

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

**PROCEEDINGS OF THE
KABARDINO-BALKARIAN
STATE UNIVERSITY**

TOM VIII, № 4, 2018

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

Главный редактор **Б.С. КАРАМУРЗОВ**
Первый зам. главного редактора **А.П. САВИНЦЕВ**
Зам. главного редактора **Х.Б. ХОКОНОВ**
Зам. главного редактора **А.А. ШЕБЗУХОВ**
Зам. главного редактора **Г.Б. ШУСТОВ**
Зам. главного редактора **М.Х. ШХАНУКОВ-ЛАФИШЕВ**
Ответственный секретарь **М.Ч. ШОГЕНОВА**

Редакционная коллегия

Берлин А.А., Гуфан Ю.М., Заиков Г.Е., Киреев В.В., Кушхов Х.Б., Лучинин В.В., Мазуров В.Д.,
Махнев А.А., Радченко В.П., Рубаков В.А., Тешев Р.Ш., Фортон В.Е., Хохлов А.Р.

Свидетельство Роскомнадзора о регистрации СМИ *ПИ № ФС 77-44485 от 31.03.2011 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, 2018

© Кабардино-Балкарский государственный
университет им. Х.М. Бербекова, 2018

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

Editor in chief **B.S. KARAMURZOV**
The 1st Deputy Editor **A.P. SAVINTSEV**
Deputy Editor **H.B. KHOKONOV**
Deputy Editor **A.A. SHEBZUHOV**
Deputy Editor **G.B. SHUSTOV**
Deputy Editor **M. H. SHKHANUKOV-LAFISHEV**
Executive sekretary **M.Ch. SHOGENOVA**

Editorial board

Berlin A.A., Gufan Yu.M., Zaikov G.E., Kireev V.V., Kushkhov H.B., Luchinin V.V., Mazurov V.D.,
Makhnev A.A., Radchenko V.P., Rubakov V.A., Teshev R.Sh., Fortov V.E., Khokhlov A.R.

Registration certificate Roskomnadzora *PI № FS 77-44485* from 31.03.2011

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, 2018

© Kabardino-Balkarian State University, 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКА

Шериева Э.Х. Адсорбция молекул PT_2B и SB_2SE_3 в расплавах бинарных систем: PT-B и SB-SE	5
Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Мустафева А.Г. Конструктивные приемы увеличения радиационной стойкости КНИ МОП-транзисторов к накопленной дозе ионизирующего излучения.....	10

ХИМИЯ

Алиев Ф.Ю., Шарифова М.Т., Касумов И.К., Алескерев И.А., Гаджиева Э.М., Гаджиева Р.Ф., Малкандуев Ю.А., Кушхов Х.Б. Исследование физических свойств и химического состава бедного алунита – отхода добычи алунита.....	13
Борукаев Э.Т., Шаов А.Х., Борукаев Т.А., Кушхов Э.М. Полимерные композитные материалы на основе вторичного ПММА для ортопедической стоматологии.....	19
Ибрагимова А.А., Нахушева Ж.З., Борукаев Т.А., Такова Д.Х., Гучаева М.З. Сополимеризация <i>o</i> -толуидина и <i>o</i> -гидрокси- <i>m</i> -фенилендиамин.....	24
Иванникова А.В. Влияние концентрации функционального концентрата ультрадисперсного наполнителя на механические, эксплуатационные характеристики термоусадочных пленок в промышленных условиях.....	29
Кочкаров Ж.А., Хубаева М.В., Байсангурова А.А. Трехкомпонентная взаимная система $\text{Na,Pb} // \text{Cl, MoO}_4$	34
Кочкаров Ж.А., Хубаева М.В., Байсангурова А.А. Трехкомпонентная система $\text{KCl-PbCl}_2\text{-PbWO}_4$	40
Мусов И.В., Хаширов А.А., Слонов А.Л., Афаунов Ш.А., Тлупов А.Ф., Мусов Х.В., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю. Исследование влияния вязкости расплава, концентрации, длины волокнистых наполнителей и кратности экструдирования на пористость нитей для 3D-печати.....	48
Нахушева Ж.З., Ибрагимова А.А., Борукаев Т.А., Такова Д.Х., Гучаева М.З. Синтез и исследование некоторых свойств продуктов низкотемпературной конденсации <i>m</i> -фенилендиамин и <i>o</i> -, <i>n</i> -гидроксисбензальдегида.....	53
Хаширов А.А., Мусов И.В., Слонов А.Л., Ржевская Е.В., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю. Исследование 3D-печати композиционных материалов на основе полифениленсульфона с углеродными и стеклянными волокнами.....	57
Цурова А.Т., Беломонина Н.М., Булычева Е.Г., Башоров М.Т. Влияние модификаторов различной природы на структуру и термические свойства монтмориллонита.....	62
Авторский указатель	66
Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»	73

CONTENTS

PHYSICS

Sherieva E.Kh. Adsorption of PT_2B and SB_2SE_3 molecules in binary systems meltings: $PT-B$ and $SB-SE$	5
Mustafayev G.A., Cherkesova N.V., Mustafayev A.G. Constructive methods of increasing the radiation resistance of soi MOS-transistors to the accumulated dose of ionizing radiation...	10

CHEMISTRY

Aliev F.Yu., Sharifova M.T., Kasumov I.K., Aleskerov I.A., Gadzhieva E.M., Gadzhiyeva RF, Malkanduev Yu.A., Kushkhov Kh.B. Study of physical properties and chemical composition of poor alunite – waste of extraction of alunite.....	13
Borukaev E.T., Shaov A.Kh., Borukaev T.A., Kushkhov E.M. Polymeric composite materials based on secondary PMMA for orthopedic dentistry.....	19
Ibragimova A.A., Nakhushcheva Z.Z., Borukaev T.A., Takova D.H., Guchaeva M.Z. Copolymerization of o-toluidine and o-hydroxy-m-phenylenediamine.....	24
Ivannikova A.V. Effect of concentration of functional ultrafine filler concentrate on mechanical performance shrink films in industrial environments.....	29
Kochkarov Zh.A., Khubaeva M.V., Baisangurova A.A. Three-component system $KCl-PbCl_2-PbWO_4$	34
Kochkarov Zh.A., Khubaeva M.V., Baisangurova A.A. Three-component mutual system $Na,Pb // Cl, MoO_4$	40
Musov I.V., Khashirov A.A., Slonov A.L., Afaunov Sh.A., Tlupov A.F., Musov Kh.V., Zhansitov A.A., Khashirova S.Yu. Research of influence of melt viscosity, concentration, the length of the fibrous fillers and the multiplicity of extrusion on the porosity of filaments for 3D-printing.....	48
Nakhushcheva Zh.Z., Ibragimova A.A., Borukaev T.A., Takova D.H., Guchaeva M.Z. Synthesis and research of some properties of products of low-temperature condensation m-phenylenediamine and o-, p-hydroxybenzaldehyde.....	53
Khashirov A.A., Musov I.V., Slonov A.L., Rzhetskaya E.V., Zhansitov A.A., Khashirova S.Yu. A study of 3D-printing composite materials on the basis of polyphenylsulfone with carbon and glass fibers.....	57
Tsurova A.T., Belomoina N.M., Bulycheva E.G., Bashorov M.T. Influence of modifiers of different nature on structure and thermal properties of montmorillonite.....	62
Index of authors	66
The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceedings of the Kabardino-Balkarian State University»	73

ФИЗИКА

УДК 532.612; 546.31

АДСОРБЦИЯ МОЛЕКУЛ Pt_2B И Sb_2Se_3 В РАСПЛАВАХ БИНАРНЫХ СИСТЕМ: $Pt-B$ И $Sb-Se$

Шериева Э.Х.

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

teuva.ella@mail.ru

В работе приводятся результаты расчета адсорбции и поверхностной концентрации компонентов бинарных систем $Pt-B$ и $Sb-Se$. Показано, что молекулы Pt_2B и Sb_2Se_3 поверхностно-активны по отношению к жидким Pt и Sb и поверхностно-инактивны по отношению к B и Ge .

Ключевые слова: поверхностное натяжение, адсорбция, химические соединения, поверхностная концентрация, вторичная система, поверхностно-активные вещества.

ADSORPTION OF Pt_2B AND Sb_2Se_3 MOLECULES IN BINARY SYSTEMS MELTINGS: $Pt-B$ AND $Sb-Se$

Sherieva E.Kh.

Kabardino-Balkarian State University

The paper presents the results of the calculation of adsorption and surface concentrations of the components of the binary systems $Pt-B$ and $Sb-Se$. It was shown that Pt_2B and Sb_2Se_3 molecules are surface-active with respect to liquid Pt and Sb and surface-inactive with respect to B and Ge .

Keywords: surface tension, adsorption, chemical compounds, surface concentration, secondary system, surfactants.

Введение

В [1, 2] было показано, что на изотермах поверхностного натяжения (ПН) систем $Pt-B$ и $Sb-Se$ наблюдаются точки перегиба, совпадающие по положению с стехиометрическим составом молекул химических соединений Pt_2B и Sb_2Se_3 [3, 4] (рис. 1 и 2).

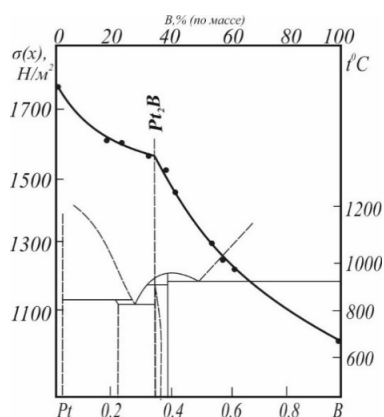


Рис. 1. Изотерма поверхностного натяжения системы $Pt-B$ [1, 3]

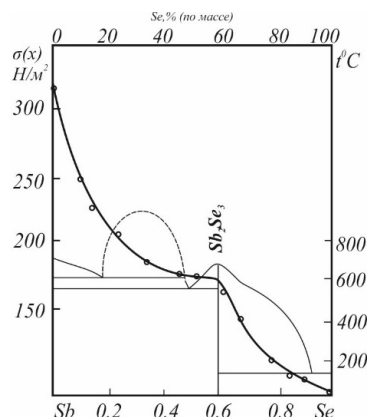


Рис. 2. Изотерма поверхностного натяжения системы $Sb-Se$ [2, 4]

Это говорит об устойчивости этих молекул при температурах измерений ПН [5]. В таком случае встает вопрос, имеющий как научное, так и практическое значение: как ведут себя молекулы Pt_2B и Sb_2Se_3 в жидких расплавах бинарных систем $Pt-B$ и $Sb-Se$ – уйдут в объем расплава или выйдут на его поверхность? Решению данного вопроса посвящена настоящая работа.

