИ на основе динитрофталимидов и 1,1-дихлор-2,2-*бис*(*п*-оксифенил)этилена и 4,4'-диоксибензофенона общей формулы:



(4)

-R-	Растворитель	$T_{реакции}$, °С	Время реакции, ч	$\eta_{прив.}$, дц/г, 25 °С	$T_{разм.}$, °С	$T_{дестр.}$ °С	КИ, %	$\varepsilon_р$, %	$\delta_р$, МПа
-C- ‖ CCl_2	ДМСО/толуол	70	2	0,8	165	490	51	17	110
-C- ‖ O	ДМСО/толуол	70	2	0,69	195	540	47	21	120

Прочность на разрыв $\delta_р$ = 110–120 МПа, разрывное удлинения $\varepsilon_р$ = 17–21.

Термостарение пленок на воздухе в течение 1000 часов, при температуре 250 °С, не привело к существенной потере прочностных свойств пленок более того, термостарение пленок, содержащих 1,1-дихлорэтиленовые группировки приводило к некоторому возрастанию ее разрывной прочности. Величины разрывных удлинений пленок несколько уменьшились в результате термостарения, это может быть связано с процессами «сшивания» полимера, в частности, за счет 1,1-дихлорэтиленовых группировок, а также отверждаться по двойной связи $>C=CCl_2$.

Анализ данных по огнестойкости показал (см. табл. 1), что полимеры, содержащие дихлорэтиленовые группы обладают большей огнестойкостью, чем полимеры, содержащие карбонильные группы, что связано согласно работам [18–20] с большим содержанием атомов хлора в макромолекуле.

Изучение температур стеклования и размягчения синтезированных АПЭИ было осуществлено с применением ДСК и ТМА. Температуры размягчения дихлорэтиленсодержащих АПЭИ, определенные термомеханическим методом, составляли 165–195 °С. Изучение температур термодеструкции, осуществленное с применением метода ДТГА показало, что на воздухе при скорости подъема температуры 10 град/мин синтезированные АПЭИ теряли 5 % исходной массы в температурном интервале 490–540 °С (рис. 1), причем АПЭИ с карбонильными группами были более термостойки, чем АПЭИ с дихлорэтиленовыми группами на 50 °С. По видимому, такая высокая термостабильность, рассматриваемых АПЭИ связана с тем, что исходные динитрофталимиды содержали изначально готовые имидные циклы.

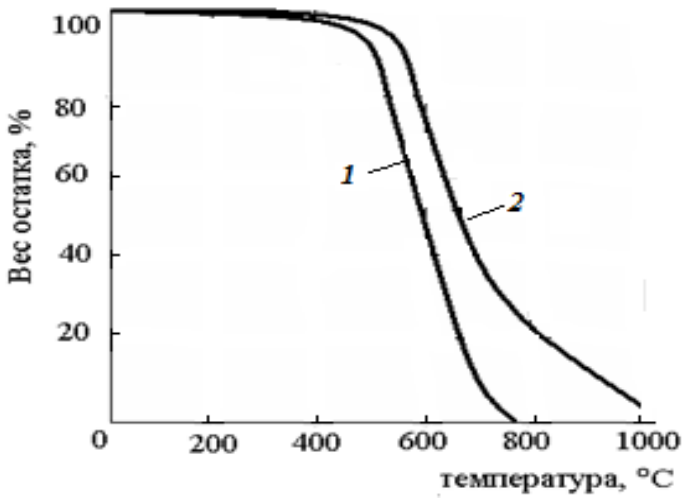


Рис. 1. Кривые динамического ТГА АПЭИ на основе 1,1-дихлор-2,2-*бис* (4,4’-диоксидифенил)этилена (1) и 4,4’-диоксибензофенона (2) (воздух, ΔТ = 0,075 °/сек)

Особенностью всех синтезированных АПЭИ является хорошая растворимость в органических растворителях, а значительная разница между температурами интенсивной деструкции и температурами размягчения определяет возможность их переработки в изделия известными методами и методом 3D-печати.

Библиография

1. Коршак В.В. Термостойкие полимеры. М.: Наука. 1969. 230 с.
2. Casside P.E. Thermally Stable Polymers. New York; Marcel Dekker. 1980.
3. Kobayshi Sh., Muller K. Polyetherimide // Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials. 2014. P. 1–10.
4. Khalil F., Shabanian M., Hagibeydi M., Mohammadi V. Synthesis and properties of new thermally stable and optically active organosoluble poly(ether-amide-imide)s containg segmtnt in the main chain // J. Appl. Polymer Sci. 2010. V. 117. P. 1184–2192.
5. Шелгаев В.Н., Фролов К.В., Шабаев А.С., Гокжаев М.Б, Солодова У.В. Полиэфиримиды как возможная полимерная составляющая композиционных материалов нового поколения // Сб. материа-

лов XV Межд. научно-практич. конф. «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». Нальчик, 2019. С. 433–435.

6. Шелгаев В.Н., Микитаев А.К. Влияние способа циклизации на формирование дефектных звеньев при синтезе термостойких полимеров // Матер. II Межд. научно-практич. конф. «Новые полимерные композиционные материалы». Нальчик, 2005. С. 47–49.

7. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Конструкционные материалы на основе армированных термопластов // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV, № 1. С. 30–40.

8. Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Жанситов А.А., Байказиев А.Э., Хаширова С.Ю., Пахомов С.И., Лигидов М.Х. Синтез исвойства ароматических полиэфиров с кардовыми фрагментами // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2017. Т. 60, № 6. С. 28–39.

9. Hergenrother P.M. Polyimides // High Performance Organic Polymtrs. 2003. V. 15, N 1. P. 3.

10. Русанов А.Л., Тугуши Д.С., Коршак В.В. Успехи химии полигетероариленов. Тбилиси: ТГУ, 1988. 87 с.

11. Critchley J.P., Wright W.W. Heat-Resistant Polymers. New York: Plenum Press, 1983. 15 p.

12. Барахоева З.У., Казиева Ф.С., Бидов И.Т., Бажева Р.Г., Хараев А.М. Ароматические поликарбонаты. Синтез и свойства // Научный альманах. Химические науки. 2016. № 1-2. С. 438–441.

13. Damecianu M.D., Rusu R.D., Nicolescu A.M.J. Organosoluble asymmetric aromatic polyimides bearing pendent phenoxy grups // Polymer international. 2011. V. 60, N 8. P. 1248–1258.

14. Беломоина Н.М., Bruma M., Damecianu M.D., Микитаев А.К., Кумыков Р.М., Русанов А.Л. Новые галогенсодержащие полиимиды на основе диангидрида 1,3-*бис*-(3,4-дикарбоксифенил)-1,1,3,3-тетраметил дисилоксана // Высокомолекулярные соединения Б. 2010. Т. 52, № 4. С. 698–701.

15. Хараев А.М., Микитаев А.К., Бажева Р.Ч., Хасбулатова З.С., Хараева Р.А., Чумаченко Т.Н., Истепанов М.И. Модифицированные ароматические сополиэфиры // Пласт. массы. 2008. № 12. С. 17–20.

16. Русанов А.Л., Такекоши Т. Реакции синтеза ароматических полимеров с использованием нитросодержащих мономеров // Успехи химии. 1991. Т. 60, № 7. С. 1449.

17. Pajasekar S., Venkatesan D. Syntesie and properties of polyetherimides by nucleophilic displacemtnt reaction // Polym. Polym. Compos. 2012. V. 20. P. 845–852.

18. Кумыков Р.М., Иттиев А.Б., Бамбетов К.В. Синтез простых ароматических полиэфиров и полиэфирариленимидов с использованием нитросодержащих мономеров // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2021. Т. 64, № 7. С. 4–20.

19. Кумыков Р.М., Булычева Е.Г., Русанов А.Л., Микитаев А.К. Простые ароматические полиэфиры и полиэфиркетоны на основе динитропроизводных хлораля // Пласт. массы. 2008. № 3. С. 22–24.