Рассмотрим эту задачу посредством вычисления адсорбции молекул Pt_2B и Sb_2Se_3 по методике [6, 7]. В наших расчетах будем полагать, что все атомы B и Se , добавляемые к растворителям Pt и Sb , вступают в химическую реакцию.

Для расчетов адсорбции компонентов расплавов воспользуемся уравнением [7]:

$$\sigma(x) = \beta \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x} + \sigma_A(1-x) + \sigma_B(x). \quad (1)$$

Здесь σ_A и σ_B – ПН исходных чистых компонентов A и B бинарных систем $Pt-B$ и $Sb-Se$; x – концентрации вторых компонентов; β и F – параметры для данных систем, не зависящие от концентраций компонентов [7].

Изотерму $\sigma(x)$ с образованием химического соединения, имеющую особую точку, можно разбить на две вторичные системы [6]. Для описания изотерм ПН каждой вторичной системы используется уравнение ПН (1) по методике [6, 7]. Результаты расчетов изотерм ПН вторичных систем по методике [6, 7] представлены в табл. 1.

Таблица 1

Сравнение расчетных и экспериментальных значений ПН бинарных систем $Pt-B$ и $Sb-Se$

*БС	вторичная система	$\sigma_i(x)$										
x , ат.д., %		0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$Pt-B$	$Pt-Pt_2B$	1810	1755	1725	1700	1660	1650	1620	1600	1580	1560	1550
	$Pt-Pt_2B$ $\sigma_p(x)$	1810	1767,7	1736	1706,8	1680,5	1656,5	1633,4	1611,5	1590	1570	1550
	Pt_2B-B	1550	1555	1380	1310	1250	1200	1160	1120	1090	1040	1050
	Pt_2B-B σ_p	1550	1455	1377,8	1313,1	1350	1211,2	1170,4	1134,4	1103,1	1075,1	1050
$Sb-Se$	$Sb-Sb_2Se_3$	380	320	270	250	220	200	190	185	180	175	155
	$Sb-Sb_2Se_3$ $\sigma_p(x)$	380	335,7	299	267,9	241	219,3	200,8	185,4	172,9	162,8	155
	Sb_2Se_3-Se	155	135	125	110	100	90	80	70	60	55	50
	Sb_2Se_3-Se σ_p	155	136,6	120,5	106,4	94,1	83,3	74,1	66,4	59,8	54,3	50

*БС – Бинарная система

Как видно из табл. 1, уравнение (1) описывает экспериментальные изотермы ПН вторичных систем $Pt-Pt_2B$, Pt_2B-B и $Sb-Sb_2Se_3$, Sb_2Se_3-Se вполне удовлетворительно, и оно может быть использовано для расчетов адсорбции компонентов систем $Pt-B$ и $Sb-Se$.

Методика расчета адсорбции и поверхностной концентрации молекул Pt_2B и Sb_2Se_3

Адсорбцию считали по формуле Гиббса в N -варианте:

$$\Gamma_B^{(N)}(x) = -\frac{(1-x)x}{RT} \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x} \right)_{P,T}. \quad (2)$$

При этом для расчета $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial x} \right)_{P,T}$ использовали формулу (1).

Продифференцировав (1) по x и подставляя полученное в (2), получим формулу для расчета адсорбции второго компонента системы $A-B$:

$$\Gamma_B^{(N)}(x) = -\frac{(1-x)x}{RT} \left[\frac{2}{\beta(F-1)} - \frac{x-F-x^2}{[1+(F-x)]^2} - (\sigma_A - \sigma_B) \right]. \quad (3)$$

Очевидно, что для вычисления адсорбции по формуле (3) необходимо иметь значения параметра F для вторичных систем $Pt-Pt_2B$ и Pt_2B-B . Эти вторичные системы были обработаны по методике [7], и были найдены значения параметров β_i и F_i для каждой вторичной системы (табл. 2).

Таблица 2

Значения параметров β_i и F_i вторичных систем

Система	Вторичная система	$\beta, \text{ мДж/м}$	F
$Pt-B$	$Pt-Pt_2B$	- 90	3,22
	Pt_2B-B	- 500	2,10
$Sb-Se$	$Sb-Sb_2Se_3$	- 417	1,6
	Sb_2Se_3-Se	- 250	1,36

Все расчеты проводились в приведенной системе x' , где

$$x = \frac{x'}{x_c}, \quad x = \frac{x - x_c}{1 - x_c}, \quad (4)$$

где $x_c = 0,33$ и $0,60$ для $Pt-B$ и $Sb-Se$ соответственно. Затем результаты расчетов пересчитывали в нормальную систему x по (4).

Расчет поверхностного состава расплавов бинарных систем $Pt-B$ и $Sb-Se$

Для расчета поверхностной концентрации молекул Pt_2B и Sb_2Se_3 в приближении реального раствора использовали известную формулу [8]:

$$x^\omega = \frac{F \cdot x}{1 + (F-1)x}, \quad (5)$$

где F – то же самое, что и в табл. 2 – константа обмена частицами поверхностного слоя раствора с его объемом.

Концентрации молекул Pt_2B и Sb_2Se_3 в поверхностном слое бинарных растворов определены с учетом соотношения:

$$x_A^\omega + x_{B_i}^\omega = 1. \quad (6)$$

Результаты расчетов адсорбции и поверхностной концентрации молекул Pt_2B и Sb_2Se_3 на поверхностях расплавов бинарных систем $Pt-B$ и $Sb-Se$

На рис. 3 и 4 представлены результаты расчетов адсорбции и поверхностных концентраций молекул Pt_2B и Sb_2Se_3 в бинарных системах $Pt-B$ и $Sb-Se$, построенные с помощью программного продукта Wolfram Mathematica [9].

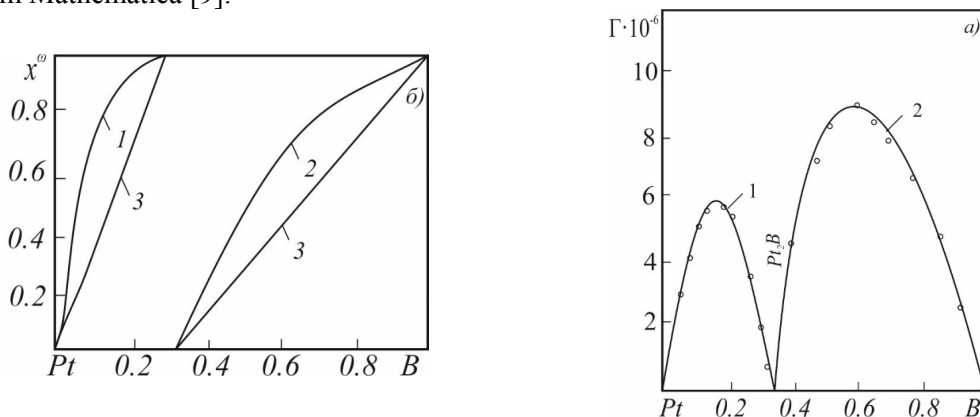


Рис. 3. Результаты расчетов адсорбции молекул: а) Pt_2B (1) и B (2); поверхностной концентрации: б) Pt_2B (1) и B (2) в бинарной системе $Pt-B$; объемной концентрации второго компонента $x^w = x$ (3)

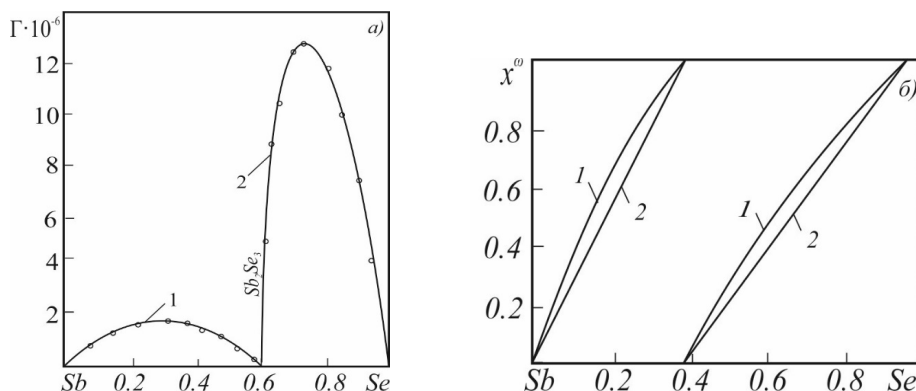


Рис. 4. Результаты расчетов адсорбции молекул: а) Sb_2Se_3 (1) и Se (2) по (3); поверхностной концентрации: б) Sb_2Se_3 (1) и Se по (5) в бинарной системе $Sb-Se$; объемной концентрации второго компонента $x^w = x$ (3)

Из рис. 3 и 4 видно, что молекулы Pt_2B и Sb_2Se_3 поверхностно-активны по отношению к Pt и Sb и поверхностно-инактивны по отношению к B и Ge .

Выводы

1. Во вторичных системах $Pt-Pt_2B$ и $Sb-Sb_2Se_3$ молекулы Pt_2B и Sb_2Se_3 проявляют себя как поверхностно-активные компоненты, тогда как во вторичных системах Pt_2B-B и Sb_2Se_3-Se они поверхностно-инактивны.
2. Бор проявляет большую активность, чем селен, по отношению к жидким химическим соединениям Pt_2B и Sb_2Se_3 .