20. Кумыков Р.М., Русанов А.Л, Микитаев А.К. Новые термо- и огнестойкие полигетероарилены. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2007. 193 с.

УДК 541.64

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПРОСТЫЕ ПОЛИЭФИРЫ ТРИПТИЦЕНДИОЛА-2,5

[1]Темираев К.Б.*, [1]Худоян М.В., [1]Мишенина И.В., [2]Шустов Г.Б., [2]Балаева С.М., [2]Шетов Р.А.

[1]Северо-Кавказский горно-металлургический институт
(Государственный технологический университет)
[2]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

***temiraevkonstantin@yandex.ru**

Рассмотрены синтез и свойства полиариленоксидов – ароматических простых полиэфиров на основе триптицендиола-2,5. Показано, что полиариленоксиды триптицендиола-2,5 обладают более высокими характеристиками по сравнению со свойствами аналогичных полимеров на основе распространенного бисфенола А. Установлено, что полиариленоксиды триптицендиола-2,5 обладают рядом важных с практической точки зрения, специфических свойств, связанных с уникальным строением триптицена.

Ключевые слова: триптицен, триптицендиол-2,5, синтез, нуклеофильное замещение, полиэфиры, полисульфон, полиэфиркетон, полиэфироксадиазол, топливный элемент.

AROMATIC SIMPLE POLYESTERS OF TRYPTICENDIOL-2,5

[1]Temiraev K. B., [1]Khudoyan M. V., [1]Mishenina I. V., [2]Shustov G. B., Balaeva S.M., [2]Shetov R.A.

[1]North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy
(State Technological University)
[2]Kabardino-Balkarian State University

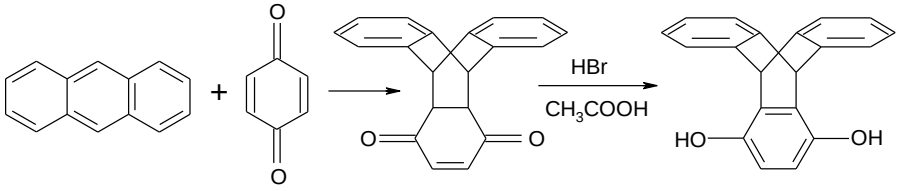
The synthesis and properties of polyarylene oxides, aromatic polyesters based on trypticendiol-2,5, are considered. It has been shown that polyarylene oxides of trypticendiol-2,5 have higher characteristics compared to the properties of similar polymers based on the common bisphenol A. It has been established that polyarylene oxides of trypticendiol-2,5 have a number of specific properties important from a practical point of view related to the unique structure of trypticene.

Keywords: tryptycene, tryptycenediol-2,5, synthesis, nucleophilic substitution, polyesters, polysulfone, polyesterketone, polyethyroxadiazole, fuel cell.

Полиариленоксиды – ароматические простые полиэфиры (АППЭ) относятся к числу важнейших ароматических конденсационных полимеров [1–6], а такие их представители, как полиэфиркетоны [7, 8] и полисульфоны [9] давно являются многотоннажными промышленными полимерами. Основной метод синтеза АППЭ – реакция ароматического нуклеофильного замещения S_NAr_2 [3–12], осуществляемая взаимодействием бисфенолятов Na или К с активированными электрофильными мономерами- дигалоидариленами [3–10] или динитроариленами [11, 12]. В дигалоид- и динитроариленах галогены либо нитрогруппы активированы электроноакцепторными группами. Наиболее распространенными активаторами электрофильных мономеров являются карбонильные [7, 8] и сульфоновые [9, 13] группы.

Наличие у известных АППЭ комплекса практически важных свойств обеспечило им успешное применение в изделиях различных отраслей промышленности. Совокупность этих факторов стимулирует поиск мономеров для синтеза АППЭ с новыми улучшенными свойствами в соответствии с возрастающими требованиями современной техники. В частности, к таким мономерам относится 9,10-дигидро-9,10-о-бензеноантрацен-1,4-диол (триптицендиол-2,5), легко получаемый в две стадии,

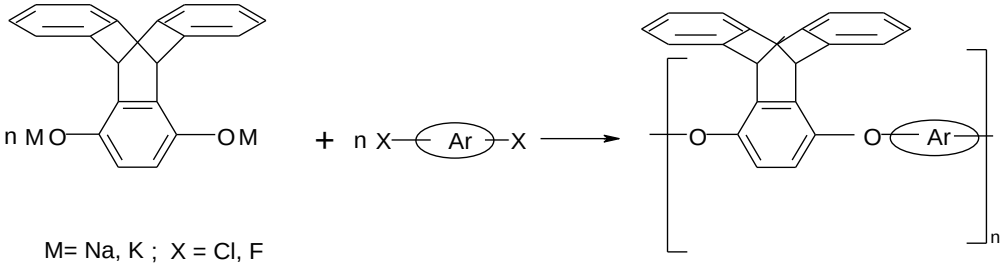
включающие диеновый синтез по Дильсу–Альдеру. Синтез триптицендиола-2,5 отражает схема



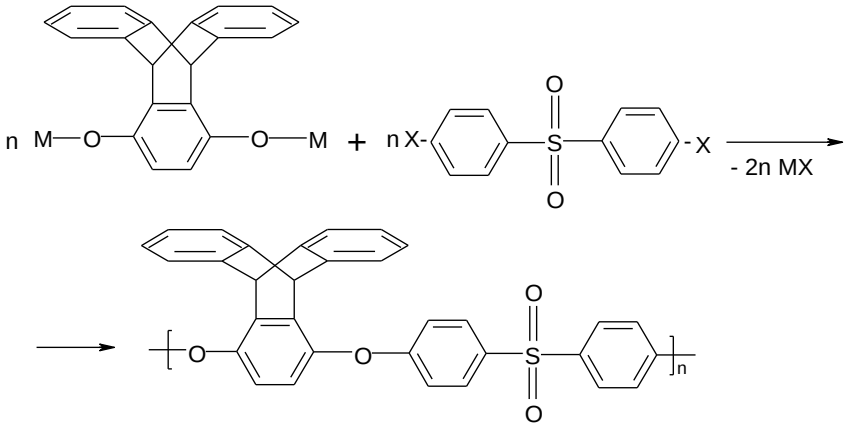
(1)

Сам триптицен впервые был синтезирован и назван Бартлетом (Bartlett) с сотрудниками в 1942 г. [14]. Название «триптицен» происходит от названия книги античности – триптиха, представлявшего собой три листа, шарнирно скрепленных на одной оси [14], которую напоминают жестко соединенные между собой три бензольных кольца молекулы триптицена. Уникальное строение молекулы триптицена, обладающего жесткой объемной (3d) симметрией, позволяет надеяться на появление у АППЭ при включении в их основную цепь звеньев триптицена новых свойств. Кроме того, выбор триптицендиола-2,5 в качестве мономера для синтеза продиктован также следующими соображениями. Включение звеньев триптицена в основную цепь макромолекул различных конденсационных полимеров, например, поликарбонатов [15], полиамидов [16], полиимидов [17] придает им более высокие температуры стеклования, улучшенную растворимость, повышенные механические, газоразделительные и иные характеристики по сравнению с известными полимерами этих классов аналогичного или близкого строения.