Библиография

1. Замаев В.Н., Левин Е.С., Петрушевский М.С. Некоторые характеристики расплавов $Sb-Se$ // Изв. АН СССР. Металлы. 1976. № 3. С. 38–43.
2. Топуридзе Н.И., Зоидзе Н.А., Хатандзе Д.В. Плотность и поверхностное натяжение расплавов системы платина–бор // Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова думка, 1976. С. 122–123.

3. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 996 с.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997. Т. 2. 1024 с.
5. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981. 81 с.
6. Шериева Э.Х., Калажоков З.Х., Калажоков Заур Х., Калажоков Х.Х. Хоконов Х.Б. Расчет адсорбции компонентов бинарных металлических систем при образовании компонентами системы устойчивых химических соединений типа A_nB_m // Известия РАН. Серия Физическая. 2017. Т. 81, № 5. С. 680–683.
7. Калажоков З.Х., Калажоков Заур Х., Карданова З.В., Хацукова Р., Шериева Э.Х., Барагунова Ж.М., Калажоков Х.Х. К методике расчета параметров уравнения изотермы поверхностного натяжения бинарных сплавов // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 7. С. 104–107.
8. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: Гостехтеориздат, 1957. 491 с.
9. Дьяконов В.П. Mathematica 5/6/7. Полное руководство. М.: ДМК Пресс, 2010. 624 с.

КОНСТРУКТИВНЫЕ ПРИЕМЫ УВЕЛИЧЕНИЯ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ КНИ МОП-ТРАНЗИСТОРОВ К НАКОПЛЕННОЙ ДОЗЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Мустафаев Г.А., *Черкесова Н.В., Мустафаев А.Г.

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

**natasha07_2002@mail.ru*

Исследована радиационная стойкость КНИ МОП-транзистора.

Ключевые слова: радиационная стойкость, кремний-на-изоляторе, встроенный заряд, стабильность параметров.

CONSTRUCTIVE METHODS OF INCREASING THE RADIATION RESISTANCE OF SOI MOS TRANSISTORS TO THE ACCUMULATED DOSE OF IONIZING RADIATION

Mustafayev G.A., Cherkesova N.V., Mustafayev A.G.

Kabardino-Balkarian State University

The radiation resistance of SOI CMOS-transistor studied.

Keywords: radiation hardness, silicon-on-insulator, built-in charge, stability of parameters.

Введение

Структуры «кремний на изоляторе» (КНИ) имеют значительные преимущества перед структурами, изготовленными на объемном кремнии, а именно – меньшая рассеиваемая мощность, малый эффект короткого канала, малые паразитные емкости и высокая стойкость к единичным отказам при воздействии радиации.

Известно, что причиной деградации параметров МОП-транзисторов под действием ионизирующих излучений являются процессы, происходящие в подзатворном оксиде и на границе раздела Si–SiO₂ [1]. При облучении в оксиде кремния происходит генерация электронно-дырочных пар и их первичная рекомбинация. Электроны, имеющие более высокую подвижность, чем дырки, за короткое время стекают в затвор или кремниевую подложку. Дырки при переносе через оксид захватываются на ловушках, и в подзатворном SiO₂ происходит накопление положительного заряда. При этом на границе раздела Si–SiO₂ возникают дополнительные уровни поверхностных состояний.

На радиационную стойкость приборных КНИ структур, в числе прочих, оказывают влияние два фактора:

- 1) эффект плавающей базы снижающий радиационную стойкость;
- 2) утечка через канал на границе Si–SiO₂.

Для уменьшения эффекта плавающей базы можно привязать базу к фиксированному потенциалу (обычно к истоку) [2]. Недостатком данного способа является значительное увеличение размеров транзистора, что делает этот метод неприемлемым для СБИС с высокой степенью упаковки.

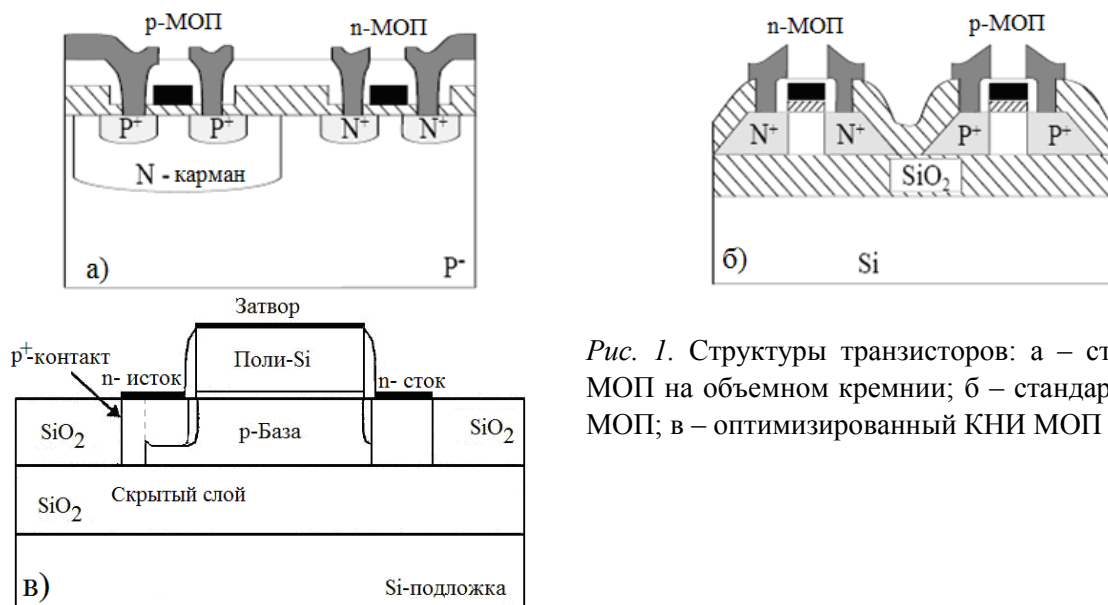


Рис. 1. Структуры транзисторов: а – стандартный МОП на объемном кремнии; б – стандартный КНИ МОП; в – оптимизированный КНИ МОП [3]

Из-за наличия скрытого слоя SiO_2 ионизирующее излучение может оказывать более разрушительное влияние на КНИ ИС, чем на ИС на объемном кремнии. На границе раздела $Si-SiO_2$ на ловушках в скрытом слое появляется положительный заряд. Скрытый слой содержит определенное количество дефектов, что обуславливает заряд на ловушках [4]. При захвате заряда в оксиде вблизи границы раздела происходит инверсия, создавая проводимость между истоком и стоком.

В [5, 6] разработаны методы формирования радиационно-стойких оксидов, которые снижают образование заряда на границе раздела $Si-SiO_2$. Так, предложен способ увеличения радиационной стойкости структур «кремний на изоляторе» путем внедрения в скрытый слой SiO_2 ионов Al, As, B, N, Ge и Si [5]. Для уменьшения радиационных повреждений активного слоя кремния, полученных в процессе ионной имплантации, проводится термический отжиг при температуре 800–1100 °С. В результате транзисторы на подложках с легированным скрытым оксидом имеют радиационную стойкость 500–1000 Гр. При легировании скрытого оксида через слой активного кремния происходит изменение физических свойств Si, таких как подвижность, проводимость и концентрация носителей, что отрицательно влияет на работу транзисторов.

В данной работе исследуется радиационная стойкость КНИ МОП-транзистора (рис. 1в), работающего в частично обедненном режиме. Конструкция исследуемого транзистора сходна со структурой обычного КНИ МОП транзистора (рис. 1б), но со следующими отличиями:

- глубина области истока меньше толщины приборного слоя кремния;
- переходы стока и истока являются асимметричными;
- около истока расположена сильнолегированная область р-типа, являющаяся контактом к базе.

Радиационно-индуцированный эффект утечки тока через канал на границе $Si-SiO_2$ значительно уменьшается или исключается, так как область истока не проходит через весь слой кремния. Проводимость между стоком и истоком отсутствует, даже если область вблизи границы со скрытым слоем инвертирована из-за захваченного на ловушки заряда.

Эксперимент

Было проведено исследование транзисторов, изготовленных по конструкции рис. 1б и рис. 1в. Измерялась зависимость тока утечки КНИ транзистора при различных дозах излучения от напряжения на затворе. Толщина приборного слоя кремния 180 нм, глубина истока 90 нм и толщина скрытого слоя 370 нм.

Исследование проводилось при ретроградном распределении примеси в базе. Для стандартного n-канального КНИ МОП транзистора (рис. 2а) заметны значительные утечки через обратный канал даже при малом индуцированном излучением заряде. При дозе излучения 100 Гр обычный КНИ МОП-транзистор показывает значительные утечки (свыше 10^{-7} А). Это происходит потому, что заряд, захваченный на ловушки, в оксиде инвертирует проводимость и создает канал утечки между областями стока и истока (рис. 3а), что приводит к значительным потерям тока при смещении, приложенном к стоку.