С учетом изложенного выше, на основе триптицендиола-2,5 синтезирована серия АППЭ. Синтез АППЭ осуществляли в соответствии с обобщенной схемой



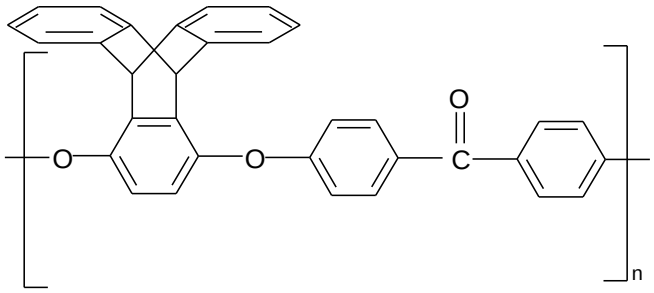
В работах [18–21] сообщается о синтезе полисульфона по схеме



В работе [18] полисульфон получали из триметилсилильного диэфира триптицендиола-2,5 и 4,4′-дифтордифенилсульфона в присутствии KF в среде дифенилсульфона. Полученный полисульфон по данным ДСК имел температуру стеклования $T_{ст.}$ = 265 °C. Полисульфон синтезировали и в работе [19] взаимодействием триптицендиола-2,5 с 4,4′-дихлордифенилсульфоном в системе K_2CO_3/ДМАА с толуолом в качестве азеотропообразователя. Синтез осуществляли при температуре 170 °C в течение 24 часов. Температура стеклования синтезированного в работе [19] полисульфона триптицендиола-2,5,

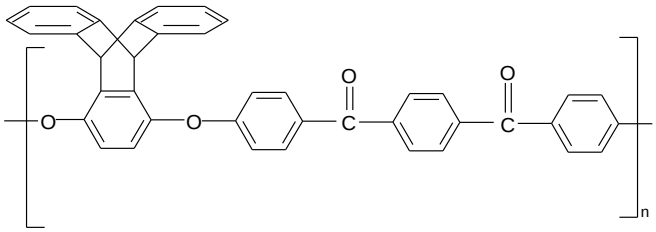
определенная методом ДСК, равна 276 °С. Определено, что полисульфон растворим в широком круге органических растворителей: хлорбензоле, хлороформе, ДМСО, ДМАА, ДМФА, N-МП и тетрагидрофуране [19]. Синтез полисульфона взаимодействием триптицендиола-2,5 с 4,4′-дифтордифенилсульфоном в системе K_2CO_3/ДМАА описан работе [20]. Для него ДСК определена $T_{ст.}$ = 267 °С, а потеря 5 % массы в условиях динамического ТГА происходит при 518 °С. При сравнении полисульфона бисфенола А (190 °С) и триптицендиола-2,5 (265–276 °С) видно, что $T_{ст.}$ последнего на 80–90 °С выше. В работе [21] из тех же мономеров и в тех же условиях, что и в работе [20] был синтезирован полисульфон триптицендиола-2,5, который был выбран в качестве основы для создания чувствительного элемента устройства для обнаружения малых количеств водорода в воздухе [21].

В работе [22] сообщается о синтезе полиэфиркетона (ПЭК) взаимодействием триптицендиола-2,5 с 4,4′-дифторбензофеноном в системе ДМАА/K_2CO_3 с толуолом для азеотропной отгонки воды из реакционной среды



Полимер получен с выходом 90 % и молекулярной массой M_n = 43000, M_w = 99000. Наиболее близкие результаты были получены при синтезе данного ПЭК в условиях синтеза промышленного ПЭК из гидрохинона в среде растворителя – дифенилсульфона в присутствии K_2CO_3: выход составил 87 %, M_n = 24600, M_w = 37000. ПЭК триптицендиола-2,5 слабо растворим в ТГФ, ДМФА, ДМАА, полностью растворим в горячем NMП. ПЭК триптицендиола-2,5 в условиях динамического ТГА разлагается при 590 °С в атмосфере азота и характеризуется $T_{ст.}$ = 257 °С, что гораздо выше $T_{ст.}$ соответствующего ПЭК на основе бисфенола А (155 °С) [23]. ПЭК триптицндиола-2,5 далее подвергали сульфированию с целью испытания в качестве протонопроводящей мембраны для топливных элементов. Сульфирование проводили нагреванием его раствора в концентрированной серной кислоте [22].

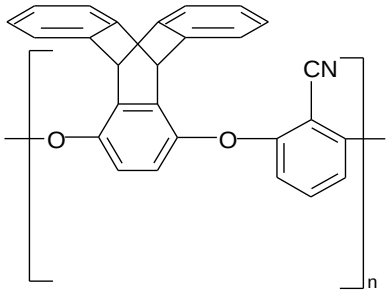
В работе [18] представлены полиэфиркетоны триптицндиола-2,5 и 1,4-бис-(4-фторбензоил)-бензола синтезированные среде дифенилсульфона при 280 °С. Строение звена полученного полимера отражает следующая структура:



Для полученного ПЭК определены следующие характеристики: [η] = 0,11 м^3/кг, $T_{ст}$ = 244 °С. Аналогичный ПЭК бисфенола А с [η] = 0,11 м^3/кг характеризуется $T_{ст.}$ = 170 °С [7].

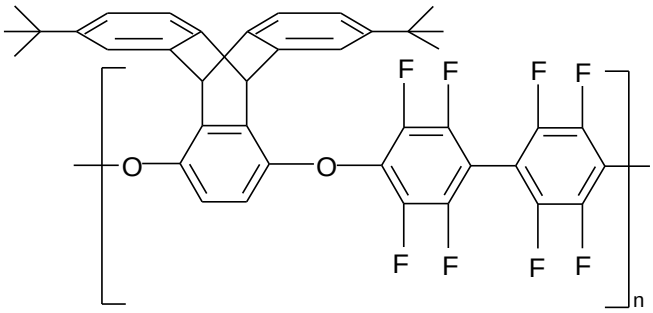
Позднее, в результате проведенных исследований, кроме указанных выше сульфоновых и карбонильных групп, активирующие для электрофильных мономеров свойства были выявлены у ряда других групп и соединений [24], что позволило существенно увеличить набор структур АППЭ. В результате были синтезированы АППЭ на основе триптицендиола-2,5 и бифункциональных мономеров, содержащих отличающиеся от сульфоновых и карбонильных активирующие группы.

Так, например, цианогруппы являются эффективными активаторами атомов галогенов для успешного протекания ароматического нуклеофильного замещения. В результате получен АППЭ триптицендиола-2,5 и 2,6-дифторбензонитрила, содержащий цианогруппы [18]



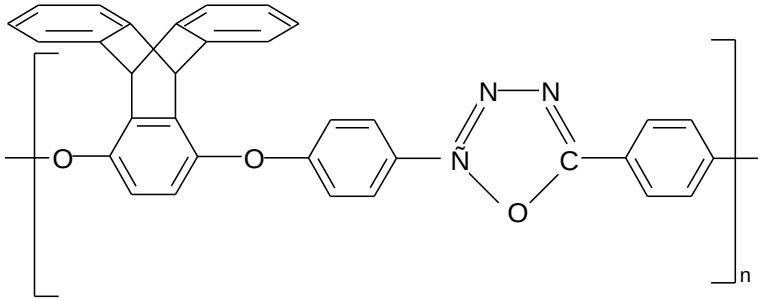
По результатам ДСК-анализа данный полимер не плавится до 450 °С.

Способным к реакции нуклеофильного замещения является декафтордифенил, на основе которого получен фторированный в ароматические ядра АППЭ 6,11-ди-(третбутил)-триптицендиола- 2,5 [25]



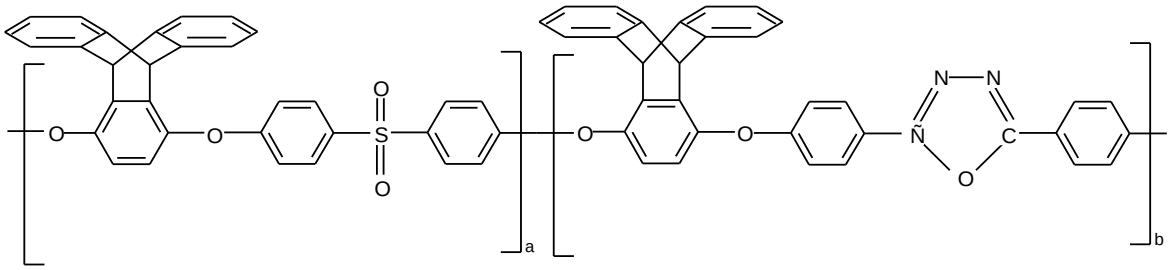
Ароматические полимеры, содержащие 1,3,4-оксадиазольный цикл в основной цепи, представляют общепризнанный большой интерес для получения материалов с высокими эксплуатационными характеристиками, благодаря их высокой термостойкости на воздухе и специфическим свойствам, определяемыми структурой 1,3,4-оксадиазольного цикла [26].