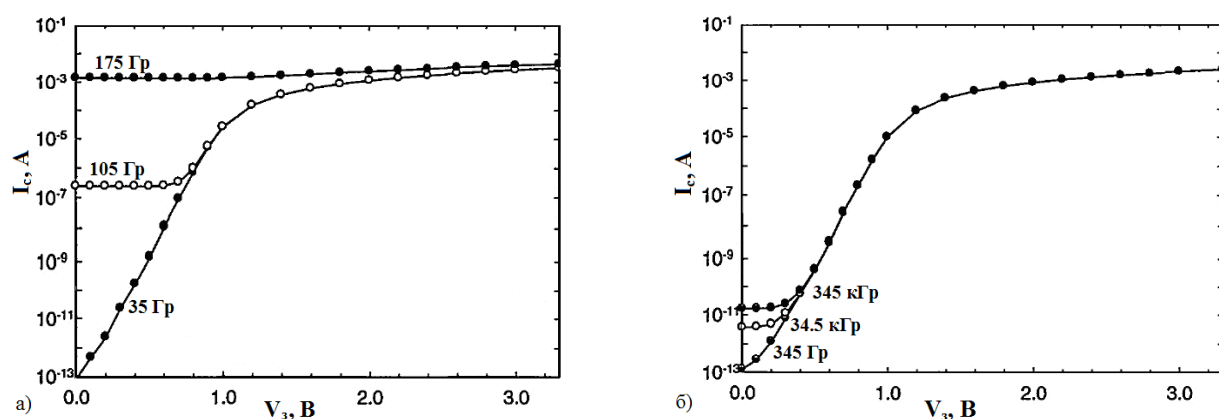


Рис. 2. Сток-затворные характеристики КНИ МОП-транзисторов:
а – конструкция по рис. 1б; б – конструкция по рис. 1в

КНИ МОП-транзистор, изготовленный по оптимизированной конструкции, показывает превосходные результаты (рис. 2б) – даже при высоких дозах радиации (свыше 300 кГр) значительных утечек тока нет. Устойчивость к накопленной дозе излучения повышается на три порядка. Как показано на рис. 3б, хотя инверсия слоя около обратного канала и присутствует, утечка не происходит.

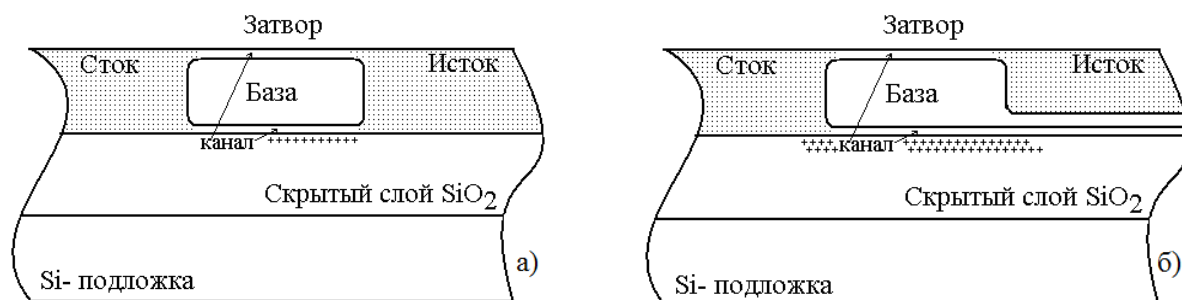


Рис. 3. Распределение электронов в приборном слое КНИ структуры:
а – приводящее к образованию канала на границе Si–SiO₂; б – не приводящее к образованию канала

Выводы

КНИ МОП-транзистор, изготовленный с применением предложенных в настоящей работе конструктивно-технологических приемов, обладает высокой радиационной стойкостью к накопленной дозе облучения, сохраняя при этом все достоинства тонкопленочного КНИ МОП-транзистора, и не требует проведения специальных технологических операций.

Библиография

1. Shaneyfelt M.R., Schwank J.R., Dodd P.E., Hill T.A., Dalton S.M., Swanson S.E. Effects of moisture on radiation-induced degradation in CMOS SOI transistors // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2010. V. 57, No. 4. P. 1777–1780.
2. Shea P.M., Shen Z.J. Numerical and experimental investigation of single event effects in SOI lateral power MOSFETs // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2011. V. 58, No. 6. P. 2739–2747.
3. Parke S., Goldston M., Hackler D. Review of SOI MOSFET designs for total dose radiation reliability // www.americansemi.com.
4. Funkhouser E.D., Weller R.A., Reed R.A., Schrimpf R.D., Mendenhall M.H., Asai M. Limitations of LET in predicting the radiation response of advanced devices // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2015. V. 62, No. 4. P. 1558–1567.
5. Rodbell K.P. *et al.* 32 and 45 nm radiation-hardened-by-design (RHBD) SOI Latches // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2011. V. 58, No. 6. P. 2702–2710.
6. Liu S.T., Jenkins W.C. Hughes H.L. Total dose radiation hard 0.35 μm SOI CMOS technology // IEEE Transactions on Nuclear Science. 1998. V. 45, No. 6. P. 2442–2449.

ХИМИЯ

УДК 615

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОБЕДНЕННОГО АЛУНИТА – ОТХОДА ДОБЫЧИ АЛУНИТА

¹Алиев Ф.Ю., ¹Шарифова М.Т., ¹Касумов И.К., ¹Алескеров И.А.,
¹Гаджиева Э.М., ¹Гаджиева Р.Ф., ^{2*}Малкандуев Ю.А., ²Кушхов Х.Б.

¹Гянджинское Отделение Национальной академии наук Азербайджана,
²Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*malkanduev@mail.ru

Проведены исследования растворимости, фракционного и химического состава, а также физических свойств обедненного алунита и других отходов переработки алунита. Показано, что они легко разлагаются под действием щелочей, в то же время устойчивы к действию серной, соляной и азотной кислот.

Ключевые слова: алунит, обедненный алунит, фракционирование, физические свойства, химический состав.

STUDY OF PHYSICAL PROPERTIES AND CHEMICAL COMPOSITION OF POOR ALUNITE – WASTE OF EXTRACTION OF ALUNITE

¹Aliev F.Yu., ¹Sharifova M.T., ¹Kasumov I.K., ¹Aleskerov I.A.,
¹Gadzhieva E.M., ¹Gadzhieva RF, ²Malkanduev Yu.A., ²Kushkhov Kh.B.

¹Ganja Department of the National Academy of Sciences of Azerbaijan,
²Kabardino-Balkaria State University

The solubility, fractional and chemical composition, as well as the physical properties of depleted alunite and other waste from alunite processing were studied. It is shown that they are easily decomposed under the action of alkalis, at the same time resistant to sulfuric, hydrochloric and nitric acids.

Keywords: alunite, depleted alunite, fractionation, physical properties, chemical composition.

В современном мире более 90 % первичного алюминия производят из бокситов, в составе разведанных месторождений которых количество алюминия менее 10 % мировых запасов. Остальной же алюминий содержится в алунитах, нефелинах, глинах и других небокситовых видах сырья [1]. В связи с этим разработка технологии переработки алюминиевых руд алунитов является актуальной задачей настоящего и будущего алюминиевой промышленности.

Месторождения алунитовых руд (алунитов) широко распространены в земной коре. Промышленные месторождения алунитов, согласно карте их месторождений и появления в земной коре, составленной академиком М.А. Кашкаем [2], расположены в основном в альпийской зоне.

Крупными промышленными месторождениями этого сырья обладают: КНР, Азербайджан, США, Исламская Республики Иран, Казахстан, Украина, Мексика, Австралия и др.

Впервые в мире на базе алунитовых месторождений Азербайджанской Республики было начато промышленное освоение технологии переработки алунитовых руд на глинозем и другие продукты по восстановительно-щелочному способу Г.В. Лабутина (Всероссийский алюминиево-магниевый институт, ВАМИ Россия, 1965 год). Ввиду ряда неустраненных недостатков технологии в 1992 году линия производства глинозема на Гянджинском глиноземном комбинате (ГГК) была остановлена. Гидрохимический способ переработки алунитов, разработанный в Азербайджанском техническом университете, исключаящий процесс восстановления алунита, обосновал правильность отказа от применения восстановительно-щелочной технологии при переработке алунитов.

Интенсивное развитие промышленности способствует все увеличивающемуся вовлечению в производство природных ресурсов, запасы которых не безграничны. Вместе с тем при добыче из недр земли различных минералов, их переработке, образуются горы горно-рудных отходов.

Паспортизация отходов горно-рудных месторождений показала, что отходы алунитовой руды в виде вскрышной и обедненной алунитовой породы (количество полезных компонентов в ней менее 40 %) составляют 20 млн т [3]. Такое громадное количество отходов, по сути, является потерей производства, в результате чего резко возрастает себестоимость выпускаемой продукции. Кроме того, занимая огромные пригодные земельные участки, эти отходы наносят непоправимый урон экологии. Единственно рациональный выход из создавшегося положения – повторная переработка накопившихся промышленных отходов. В связи с этим разработка инновационных технологий переработки отходов горно-рудных месторождений является требованием времени.

Цель настоящего исследования заключается в получении из обедненного алунита – отхода добычи алунита – достаточно дешевого и широко применяемого продукта – алюминиевых квасцов.

Для достижения этой цели в первую очередь необходимо изучить растворимость, фракционный и химический состав, а также физические свойства обедненного алунита и отходов переработки алунита. Так, изучение этих свойств имеет определяющее значение при научном обосновании области применения исследуемого объекта.

Исследование растворимости указанных отходов показало, что они легко разлагаются под действием щелочей, в то же время устойчивы к действию серной, соляной и азотной кислот.

При действии воды на предварительно термически (при 300 °С) обработанный алунит никаких изменений не происходит. При температуре выше 300 °С наблюдается разложение, а при 200 °С обработка концентрированными растворами соляной и серной кислот приводит к его растворению.