Исходя из этого синтезирован АППЭ триптицендиола-2,5, содержащий оксадиазольный цикл [20]



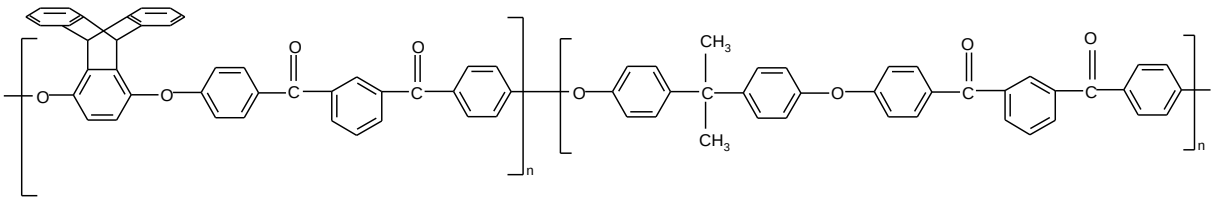
со следующими характеристиками M_n = 13800, M_w = 35700, $T_{ст.}$ = 284 °С, температура потери 5 % массы в условиях динамического ТГА – 478 °С. Температура стеклования аналогичного полимера на основе бисфенола А равна 180 °С [23].

Помимо однородных полиариленоксидов триптицендиола-2,5 синтезирован ряд сополимеров различного строения на его основе. В работе [20] представлен сополимер на основе триптицендиола-2,5 и смеси 4,4′-дифтордифенилсульфона (a) с 2,5-бис-(4-фторфенил)-1,3,4-оксадиазолом (b) в их мольном соотношениа a:b = 3:1 соответственно:



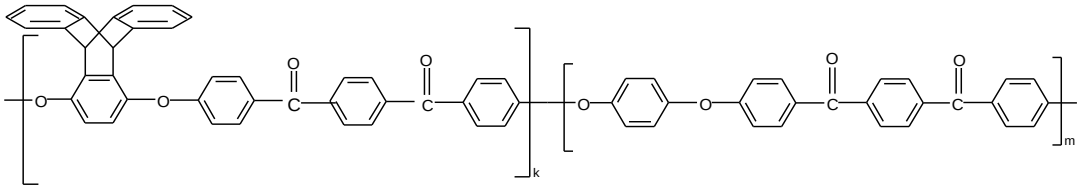
Полученный сополимер обладает следующими характеристиками: M_n = 16800, M_w = 42000, $T_{ст.}$ = 281 °С, что на 91 °С выше температуры стеклования полисульфона бисфенола А. Потеря 5 % массы в условиях динамического ТГА для данного сополисульфоноксадиазола происходит при 497 °С.

В работе [18] описан синтез сополиэфиркетона взаимодействием равной молярной смеси триптицендиола-2,5 и бисфенола А с 1,3-бис-(фторбензоил)-бензолом. Строение сополимера отражает приведенная ниже структура

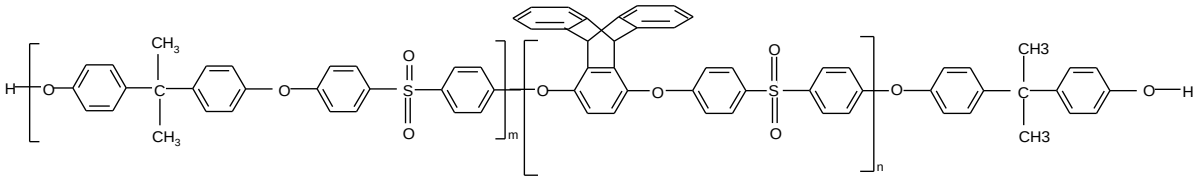


Для данного сополимера в работе [18] приводятся следующие характеристики: [η] = 0,07 м^3/кг/г, $T_{ст.}$ = 190 °С (ДСК).

В работе [18] представлен синтез смешанного сополиэфиркетона триптицендиола-2,5, гидрохинона и 1,4-бис-(4′-фторбензоил)-бензола. ДСК-анализом для него установлены $T_{ст.}$ = 176 °С и $T_{пл.}$ = 356 °С. Строение смешанного сополиэфиркетона отражает следующая структура:



Статистические и сегментированные сополисульфоны триптицендиола-2,5 и бисфенола А представлены в работе [19]. Сополисульфоны синтезированы в среде ДМАА в присутствии мягкого основания – K_2CO_3. Строение статистических и сегментированных сополисульфонов представляет следующая обобщенная структура:



Для получения сегментированных сополисульфонов предварительно синтезировали олигосульфон триптицендиола-2,5 с концевыми галогенидными группами, которые далее вводили во взаимодействие со смесью бисфенола А, 4,4′-дихлордифенилсульфона и K_2CO_3. Сополисульфоны хорошо растворимы в хлорбензоле, хлороформе (ХЛФ), тетрагидрофуране, ДМСО, ДМФА, ДМАА, NMП и поливом из раствора образуют прочные пленки. Некоторые свойства сополисульфонов приведены в табл. 1.

Рассматриваемые статистические и сегментированные сополисульфоны бисфенола А и триптицендиола-2,5 получены с концевыми гидроксильными группами для последующего взаимодействия с реакционноспособными электрофильными мономерами с целью получения высокомолекулярных

полимеров.

Таблица 1

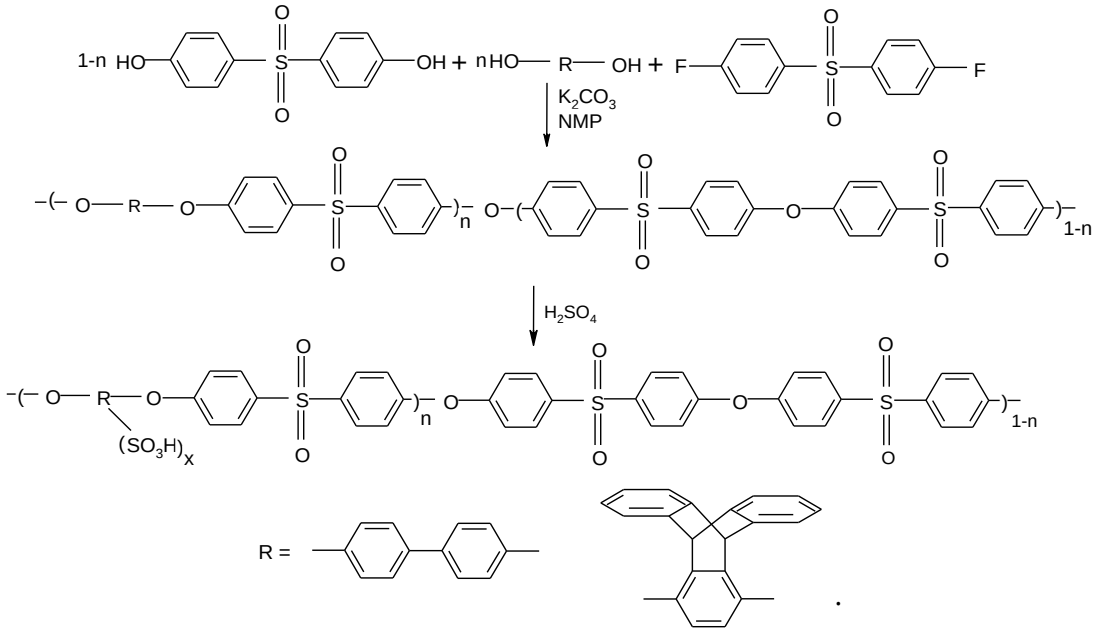
Прочностные свойства полисульфона бисфенола А и триптиценсодержащих сополисульфонов [19]

ПСФ и мол. масса	[η], ХЛФ, м^3/кг	$\sigma_р$, МПа	$\varepsilon_р$, %	$\sigma_т$, МПа	*E*, МПа
ПСФ Udel 27000	0,0342	28 ± 20	6 ± 1	48 ± 12	1,2 ± 0,35
Сегмент. ПСФ18000	0,0183	13 ± 9	2 ± 1	–	1,21±0,27
Статист. ПСФ 19600	0,0317	19 ± 14	2,3 ± 2	–	1,9±0,721

Протонообменные мембранные топливные элементы являются перспективными новыми источниками энергии для автомобилей и портативных устройств [27–31]. Для этой цели оценены полимеры триптицендиола-2,5.

Как уже отмечалось, структурная жесткость, неплоскостность и π-электронная насыщенность иптиценов, особенно у базового триптицена, нашли универсальное применение в построении молекул, имеющих как фундаментальную, так и практическую значимость [32].

Как было показано выше, полимеры, содержащие триптиценовые группы, обладают превосходной термо- и химстойкостью, низким водопоглощением, улучшенными механическими свойствами [32–36], которые являются необходимыми для построения скелета протонобменных мембран. Между тем, в сочетании с их жесткой, громоздкой и высокогидрофобной структурой и высокой степенью собственного свободного объема, полимеры, содержащие сульфированные триптиценовые группы, могут показать как хорошую водоудерживающую способность, так и высокую протонную проводимость в условиях низкой влажности. Исходя из этих предварительных соображений, авторами работы [27] были синтезированы сульфированные сополиариленсульфоны триптицендиола-2,5. Синтез и строение указанных полимеров отражает следующая схема [27]:



Заключение

Анализ изложенной выше информации приводит к заключению о том, что включение фрагментов триптицендиола-2,5 в основную цепь макромолекул ароматических простых полиэфиров позволяет значительно улучшить их основные характеристики по сравнению с аналогичными полимерами на основе бисфенола А. Повышается температура стеклования, улучшается растворимость в органических растворителях, полимеры обладают высокой термо- и химической стойкостью. Благодаря уникальным характеристикам ароматические простые полиэфиры на основе триптицендиола-2,5 являются перспективными материалами для современных высокотехнологичных изделий.

Библиография

1. Коршак В.В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969. 411 с.

2. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970. 390 с.

3. Hay A.S. Aromatic polyethers // Adv. Polym. Sci. 1967. N 4. P. 496.

4. Maiti S., Mandal B. Aromatic polyethers by nucleophilic displacement polymerization // Prog. Polym. Sci. 1986. P. 111.

5. Rose J.B. High Performance Polymers: Their Origin and Development / Ed. by R.B. Seymour, G.S. Kirschenbaum. New York: Elsevier, 1986. 187 p.

6. Labadie J.W., Hedrick J.L., Ueda M. // Step-Growth Polymers for High Performance Materials / Ed. by J.L. Hedrick, J.W. Labadie. ACS Washington: ACS Symp. Ser. 624. 1996. 210 p.

7. Mullins M.J., Woo E.P. The synthesis and properties of poly(aromatic ketones) // J. Macromol. Sci. Rev., Macromol. Chem. Phys. 1987. V. 27, N 2. P. 313.

8. Rao V.L. Polyether ketones // J. Macromol. Sci. Rev., Macromol. Chem. Phys. 1995. V. 35, N 4. P. 661.

9. Rao V L. Polyether sulfones // J. Macromol. Sci. Rev., Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 39, N 4. P. 655.

10. Rose J.B. Recent Advances in Mechanistic and Synthetic Aspects of Polymerization / Ed. by M. Fontanille, A. Guyot. Oxford: Pergamon, 1989. 413 p.

11. Takekoshi T. Synthesis of high performance aromatic polymers via nucleophilic nitro displacement reaction // Polym. J. 1987. V. 19, N 1. P. 191.

12. Русанов А.Л., Takekoshi T. Реакции синтеза ароматических полимеров с использованием нитросодержащих мономеров // Успехи химии. 1991. Т. 60, № 7. С. 1449.

13. Русанов А.Л., Беломоина Н.М. Тепло- и термосойкие ароматические полиэфиры на основе гетероциклических бисфенолов // Высокомолек. соедин. С. 2009. Т. 51, № 7. С. 1346–1385.

14. Bartlett P.D., Ryan M.J., Cohen S.G. Triptycene (9,10-o-benzenoanthracene) // J. Amer. Chem. Soc. 1942. V. 64. P. 2649–2653.

15. Boyles D.A., Filipova T.S., Bendler J.T. Aromatic copolycarbonates of bisphenol A and triptycene-1,4-hydroquinone // Polymer Preprints. 2007. V. 48, N 1. P. 352–353.

16. Kasashima Y., Kaneda T., Akutsu F., Naruchi K., Miura M. Synthesis and properties of aromatic polyamides and polyimides from 9,10-dihydro-9,10-o-benzenoanthracene-1,4-diamine // Polymer J. 1994. V. 26, N 10. P. 1179.

17. Sydlik S.A., Zhihua Chen, Swager T.M. Triptycene polyimides: soluble polymers with high thermal stability and low refractive indices // Macromolecules. 2011. V. 44, N 4. P. 976.

18. Pat. DE № 4121138 A1. Polyarylene ethers with high glass transition pt. and good melt process ability-contain units derived from aromatic dihalides, triptycene bisphenol and opt. other dihydric phenols / Wilharm P. – Publ. date 26.06.1993.

19. La Shonda Tanika Cureton. Modified poly(arylene ether sulfone) compositions and their segmented block copolymers. PhD in Chemistry Dissertation. Blacksburg, 2010. 117 p.

20. Rifai S., Breen, C.A., Solis D.J., Swager T.M. Facile in situ silver nanoparticle formation in insulating porous polymer matrices // Chemistry of Materials. 2006. N 18. P. 21.

21. Koo W.-T., Kim Y., Kim S., Suh B.L., Savagatrup S., Kim J., Lee S.-J., Swager T.M., Kim J.D. Hydrogen sensors from composites of ultrasmall bimetallic nanoparticles and porous ion-exchange polymers // Chem. 2020. V. 6, N 10. P. 2746–2758.

22. Goods J.B. Design and synthesis of functional graphenic and triptycene poly(arylether) materials. Dissertation submitted to the Department of Chemistry In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy at the Massachusetts institute of technology. Massachusetts, 2015. 215 p.

23. Johnson R.N., Farnham A.G., Clendinning R.A., Hale W.F., Merriam C.N. Poly(aryl ethers) by nucleophilic aromatic substitution. I. Synthesis and properties // J. Polym. Sci. A-1. 1967. V. 5, N 9. P. 2375.

24. Русанов А.Л., Саркисян Г.Б., Кештов М.Л. Полиариленоксиды на основе новых типов активированных дифторароматических соединений // Высокомолек. соедин. А. 1999. Т. 41, № 1. С. 27.

25. Long T.M., Swager T.M. Molecular design of free volume as a route to low-k dielectric materials // J. Amer. Chem. Soc. 2003. V. 125, N 46. P. 14113.

26. Schulz B., Bruma M., Brehmer L. Aromatic poly(1,3,4-oxadiazole)s as advanced materials // Adv. Mater. 1997. V. 9, N 8. P. 601.

27. Gong F., Mao H., Zhang Y., Zhang S., Xing W. Synthesis of highly sulfonated poly(arylene ether sulfone)s with sulfonated triptycene pendants for proton exchange membranes // Polymer. 2011. V. 52. P. 1738.