Во время исследовательских работ изучен фракционный состав отходов с помощью комплекта сит ENDA, ETS MAPKI 1410 [4]. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Фракционный состав алунита и его отходов

Название образцы	Фракционный состав, %							
	+5,0 мм	+2,5 мм	+1,125 мм	+0,63 мм	+0,315 мм	+0,2 мм	+0,1 мм	-0,1 мм
Алунит	7,83	9,76	17,62	8,03	21,54	13,40	14,4	7,41
Обедненный алунит	9,5	11,2	18,9	7,1	20,2	10,4	12,8	9,5
Фиолетовая вскрыша алунита	5,94	12,04	14,10	16,84	24,18	15,52	7,55	5,82
Кирпично-красная вскрыша алунита	9,76	5,43	8,41	10,85	26,43	30,75	4,59	3,68

Исследованы также физико-механические свойства отходов. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-механические показатели обедненного алунита и вскрыши алунита

Название отхода	Объемный вес, г/см ³	Удельный вес, г/см ³	Водопоглощение, %	Коэффициент размягчения	Пористость, %	Плотность, г/см ³	Истираемость, %	Прочность на сжатие, кгт/см ³
Обедненный алунит	2,7	3,0	0,55	0,97	0,01	0,900	29,05	800,0
Фиолетовая вскрыша алунита	2,5	2,7	2,20	0,97	0,55	0,945	27,50	610,0
Кирпично-красная вскрыша алунита	2,6	2,65	1,06	0,97	0,07	0,930	27,80	660,0

Как видно из таблицы, водопоглощение, пористость, прочность на сжатие обедненного алунита, в сравнении с аналогичными физико-механическими показателями других отходов, более выгодное, и содержание в нем Al_2O_3 более высокое, что делает получение из него квасцов экономически более рациональным.

Важное практическое значение имеет термическое разложения алунита и отходов его добычи. Так, степень и скорость взаимодействия указанных материалов с некоторыми реагентами определяется температурой и продолжительностью их термического разложения. Многочисленные исследования, проведенные в области термического разложения алунита, дают представление о тех физико-химических превращениях, которым подвергается алунит при нагревании.

С учетом данных обстоятельств с целью определения термической устойчивости в указанных превращениях проведен дифференциальный термический анализ отходов алунита.

Результаты исследования. Было установлено, что отходы алунита хрупкие и под действием внешних факторов легко разрушаются. Следует отметить, что дифференциальный термический анализ – один из самых важных методов физико-химического анализа, позволяющий изучить характер фазовых превращений, происходящих при взаимодействии компонентов, а также построить диаграмму фазового состояния. Метод дифференциального термического анализа находит широкое применение при исследовании различных руд. В том числе этот метод успешно применяется в изучении процессов, в определении количественного и качественного фазового состава, а также теплового эффекта фазовых переходов.

В наших исследованиях термографические анализы проводились на дериватографе марки Q-1000 в интервале температур 0–1000 °С в корундовых тиглях, в режиме TG–200 мг; DTQ–500; T–1000 °С, $V_T = 10$ °С/мин и $V_u = 2$ мм/мин.

Результаты зависимости потери массы при прокаливании от температуры в проведенной научно-исследовательской работе представлены в табл. 3 и рис. 1, 2 и 3.

Таблица 3

Результаты термографического анализа обедненного алунита и вскрыши алунита

Название образца	Эндоэффект			Эндоэффект			Эндоэффект			Эндоэффект		
	T, °C	Δm, мг	%	T, °C	Δm, мг	%	T, °C	Δm, мг	%	T, °C	Δm, мг	%
Обедненный алунит	180	1,79	0,51	500	24,9	7,9	789	45,0	16,9	960	45,5	14,0
Фиолетовая вскрыша алунита	500	4,5	0,95	535	9,5	2,02	749	19,5	4,15	990	22,0	4,7
Кирпично-красная вскрыша алунита	452	4,5	0,93	568	21,5	5,06	695	40,5	8,36	972	45,5	9,4

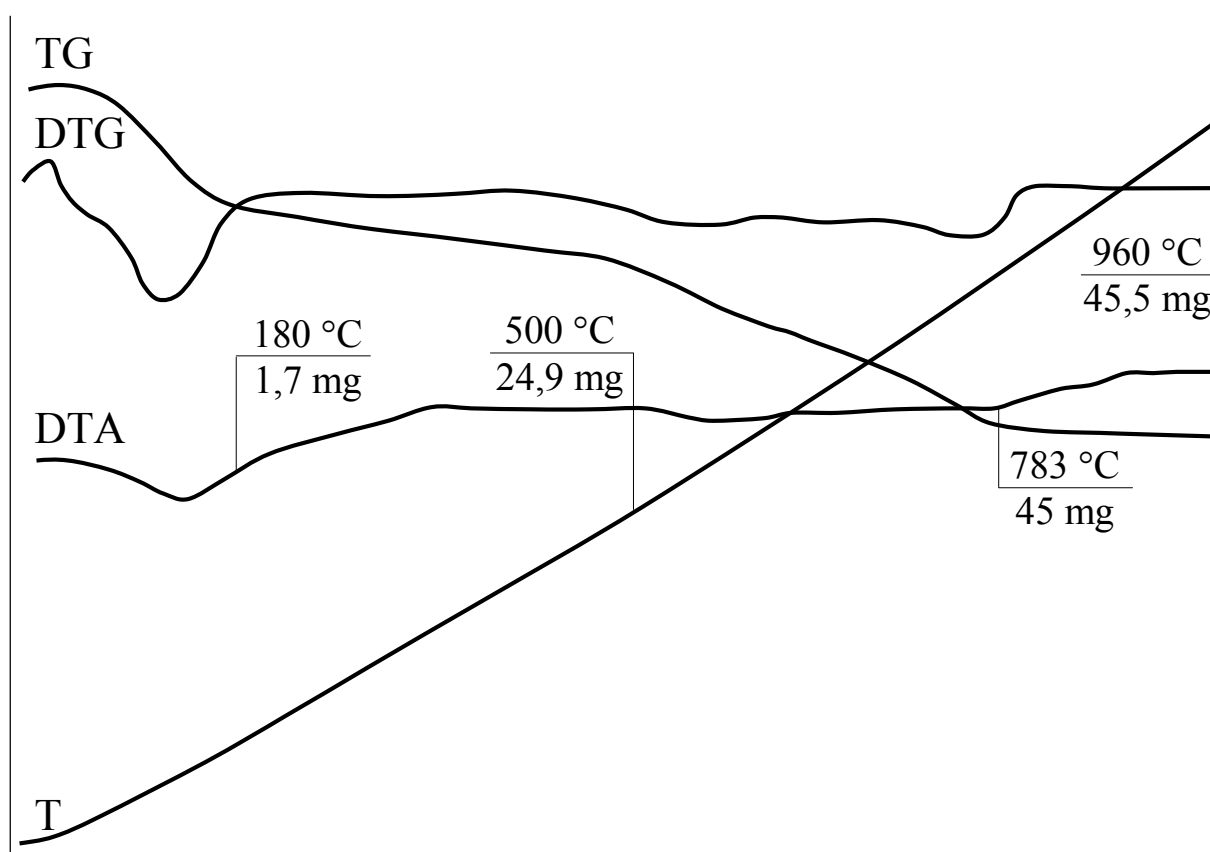


Рис. 1. Термограмма обедненного алунита

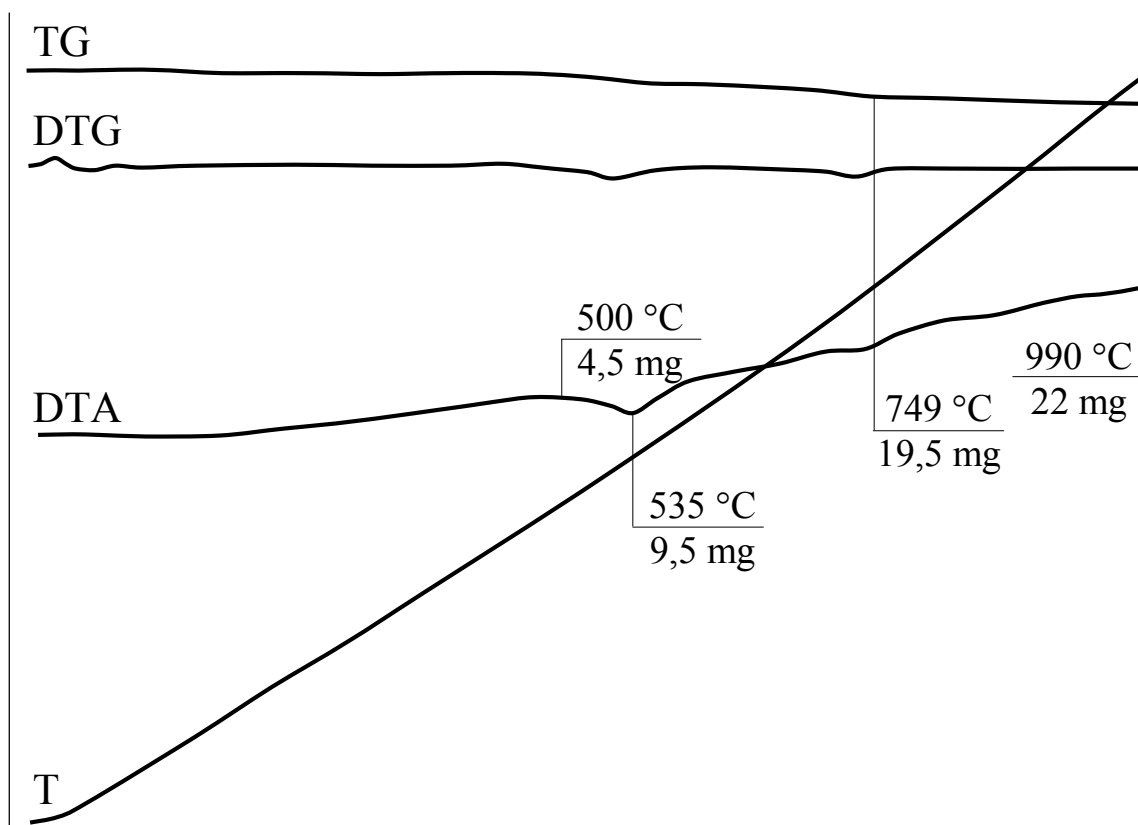


Рис. 2. Термограмма фиолетовой вскрыши алунита

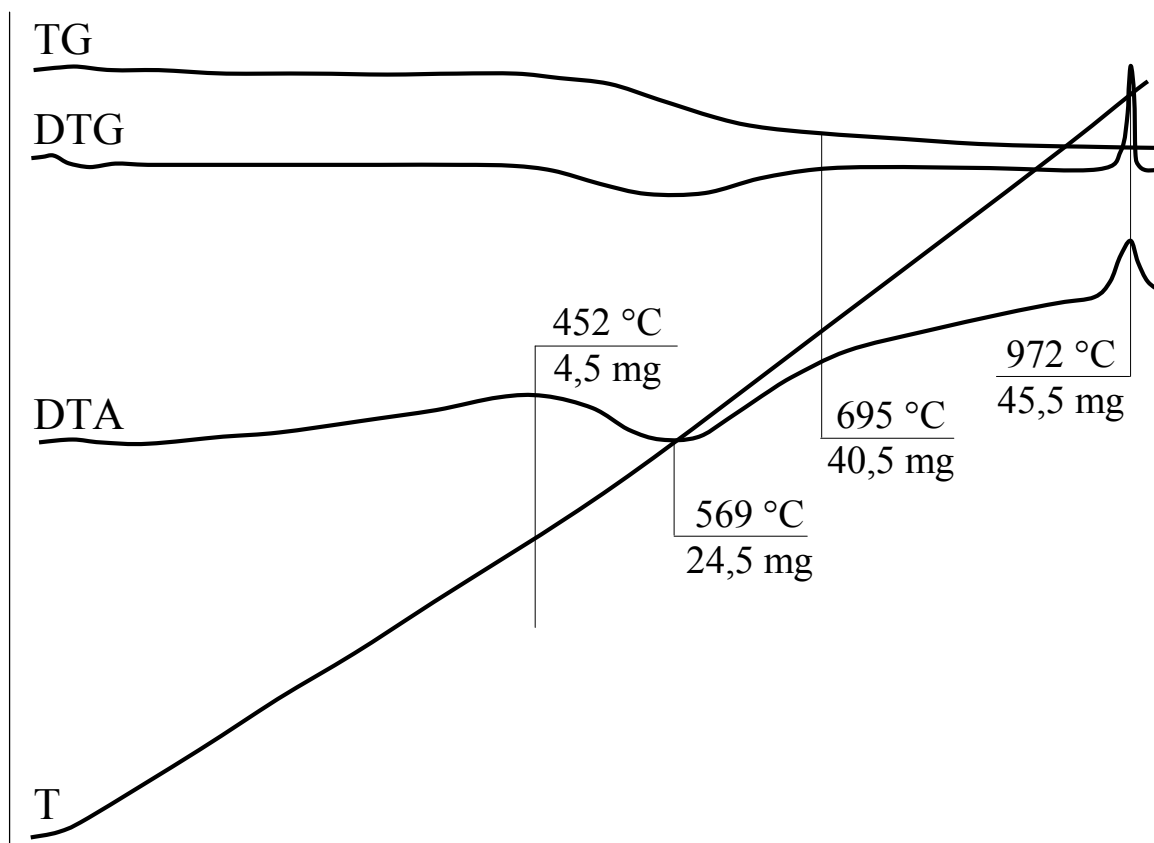


Рис. 3. Термограмма кирпично-красной вскрыши алунита

На основании результатов термографического анализа можно прийти к выводу, что при одинаковых температурах потеря массы при прокаливании у обедненного алунита более высокая, что доказывает рациональность его термической переработки при низкой температуре.

Исследован также химический состав обедненного алунита, алунита и вскрышных его отходов согласно ГОСТу 2642.1.71-2642.10.71 [5]. Полученные результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

Химический состав алунита и его вскрышных отходов

Название	Химический состав, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	ΣR ₂ O	П.П.П.
Обедненный алунит	49,73	27,41	3,61	0,46	0,22	9,30	2,27	6,82
Алунит	56,16	19,20	3,52	0,44	0,34	16,35	2,56	11,27
Фиолетовая вскрыша алунита	62,87	20,93	4,40	0,28	0,38	0,70	1,79	9,60
Кирпично-красная вскрыша алунита	61,12	22,79	3,80	0,41	0,22	0,90	1,61	9,10

Как видно из данных таблицы, содержание Al₂O₃ в обедненном алуните на 8,2 % больше, чем в алуните, что обосновывает выбор обедненного алунита в качестве эффективного источника получения алюминиевых квасцов.

Таким образом, анализ исследований химического состава и физико-механических свойств обедненного алунита, в сравнении с аналогичными свойствами алунита и его вскрышных отходов, подтвердил правильность и целесообразность выбора обедненного алунита для получения в дальнейшем из него квасцов, обладающих широкой областью применения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант № EIF –KETPL-2015-1(25)

Библиография

1. Тагиев Э.И. Технология комплексной безотходной переработки алунитовых руд. Баку: Элм, 2006. 504 с.
2. Кашкай М.А. Алуниты: их генезис и использование. М.: Недра, 1970. 295 с.
3. Тагиев Н.И., Исмаилов Ч.Г., Аскеров К.А. Охрана окружающей среды и паспортизация промышленных отходов Западного Региона. Основные направления НИР в области исследования Кировобадского региона. Баку: Элм, 1988. 33 с.
4. Лабути Г.В. Алуниты. М.: Металлургия, 1965. 99 с.
5. ГОСТ 2642.1.71-2642.10.71. Материалы и изделия огнеупорные. Методы химического анализа огнеупорных глин.
6. Колокольников В.С. Лабораторные работы по строительным материалам и деталям. М., 1970. 182 с.
7. Алиев А.М., Алиев К.А. Дорожные строительные материалы: учебник. Баку: Азербайджанская Энциклопедия, 1997. 448 с.
8. Попов К.Н., Шмурнов И.К. Физико-механические испытания строительных материалов. М., 1989, 238 с.
9. ГОСТ-8735-65. Методы испытаний материалов. Часть 2.
10. ГОСТ-8736-62. Методы испытаний материалов. Часть 2.

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПММА ДЛЯ ОРТОПЕДИЧЕСКОЙ СТОМАТОЛОГИИ

Борукаев Э.Т., Шаов А.Х., *Борукаев Т.А., Кушхов Э.М.

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

**boruk-chemical@mail.ru*

Получены различные составы на основе метилметакрилата и вторичного полиметилметакрилата, содержащие в качестве отвердителя пероксид бензоила и ускорителя – диметиланилин. Исследован процесс химического отверждения полученных составов. Обнаружено, что процесс отверждения и свойства полученных составов в значительной степени определяются соотношением компонентов в системе. Установлено, что введение в состав композитов стирола приводит к улучшению эластичных свойств материала.

Ключевые слова: метилметакрилат, вторичный полиметилметакрилат, композит, отверждение, свойства.

POLYMERIC COMPOSITE MATERIALS BASED ON SECONDARY PMMA FOR ORTHOPEDIC DENTISTRY

Borukaev E.T., Shaov A.Kh., * Borukaev T.A., Kushkhov E.M.

Kabardino-Balkarian State University

Received different formulations based on methyl methacrylate and a secondary polymethylmethacrylate containing as a curing agent benzoyl peroxide and the accelerator – dimethylaniline. The process of chemical curing of the obtained compositions is investigated. It is found that the process of verification and the properties of the obtained compositions are largely determined by the ratio of the components in the system. It is established that the introduction of styrene into the composition of composites leads to the improvement of elastic properties of the material.

Keywords: methylmethacrylate, secondary polymethylmethacrylate, composite, curing, properties.

Введение. Жизнь современного цивилизованного общества невозможно представить без широкого использования полимерных материалов во всех областях человеческой деятельности. Объем и темпы роста производства полимеров и композиционных материалов на их основе достигли очень высокого уровня [1, 2]. В частности, к началу 21 столетия производство синтетических пластмасс в мире достигло более 130 млн тонн в год. Это привело, в свою очередь, к возникновению проблемы, связанной с образованием значительного количества отходов на основе пластических масс [3]. При этом от темпов решения проблемы пластмассовых отходов в значительной степени будет зависеть экологическая ситуация в мире, а значит, и интенсивность и направления развития производства синтетических пластмасс в наступившем столетии [4].

Несмотря на давность и большое количество исследований в области экологически чистого производства, проблема утилизации и переработки промышленных и бытовых полимерных отходов остается актуальной. Поэтому, появилась экономически, технологически и экологически обоснованная необходимость в разработке и внедрении всё новых прогрессивных и безопасных методов решения проблемы избавления биосферы от опасности ее загрязнения отходами производства и потребления.

Одним из полимерных материалов, нашедшим широкое применение в различных отраслях промышленности, является полимер на основе акриловой кислоты [5] – полиметилметакрилат (ПММА), который больше известен как «оргстекло». Оргстекло (акрил) представляет собой синтетический материал из акриловых смол с некоторым процентом различных добавок, придающих материалу определенные свойства. Оргстекло широко применяется в различных отраслях промышленности: электротех-

ника (плафоны, перегородки, лицевые экраны, рассеиватели света, световых букв); строительство и архитектура (торговое оборудование, сантехника и т.д.); пищевая промышленность [5].

Важно отметить, что изделия на основе оргстекла могут быть вторично использованы после его переработки [6]. В связи с этим в работе на основе вторичного ПММА (оргстекла) нами разработаны полимерные композитные материалы, которые могут найти применение в промышленности. В частности, они могут быть использованы в ортопедической стоматологии при изготовлении бюгельных каркасов и аттачменов к ним в процессе протезирования.

Растущие с каждым годом жесткие требования к материалам, используемым в медицине, определяют необходимость поиска перспективных композитов со стабильными свойствами, которых нет у природных восков. Особенно такие материалы востребованы в ортопедической стоматологии, где широко используются воскоподобные синтетические материалы для моделирования бюгельных протезов.

Необходимо отметить, что изготовление зубного протеза – многоэтапный процесс, при котором практически невозможно пользоваться стандартными формами. Работа врача и зубного техника строится на основе учета индивидуальных особенностей пациента, в частности морфологической и функциональной характеристики его зубочелюстной системы.

Ясно, что воски ввиду чрезмерной пластичности не совсем точно могут передавать формы при моделировании.