28. Rikukawa M., Sanui K. Proton-conducting polymer electrolyte membranes bazed on hydrocarbon polymers // Progr. Polym. Sci. 2000. V. 25. P. 1463.

29. Brandon N.P., Skinner S., Steele B. Recent advances in materials for fuell cells // Annu. Rev. Mater. Res. 2003. V. 33. P. 183.

30. Shoesmith J.P., Collins R.D., Oakley M.J., Stevenson D.K. Status of solid polymer fuell cell system development // J. Power Sours. 1994. V. 49. P. 129.

31. Carrette I., Friedrich K.A., Stimming U. Fuell cells-fundamental and applications // Chem. Phys. Chem. 2000. N 4. P. 162.

32. Yang J.S., Yan J.L. Central-ring functionalization and application of the rigid aromatic, and H-shaped pentiptycene scaffold // Chem. Commun. 2008. N 13. P. 1501.

33. Swager T.M. Iptycenes in the design of high performance polymers // Acc. Chem. Res. 2008. V. 41. P. 1181.

34. Патент РФ № 2467031. Полигидроксиэфиры на основе триптицендиола-2,5 / Беева Д.А., Микитаев А.К., Беев А.А. Опубликовано 20.11.2012 г.

35. А.с. СССР № 01180367. Галоидпроизводные на основе триптицендиола-2,5 для получения поликонденсационных полимеров / Микитаев А.К., Сердюк О.А., Прядко В.Н. Опубликовано 23.09.1985 г.

36. Микитаев А.К., Коршак В.В., Гурдалиев Х.Х. Новые полиарилаты на основе триптицендиола-2,5 // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269, № 1. С. 127–128.

УДК 541.64: 539.2

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ДИСПЕРСИИ НАПОЛНИТЕЛЯ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ

[1]Точиев Дж.С., [2]Сапаев Х.Х., [3]Долбин И.В.*

[1]Ингушскуий государственный университет
[2]Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова
[3]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

***i_dolbin@mail.ru**

Введен новый параметр, количественно характеризующий степень дисперсии наполнителя в полимерной матрице композита. Перколяционное соотношение, полученное на этой основе, при определении степени усиления показало, что в случае фиксированного содержания наполнителя указанный параметр определяется только степенью дисперсии. Оценены параметры, контролирующие степень дисперсии наполнителя в матрице полимерных композитов.

Ключевые слова: полимер, композит, степень дисперсии, наполнитель степень усиления, фрактальная размерность.

THE QUANTITATIVE DEFINITION OF DISPERSION DEGREE OF FILLER IN POLYMER COMPOSITES

[1]Tochiev D.S., [2]Sapaev Kh.Kh., [3]Dolbin I.V.

[1]Ingush State University
[2]Chechen State University
[3]Kabardino-Balkarian State University

The new parameter was introduced, which characterizes quantitatively dispersion degree of filler in polymeric matrix of composite. The obtained on this basis percolation relationship shows at determination of reinforcement degree that in the case of fixed content of filler the indicated parameter is defined by dispersion degree only. A parameters, controlling dispersion degree of filler in matrix of polymer composites, were estimated.

Keywords: polymer, composite, dispersion degree, filler, reinforcement degree, fractal dimension.

Введение

В настоящее время общепризнано [1], что степень дисперсии наполнителя в полимерных композитах является фактором, контролирующим свойства последних. Тем не менее, сейчас отсутствует количественное определение степени дисперсии и в лучшем случае ее оценивают чисто качественно (визуально), в основном используя для этой цели данные электронной микроскопии. Такой подход имеет два существенных недостатка – он не позволяет получить аналитическое выражение для определения влияния дисперсии наполнителя на свойства композитов и не дает возможности выделить факторы, контролирующие указанную степень дисперсии с целью ее целенаправленного изменения (как правило, ее повышения). Очевидно, отсутствие количественных соотношений между упомянутыми характеристиками очень затрудняет как целенаправленное регулирование свойств полимерных композитов и реализацию их желаемых величин, так и прогнозирование степени дисперсии наполни-

теля и свойств этих полимерных материалов. Исходя из этого, целью настоящей работы является введение параметра, количественно характеризующего степень дисперсии наполнителя в полимерной матрице композита, определение влияния этого показателя на свойства композитов и выяснение факторов, контролирующих степень дисперсии наполнителя, на примере композитов на основе полиамида-6.

Эксперимент

В качестве матричного полимера использован полиамид-6 (ПА-6) со среднечисловой молекулярной массой 3,2 кмоль/кг, полидисперсностью ~ 4,2 и степенью кристалличности 0,67 промышленного производства. Наполнителями служили минеральные вещества диатомид и перлит. Эти мелко измельченные наполнители насыпали в фарфоровую чашку, помещали в муфельную печь и нагревали при температуре 1173 К в течение 3 час. Затем после охлаждения до комнатной температуры наполнители измельчали в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 100 при скорости 400 об/мин в течение 5 мин. ПА-6 предварительно сушили в вакуумном шкафу при температуре 373 К в течение суток.

Композиты получены смешиванием компонент в расплаве на двухшнековом микроэкструдере SYZ5-10P (производство КНР) с четырьмя ступенями нагрева (температура нагрева 488, 498, 508 и 518 К, соответственно) при скорости вращения шнеков 35 об/мин. После гранулирования полученного экструдата из него получали образцы для испытаний на инжекционной литьевой машине фирмы Ray-Ran Test Equipment LTD (Великобритания) при температуре рабочего цилиндра 543 К и пресс-формы 373 К.

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки (ГОСТ 14236-81). Для этой цели использована испытательная машина A1-7000M Gotech производства фирмы Gotech Testing Machines Inc. (Тайвань). Данные получены при температуре 293±3 К и скорости ползуна прибора 10 мм/мин.

Результаты и их обсуждение

Авторы [2] предложили перколяционное соотношение, связывающее свойства полимерных композитов и степень агрегации наполнителя χ в следующей форме:

$$\frac{E_к}{E_м} = 1 + 11\left(\frac{\varphi_н}{\chi}\right)^{1,7}, \tag{1}$$

где $E_к$ и $E_м$ – модули упругости композита и матричного полимера, соответственно (отношение $E_к/E_м$ принято называть степенью усиления композита), $\varphi_н$ – объемное содержание наполнителя, определяемое согласно простой формуле [3]:

$$\varphi_н = \frac{W_н}{\rho_н}, \tag{2}$$

где $W_н$ – массовое содержание наполнителя, $\rho_н$ – его плотность, принятая равной 2000 кг/м^3 для используемых в настоящей работе наполнителей.

Поскольку процесс агрегации наполнителя является диаметрально противоположным процессу его диспергирования, то степень дисперсии наполнителя η_d можно записать следующим образом:

$$\eta_d = \chi^{-1}. \tag{3}$$

Ранее было показано [3], что степень агрегации наполнителя растет пропорционально $\varphi_н^{1/2}$ по мере повышения содержания наполнителя и это обстоятельство предполагает следующее соотношение:

$$\eta_d \sim \varphi_н^{-1/2}. \tag{4}$$

Кроме того, для всех композитов (нанокомпозитов) наблюдается влияние структуры агрегатов наполнителя, характеризуемой ее фрактальной размерностью D_f, на свойства этих материалов [3, 4], а именно, увеличение D_f приводит к росту степени усиления композитов $E_к/E_м$. Поскольку повышение степени дисперсии наполнителя дает аналогичный эффект, то это обстоятельство позволяет предположить следующее соотношение:

$$\eta_d \sim D_f. \tag{5}$$

Сочетание соотношений (4) и (5) дает возможность получить один из вариантов количественного определения степени дисперсии η_d как функции D_f и $\varphi_н$

$$\eta_d = \frac{D_f}{\varphi_н^{1/2}}. \tag{6}$$

Также существует и второй вариант возможного аналитического определения степени дисперсии η_d. Авторы [5] показали, что степень агрегации наполнителя χ можно выразить следующим уравнением:

$$\chi = \frac{\varphi_c}{b_\alpha}, \tag{7}$$

где φ_c – порог перколяции наполнителя в полимерной матрице композита, b_α – параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии наполнитель-полимерная матрица.