Экспериментальная часть. В работе вторичный ПММА (оргстекло) служил основой для получения полимерной композиции, отверждающейся при комнатной температуре, которую в дальнейшем можно использовать при изготовлении бюгельных каркасов в практике ортопедической стоматологии. Так, в работе всесторонне исследован процесс химического отверждения, проходящий при комнатной температуре (19–22 °С), полимерных композиций на основе метилметакрилата и вторичного ПММА (вторичный ПММА играет роль наполнителя). При этом в качестве отвердителя полимерных композитов использовали пероксид бензоила (ПБ), а ускорителем – диметиланилин (ДМА). Полимерные композиты отличались соотношением ПБ и ДМА.

В работе были приготовлены различные составы на основе метилметакрилата (ММА), полученного деполимеризацией оргстекла и ПММА ($\eta_{\text{пр.}}$ 2,6 дЛ/г; растворитель – смесь равных объемов четыреххлористого углерода и метилхлорида; концентрация раствора полимера 0,5 г/дЛ; температура 25 °С) с целью отработки режимов холодного отверждения для получения композиционных материалов, пригодных для применения в практике ортопедической стоматологии.

Композиции готовились механическим смешением рассчитанных количеств исходных компонентов, которые впоследствии отверждались в специальной форме из фторопласта с размерами 11×7×6 см. С момента приготовления композиции фиксировали время и наблюдали моменты начала гелеобразования ($t_{\text{гел.}}$), стеклования ($t_{\text{стекл.}}$) и полного затвердевания ($t_{\text{полн.затв.}}$). Затем полученные бруски прямоугольной формы испытывали на ударную прочность по методике Шарпи (ГОСТ 4746-10). Для этих испытаний использовали маятниковый копр ИТ-1/4 со шкалой энергии 4,0 Дж.

Результаты и обсуждение. Результаты исследований полимерных композитов на основе вторичного ПММА приведены в табл. 1.

Таблица 1

Некоторые свойства композитов на основе ММА, полученного из вторичного оргстекла

Показатель	Номера составов				
	1 (20 °С)	2 (21 °С)	3 (21 °С)	4 (19 °С)	5 (20 °С)
ПММА, г	10	10	10	10	10
ММА, г/моль	10/0,1	10/0,1	10/0,1	10/0,1	10/0,1
m (ПММА)/m (ММА)	1	1	1	1	1
ДМА, г/моль (10^{-3})	150/1,2	150/1,2	200/1,7	250/2	250/2
ПБ, г/моль (10^{-3})	150/0,6	200/0,8	200/0,8	200/0,8	250/1
n (ДМА)/n (ПБ)	2,000	1,500	2,125	2,500	2,000
$t_{\text{гел.}}$, мин	17	13	13	24	27
$t_{\text{стекл.}}$, мин	50	47	57	64	54
$t_{\text{полн.затв.}}$, мин	73	67	64	73	57
A_p , кДж/м ²	6,0	7,4	4,3	4,1	3,8

Анализ данных таблицы показывает, что оптимальным соотношением количеств ДМА и ПБ, при котором наблюдается повышенное значение ударной вязкости и минимальное время гелеобразования соответственно 7,4 кДж/м² и 13 мин, является 1:1.

Известно, что ударная вязкость A_p исходного полимера (оргстекла), в зависимости от способа отверждения, составляет 10–12 кДж/м². Данное обстоятельство позволяет утверждать, что из исследованных композитных материалов наиболее оптимальным составом является второй образец. Однако все образцы для использования в ортопедической стоматологии недостаточно пластичны (гомополимер – полиметилметакрилат – является хрупким материалом). Для улучшения пластичности конечных композитов дополнительно в составы вводили стирол в эквимольном количестве с ММА (табл. 2 и 3).

Снижение мольной доли стирола по отношению к количеству ММА с 0,05 до 0,01 (образцы 16–20) уменьшает время начала гелеобразования до 7–9 минут, а ударная вязкость для лучшего состава равна 3,1 кДж/м² (табл. 3).

В табл. 4 приведены полученные результаты для составов 21–25, которые отличались от первого набора (табл. 1, составы 1–5) тем, что соотношение масс ПММА и ММА равнялось 2:1. Установлено, что при этом заметно снижается и время начала гелеобразования (до 3–8 минут), и ударная вязкость (до 1,0–2,4 кДж/м²).

Таблица 2

Состав и свойства композитов на основе ММА, полученного из вторичного оргстекла

Показатель	Номера составов				
	6 (20 °C)	7 (22 °C)	8 (21 °C)	9 (22 °C)	10 (22 °C)
ПММА, г	10	10	10	10	10
ММА, г/моль	5/0,05	5/0,05	5/0,05	5/0,05	5/0,05
Стирол, г/моль (10 ⁻³)	5,2/0,05	5,2/0,05	5,2/0,05	5,2/0,05	5,2/0,05
m (ПММА)/m (ММА)	2	2	2	2	2
ДМА, г/моль (10 ⁻³)	150/1,2	150/1,2	200/1,7	250/2	250/2
ПБ, г/моль (10 ⁻³)	150/0,6	200/0,8	200/0,8	200/0,8	250/1
n (ДМА)/n (ПБ)	2,000	1,500	2,125	2,500	2,000
t _{гел.} , мин.	20	20	20	15	30
t _{стекл.} , ч	133	133	124	124	124
t _{полн. затв.} , ч	360	360	336	336	336
A _p , кДж/м ²	2,1	2,4	2,2	1,2	1,2

Таблица 3

Состав и свойства композитов на основе ММА, полученного из вторичного оргстекла

Показатель	Номера составов				
	16 (20 °C)	17 (21 °C)	18 (21 °C)	19 (21 °C)	20 (22 °C)
ПММА, г	10	10	10	10	10
ММА, г/моль	9/0,09	9/0,09	9/0,09	9/0,09	9/0,09
Стирол, г/моль (10 ⁻²)	100/0,96	100/0,96	100/0,96	100/0,96	100/0,96
m(ПММА)/m(ММА)	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11
ДМА, г/моль(10 ⁻³)	150/1,2	150/1,2	200/1,7	250/2	250/2
ПБ, г/моль (10 ⁻³)	150/0,6	200/0,8	200/0,8	200/0,8	250/1
n(ДМА)/n(ПБ)	2,000	1,500	2,125	2,500	2,000
t _{гел.} , мин	15	15	9	7	10
t _{стекл.} , мин	96	77	62	61	58
t _{полн.затв.} , мин	192	155	125	122	116
A _p , кДж/м ²	1,2	3,1	3,1	0,5	1,4

Таблица 4

Состав и свойства композитов на основе ММА, полученного из вторичного оргстекла

Показатель	Номера составов				
	21 (22 °C)	22 (20 °C)	23 (21 °C)	24 (21 °C)	25 (22 °C)
ПММА, г	10	10	10	10	10
ММА, г/моль	5/0,05	5/0,05	5/0,05	5/0,05	5/0,05
m(ПММА)/m(ММА)	2	2	2	2	2
ДМА, г/моль(10^{-3})	75/0,62	75/0,62	100/0,83	125/1	125/1
ПБ, г/моль (10^{-3})	75/0,31	100/0,4	100/0,4	100/0,4	125/0,52
n(ДМА)/n(ПБ)	2,000	1,500	2,125	2,500	2,000
t _{гел.} , мин	8	5	4	3	3
t _{стекл.} , мин	30	30	26	23	23
t _{полн.затв.} , мин	40	35	30	28	27
A _p , кДж/м ²	1,2	1,0	1,2	2,4	1,4

Составы 26–30 (табл. 5) отличаются от образцов, приведенных в табл. 3 (составы 16–20) также соотношением масс ПММА и ММА, а именно 2,5 против 1,1. Как видно из табл. 5, основные характеристики составов сохраняются, т.е. наблюдается сохранение тенденции снижения времени гелеобразования и прочности отвержденных композиций.

Таблица 5

Состав и свойства композитов на основе ММА, полученного из вторичного оргстекла

Показатель	Номера составов				
	26 (22 °C)	27 (22 °C)	28 (22 °C)	29 (22 °C)	30 (22 °C)
ПММА, г	10	10	10	10	10
ММА, г/моль	4/0,04	4/0,04	4/0,04	4/0,04	4/0,04
Стирол, г/моль (10^{-2})	100/0,96	100/0,96	100/0,96	100/0,96	100/0,96
m(ПММА)/m(ММА)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
ДМА, г/моль(10^{-3})	75/0,62	75/0,62	100/0,83	125/1,0	125/1,00
ПБ, г/моль (10^{-3})	75/0,31	100/0,40	100/0,40	100/0,4	125/0,52
n(ДМА)/n(ПБ)	2,000	1,500	2,125	2,500	2,000
t _{гел.} , мин	8	6	6	3	4
t _{стекл.} , мин	180	158	128	98	77
t _{полн.затв.} , мин	202	176	143	109	86
A _p , кДж/м ²	1,0	1,7	1,9	1,4	1,9

Таблица 6

Состав и свойства композитов на основе ММА, полученного из вторичного оргстекла

Показатель	Номера составов				
	31 (21 °C)	32 (21 °C)	33 (21 °C)	34 (21 °C)	35 (22 °C)
ПММА, г	10	10	10	10	10
ММА, г/моль	3/0,03	3/0,03	3/0,03	3/0,03	3/0,03
Стирол, г/моль (10^{-2})	200/1,9	200/1,9	200/1,9	200/1,9	200/1,9
m(ПММА)/m(ММА)	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33
ДМА, г/моль(10^{-3})	75/0,62	75/0,62	100/0,83	125/1,0	125/1,00
ПБ, г/моль (10^{-3})	75/0,31	100/0,40	100/0,40	100/0,4	125/0,52
n(ДМА)/n(ПБ)	2,000	1,500	2,125	2,500	2,000
t _{гел.} , мин	6	5	6	6	6
t _{стекл.} , ч	144	144	120	120	120
t _{полн.затв.} , ч	264	264	240	240	240
A _p , кДж/м ²	1,7	1,7	1,8	1,7	2,3