Рассмотрим методы оценки параметров D_f, φ_c и b_α, необходимых для количественного определения степени дисперсии наполнителя η_d согласно уравнениям (6) и (7). Величину D_f можно определить с помощью следующего уравнения [6]:

$$\frac{E_к}{E_м} = 1 + 17 D_f^2 \varphi_н. \tag{8}$$

Порог перколяции агрегатов наполнителя принят равным 0,34±0,02 как для дисперсных частиц (схема перекрывающихся сфер) [3].

И, наконец, параметр b_α определен с использованием следующего перколяционного соотношения [4]:

$$\frac{E_к}{E_м} = 1 + 11(1{,}92 b_\alpha \varphi_н)^{1{,}7}. \tag{9}$$

На рис. 1 приведено сравнение характеризующих степень дисперсии наполнителя η_d факторов b_α/φ_c и $D_f/\varphi_н^{1/2}$ для композитов полиамид-6/перлит (ПА-6/П) и полиамид-6/диатомид (ПА-6/Д). Как следует из этого сравнения, получено хорошее соответствие указанных факторов при их соотношении 1:1, что позволяет заменить в соотношении (6) знак пропорциональности на знак равенства и записать следующее определение степени дисперсии наполнителя η_d:

$$\eta_d = \frac{D_f}{\varphi_н^{1/2}}. \tag{10}$$

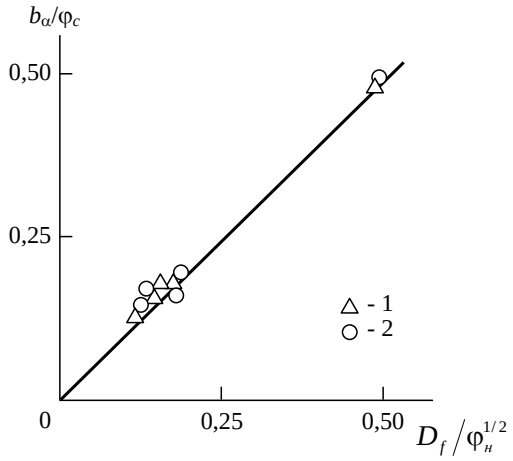


Рис. 1. Сравнение рассчитанных согласно соотношениям (6) и (7) величин степени дисперсии наполнителя для композитов ПА-6/П (1) и ПА-6/Д (2). Прямая линия дает соотношение 1:1

Уравнения (7) и (10) дают возможность определить характеристики композита, позволяющие изменять величину η_d и, следовательно, влиять на свойства полимерных композитов целенаправлен-

ным способом. К повышению η_d и улучшению свойств композитов согласно указанным уравнениям приводит повышение b_α (особенно реализация эффекта наноадгезии, где b_α<1 [4]), увеличение D_f и снижение $\varphi_н$. Отметим, что на первый взгляд в этот перечень следует включить и порог перколяции φ_c, следуя смыслу уравнения (7). Однако величина φ_c не является независимой характеристикой, поскольку она определяется степенью анизотропии наполнителя α, которая, в свою очередь, зависит от D_f согласно уравнению [7]

$$D_f = \left(\frac{\alpha}{17}\right)^{1/2}. \tag{11}$$

Используя полученные выше результаты, можно получить аналитическое выражение зависимости свойств (в виде степени усиления $E_к/E_м$) композитов от степени дисперсии наполнителя η_d из сочетания уравнений (1), (3) и (6):

$$\frac{E_к}{E_м} = 1 + 11(\eta_d \varphi_н)^{1,7} \tag{12}$$

или

$$\frac{E_к}{E_м} = 1 + 11\left(D_f \varphi_н^{1/2}\right)^{1,7}. \tag{13}$$

Уравнения (12) и (13) демонстрируют фундаментальный аспект – при фиксированном содержании наполнителя $\varphi_н$ степень усиления композита определяется только степенью дисперсии наполнителя. Кроме того, указанные уравнения показали зависимость свойств композита (в форме $E_к/E_м$) от двух параметров порядка (η_d и $\varphi_н$ или D_f и $\varphi_н$), что соответствует законам неравновесной термодинамики для термодинамически неравновесных твердых тел, которыми являются полимерные композиты [8].

На рис. 2 приведено сравнение рассчитанных согласно уравнениям (2), (12) и полученных экспериментально зависимостей $E_к/E_м(W_н)$ для рассматриваемых композитов, которое показало хорошее соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение составляет ~ 3 %), подтверждающее корректность предложенной модели.

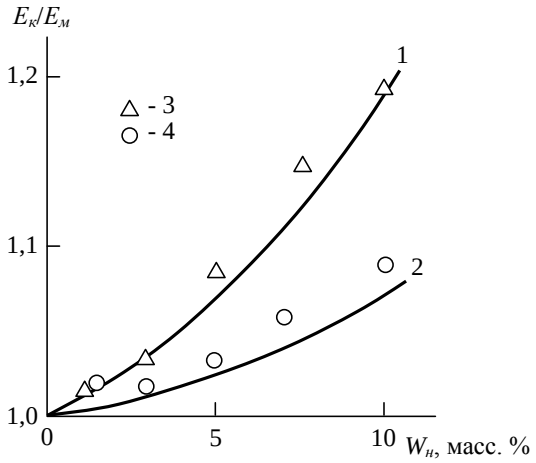


Рис. 2. Сравнение рассчитанных согласно соотношению (12) (1, 2) и полученных экспериментально (3, 4) зависимостей степени усиления $E_к/E_м$ от массового содержания наполнителя $W_н$ для композитов ПА-6/П (1, 3) и ПА-6/Д (2, 4)

Выводы

Таким образом, в настоящей работе предложен показатель, позволяющий количественно определить степень дисперсии наполнителя в полимерной матрице композита. Используемые для оценки указанной степени методы дали практически одинаковые значения. Выделены параметры, определяющие степень дисперсии, что позволяет целенаправленно изменять состояние наполнителя в по-

лимерной матрице. Предложено перколяционное соотношение для оценки степени усиления композита, демонстрирующее, что при фиксированном содержании наполнителя указанная характеристика контролируется только степенью дисперсии. Расчет согласно этому соотношению показал хорошее соответствие с экспериментальными результатами.

Библиография

1. Supova M., Martynkova G.S., Barabaszova K. Effect of nanofiller dispersion in polymer matrices: a review // Sci. Advanc. Mater. 2011. V. 3, N 1. P. 1–25.

2. Козлов Г.В., Долбин И.В. Особенности процесса агрегации наполнителя в нанокомпозитах полимер-углеродные нанотрубки // Прикладная механика и техническая физика. 2020. Т. 61, № 2. С. 125–129.

3. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ. М.: Альянстрансатом, 2008. 363 с.

4. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.

5. Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В. Физико-химия нанокомпозитов полимер-углеродные нанотрубки. М.: «Спутник +», 2020. 292 с.

6. Козлов Г.В., Ризванова П.Г., Долбин И.В., Магомедов Г.М. Определение модуля упругости нанонаполнителя в матрице полимерных нанокомпозитов // Известия вузов. Физика. 2019. Т. 62, № 1. С. 112–116.

7. Козлов Г.В., Долбин И.В. Моделирование степени усиления нанокомпозитов эластомер/2D-нанонаполнитель // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2020. Т. 63, № 11. С. 103–108.

8. Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука, 1994. 261 с.

Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»

Для публикации в журнале «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета» принимаются статьи на русском или английском языках, содержащие результаты актуальных фундаментальных и прикладных исследований, передовых наукоемких технологий, научных и научно-методических работ.

1. Основные документы, необходимые для публикации

1.1. Один экземпляр статьи в бумажном виде и на электронном носителе отдельным файлом (на диске); на наклейке диска (дискеты) (обязательно!) указываются фамилия автора (авторов) и название статьи.

1.2. Полные сведения об авторе (авторах) на русском и английском языках в бумажном виде и в электронном варианте, оформленном отдельным от статьи файлом, который включает в себя следующие данные:

• фамилия, имя, отчество (полностью) каждого автора;

• место работы (наименование организации), ученая степень, ученое звание, должность каждого автора;

• контактные телефоны, почтовый индекс и адрес, адрес электронной почты (e-mail) каждого автора.

1.3. Сопроводительное письмо на бланке учреждения, где выполнена работа.

1.4. Внешняя рецензия доктора наук (по желанию).

1.5. Акт экспертизы о возможности опубликования в открытой печати – для физико-математических, химических, биологических, технических, экономических наук и науки о земле.

1.6. Справка об учебе в аспирантуре или докторантуре для аспирантов и докторантов.

1.7. «Лицензионный договор» (один на авторский коллектив) в 2-х экз. Без Договора статья не будет опубликована. Текст Договора размещен на сайте журнала «Известия КБГУ».

2. Правила оформления статьи

2.1. Объем статьи – в пределах 15 страниц формата А4, интервал – 1,5, размер шрифта Times New Roman Cyr 14 пт; поля страницы: слева – 3 см, справа – 1 см, сверху – 2,0 см, снизу – 2,5 см.

Краткие сообщения – в пределах 4 машинописных страниц, включающих не более 2 рисунков и 2 таблиц.

2.2. Статья должна включать:

• индекс УДК (универсальная десятичная классификация) в верхнем левом углу;

• название статьи (на русском и английском языках);

• фамилия, имя, отчество автора (авторов) (на русском и английском языках);

• реферат статьи (до 500 знаков) (на русском и английском языках);

• ключевые слова (5–7 слов на русском и английском языках);

• текст статьи, отражающий цель исследования, методы работы, собственно исследования, конкретные выводы;

• Литература (в библиографическом списке нумерация источников должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте; номер источника в тексте указывается в квадратных скобках – автоматическая нумерация ссылок не допускается);

• подпись автора (авторов).

2.3. Иллюстрации к статье (рисунки, фотографии) должны быть черно-белыми, четкими (разрешение не менее 300 dpi, расширение *jpg) и вставлены в текст. Обычный размер иллюстраций – не более половины листа А4. Формулы и символы помещаются в текст с использованием редактора формул Microsoft Education. Таблицы вставляются в текст; ссылки на рисунки и таблицы обязательны; названия таблиц и подрисуночных подписей обязательны.

2.4. Нумерация страниц обязательна.

2.5. Тип файла в электронном виде – RTF.

Образцы оформления литературы:

книга

Самарский А.А., Гулин А.В. Устойчивость разностных схем. М.: Наука, 1973. 210 с.

Интегральные схемы: Принципы конструирования и производства / под ред. А.А. Колосова. М.: Сов. радио, 1989. 280 с.

статья из книги, сборника, журнала

Петренко В.И., Доготь А.Я. Пневмогидравлический кавитационный процесс // Геодинамические основы прогнозирования нефтегазоносности недр: тезисы докладов 1-й Всесоюзной конференции. М., 1988. Ч. 3. С. 616–617.

Хлынов В.А. Общегосударственное планирование рыночной экономики: Опыт Японии // Экономист. 1994. № 4. С. 89–94.

Базаров А.Ж. О некоторых нелокальных краевых задачах для модельных уравнений второго порядка // Известия вузов. Математика. 1990. Т. 2, № 3. С. 11–15.

диссертации и авторефераты диссертаций

Ерков С.А. Формирование художественного восприятия произведений изобразительного искусства на уроках изобразительного искусства в 5, 6 классах средней общеобразовательной школы: дисс... канд. пед. наук. М., 2006. 184 с.

Вахромов Е.Е. Психологические особенности самоактуализации подростков с отклоняющимся поведением: автореф. дисс… канд. психол. наук. М., 2003. 30 с.

При несоблюдении указанных правил редакция оставляет за собой право не публиковать статью.

3. Порядок рецензирования

3.1. Рукопись направляется на рецензирование ведущим специалистам в данной области (внешнее и внутреннее рецензирование).

3.2. Результаты рецензирования редакция сообщает автору по электронной почте.

3.2. По результатам рецензирования редколлегия принимает решение о целесообразности опубликования материала, о чем дополнительно сообщается автору.

Статьи представляются в редакционно-издательский отдел ИПЦ КБГУ.

Адрес ИПЦ КБГУ: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

Контактный телефон: (8662) 72-23-13.

E-mail: rio@kbsu.ru, izvestia_kbsu@mail.ru. E-mail-адрес защищен от спам-ботов, для его просмотра у вас должен быть включен Javascript.

Ответственный секретарь редакции – **Долбин Игорь Викторович.**

После положительного решения редколлегии о публикации статьи в журнале «Известия КБГУ» автор (или авторы) статьи перечисляет на р. сч. КБГУ плату из расчета 400 руб. (в т.ч. НДС) за страницу рукописи.

Назначение платежа: редакционно-издательские услуги («Известия КБГУ»), код дохода 07430201010010000130, разрешение № 0732069510 от 30.03.05 г. пункт 1. В стоимость входят расходы по доставке журнала по территории России. Автор (или авторы) статьи получает 2 экземпляра журнала бесплатно.

Для выкупа дополнительных номеров журнала необходимо передать в редакцию (ИПЦ КБГУ) письмо-заявку с указанием номера и количества экземпляров журнала и перечислить на р. сч. КБГУ плату из расчета 400 руб. (в т.ч. НДС) за один экземпляр журнала с назначением платежа: редакционно-издательские услуги (за журнал «Известия КБГУ»), код дохода 07430201010010000130, разрешение № 0732069510 от 30.03.05 г. пункт 1.

Реквизиты КБГУ для платежей:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова» (КБГУ)

Почтовый и юридический адрес:
360004, Кабардино-Балкарская Республика, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173
Телефон: 42-25-60,
Voice/fax: +7(495) 3379955
Телетайп: 257245 «Альфа»
E-mail: yka@kbsu.ru
ОКПО 02069510
ОКОНХ 92110
ОГРН 1020700739234 от 22.07.11 г.
ОКОГУ 13240
ОКАТО 83401000000
ОКЭВД 80.30.1
ОКОПФ 72
ОКФС 12
Банковские реквизиты:
Получатель:
ИНН 0711037537/ КПП 072501001
Отдел № 1 УФК по Кабардино-Балкарской Республике (0401 КБГУ л/с 20046Х17540)
Банк получателя:
ГРКЦ НБ Кабардино-Балкарск. Респ. Банка России г. Нальчика
БИК 048327001
Р/с 40501810100272000002
КБК 00000000000000000130

Копия платежного документа передается или высылается в редакцию журнала по электронной почте.

Стоимость журнала по подписке, согласно Каталогу «Пресса России», с учетом расходов по доставке журнала по территории России, составляет 378 руб. (в т.ч. НДС).

Копия платежного документа передается или высылается в редакцию журнала по электронной почте.

ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

PROCEEDINGS OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

ТОМ XIII, № 2, 2023

Редактор ***Л.М. Хакулова***
Компьютерная верстка ***Е.Л. Шериевой***
Корректор ***Л.А. Скачкова***

В печать 26.06.2023. Формат 60×84 $^{1}/_{8}$.
11,16 усл.п.л. 11,0 уч.-изд.л.
Дата выхода в свет 30.06.2023.

Адрес издателя: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173,
Кабардино-Балкарский государственный университет

Печать трафаретная. Бумага офсетная.
Тираж 1000 экз. Заказ № 514

Адрес типографии: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173,
Кабардино-Балкарский государственный университет.
Производственно-техническое управление. Полиграфический участок