Таблица 7

Состав и свойства композитов на основе ММА, полученного из вторичного оргстекла

Показатель	Номера составов				
	36 (22 °C)	37 (23 °C)	38 (23 °C)	39 (22 °C)	40 (23 °C)
ПММА, г	10	10	10	10	10
ММА, г/моль	2,5/0,025	2,5/0,025	2,5/0,025	2,5/0,025	2,5/0,025
Стирол, г/моль (10^{-2})	260/2,5	260/2,5	260/2,5	260/2,5	260/2,5
m(ПММА)/m(ММА)	4	4	4	4	4
ДМА, г/моль(10^{-3})	75/0,62	75/0,62	100/0,83	125/1,0	125/1,00
ПБ, г/моль (10^{-3})	75/0,31	100/0,40	100/0,40	100/0,4	125/0,52
n(ДМА)/n(ПБ)	2,000	1,500	2,125	2,500	2,000
t _{гел.} , мин	7	7	6	5	5
t _{стекл.} , ч	72	72	72	72	72
t _{полн.затв.} , ч	192	192	192	192	192
A _p , кДж/м ²	1,7	1,8	1,3	1,3	1,7

Дальнейшее повышение мольной доли стирола (до 0,02–0,025) с увеличением массового соотношения ПММА и ММА с 2,5 до 4 практически не меняет значения времени гелеобразования, стеклования и полного отверждения. При этом также практически не меняется значение ударной вязкости композитов (табл. 6, 7).

Таким образом, полученные результаты исследований показывают возможность использования вторичного полиметилметакрилата для получения перспективных композитных материалов, необходимых в практике ортопедической стоматологии. В частности, разработанные составы позволяют зубному технику, в зависимости от его опыта и квалификации, выбрать более подходящую для себя рецептуру для изготовления бюгельных каркасов и аттачменов к ним на основе полимерной композиции из вторичного полиметилметакрилата.

Библиография

1. Маркова Т.Э. Современное состояние и направления развития полимерной индустрии // Экономика и управление. 2014. Т.115. № 6. С. 94–97.
2. Рынок полимеров в мире и России. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.ey.com/RU/>.
3. Research Techart. Рынок переработки пластиковых отходов // Твердые бытовые отходы. 2011. № 1. С. 48–49.
4. Петов Н.А. Оценка образования полимерных отходов в России и пути их переработки // Полимерные материалы. 2008. № 4. С. 4–5.
5. Сентюрин Е.Г. Органические стекла и метакрилатные формовочные полимеры. М.: Химия, 1987. 32 с.
6. Борисовская Е.М., Карманова О.В., Щербакова М.С., Калмыков В.В. Исследование физико-механических и оптических свойств ПММА при введении вторичного полимера // Вестник Воронежского государственного университета, Инженерные технологии. 2017. Т. 79, № 1 (71). С. 264–270.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *o*-ТОЛУИДИНА И *o*-ГИДРОКСИБЕНЗИЛИДЕН-*m*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА

*Ибрагимова А.А., Нахушева Ж.З., Борукаев Т.А., Такова Д.Х., Гучаева М.З.

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

*aiset4272@mail.ru

*Окислительной сополимеризацией *o*-гидроксибензилиден-*m*-фенилендиамин и *o*-толуидина в растворе серной кислоты синтезированы новые сополимеры различного состава. Методом ИК-спектроскопии подтверждены структуры полученных сополимеров. Показано, что полученные сополимеры растворяются в различных кислотах. Обнаружено, что синтезированные сополимеры обладают достаточной термостабильностью. При этом процесс разложения сополимеров происходит в несколько этапов. Термостойкость и интервалы температур разложения сополимеров зависят от их состава.*

Ключевые слова: окислительная сополимеризация, 3-амино-2'-гидроксибифенилазаметин, *o*-толуидин, сополимеры, структура, свойства.

COPOLYMERIZATION OF *O*-TOLUIDINE AND *O*-HYDROXY-*M*-PHENYLENEDIAMINE

*Ibragimova A.A., Nakhusheva Z.Z., Borukaev T.A., Takova D.H., Guchaeva M.Z.

Kabardino-Balkarian State University

*Oxidative copolymerization of *o*-hydroxybenzylidene-*m*-phenylenediamine and *o*-toluidine in a solution of sulfuric acid synthesized new copolymers of different composition. Structures of the copolymers obtained were confirmed by IR spectroscopy. It is shown that the copolymers obtained are not fusible materials and acid-soluble materials. The synthesized copolymers have been found to possess sufficient thermal stability. The process of decomposition of the copolymers occurs in several stages, the temperature ranges of which depend on their composition.*

Keywords: oxidative copolymerization, 3-amino-2'-hydroxydiphenylamine, *o*-toluidine, copolymers, structure, properties.

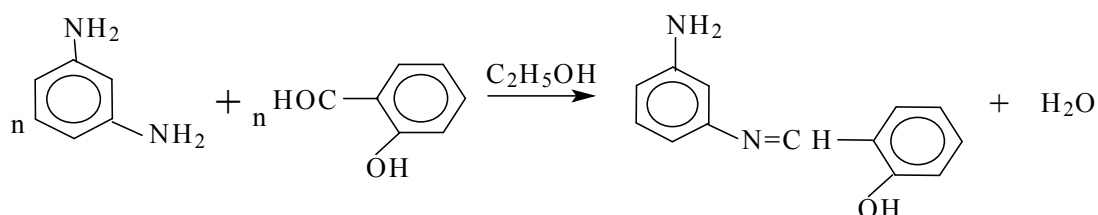
Полисопряженные полимеры, обладающие комплексом ценных свойств, давно привлекают внимание исследователей и конструкторов. В частности, полисопряженные полимеры можно использовать при разработке различных устройств: топливные элементы; в качестве поглотителей излучений; сенсоры; электроды и т.д. [1–3]. Как видно, области применения материалов на основе полисопряженных полимеров достаточно разнообразны. Однако, несмотря на это, широкому применению материалов на основе полисопряженных полимеров препятствуют определенные проблемы, например, трудности, связанные с несовершенством синтеза данных полимеров с заданными характеристиками, а также с проблемами переработки полисопряженных полимеров традиционными методами (основные полисопряженные полимеры – труднорастворимые и неплавкие материалы) [4, 5].

Следует отметить, что решением указанных проблем и получением полисопряженных полимеров различной структуры достаточно активно занимаются различные исследователи, что показывает актуальность и перспективность данного направления [6, 7]. При этом для решения указанных выше проблем достаточно перспективным направлением является целенаправленное формирование структуры исходных мономерных веществ, которые используются для синтеза полисопряженных полимеров [8]. Такой подход позволит заложить в химическую структуру мономерного вещества необходимые свойства, которыми в перспективе должны обладать синтезируемые полимеры. Кроме этого, ряд исследователей предлагают вводить в процесс получения полисопряженных полимеров различные функцио-

нализированные мономерные вещества [9, 10]. Это позволит, в свою очередь, синтезировать полисопряженные сополимеры различного строения и состава.

Настоящая работа посвящена окислительной сополимеризации *o*-гидроксibenзилиден-*m*-фенилендиамин и *o*-толуидина, а также исследованию свойств полученных сополимеров.

Использованный в работе *o*-гидроксibenзилиден-*m*-фенилендиамин синтезировали следующим образом. В трехгорлую колбу загружали 7,5 г *m*-фенилендиамин и к нему добавляли 138 мл этилового спирта (96,6 %). После растворения *m*-фенилендиамин в спирте в колбу через капельную воронку добавляли 8,37 г *o*-гидроксibenзальдегида. Суммарная концентрация исходных реагентов составляла 0,2 моль/л. Сразу после добавления бензальдегида реакционная смесь в колбе окрашивалась сначала в оранжевый цвет, который постепенно переходил в ярко-желтый цвет. Через 30–35 минут перемешивания наблюдали выпадение осадка желтого цвета. Через 4 ч синтеза выпавший осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 30 °С до постоянной массы в вакууме. Схему реакции можно представить следующим образом:



Полученный продукт представлял собой порошок ярко-желтого цвета, плавкий и растворимый в диметилформамиде (ДМФА), диметилсульфоксиде (ДМСО), уксусной, муравьиной и серной кислотах.

Строение полученного бензилиденфенилендиамина подтверждали ИК-спектроскопией, с помощью которой были обнаружены характерные полосы.

Окислительную сополимеризацию *o*-гидроксibenзилиден-*m*-фенилендиамин и *o*-толуидина проводили следующим образом. В трехгорлую колбу емкостью 250 мл и снабженную мешалкой загружали 0,4 г 3-амино-2'-гидроксидифенилазومتин и 0,474 г *o*-толуидина. Смесь растворяли в 23,6 мл 5М раствора серной кислоты. После полного растворения исходных веществ реакционную смесь в колбе охлаждали до –2–0 °С. Параллельно заранее приготовленный раствор инициатора тоже подвергали охлаждению до той же температуры. Затем через капельную воронку добавляли его в колбу с реакционной смесью. Соотношение исходных мономеров варьировалось от 50:50 до 20:80 моль %. Соотношение [мономеры]:[инициатор] составляло соответственно 1:1,25.

Суммарная концентрация исходных мономеров составляла 0,2 моль/л. Через 40 минут проведения реакции наблюдали выпадение хлопьевидного осадка. По завершении синтеза реакционную смесь с выпавшим осадком вливали в ледяную воду. Осадок отфильтровывали, промывали несколько раз дистиллированной водой, затем 3 %-ным раствором аммиака и дистиллированной водой до нейтральной реакции. Полученный продукт сушили в вакууме при температуре 70 °С до постоянной массы.

Строение синтезированных сополимеров подтверждали с помощью ИК-Фурье-спектрометра фирмы SHIMADZU в диапазоне 400–4000 см^{–1}. Образцы готовили в виде таблеток, прессованных с КВг.

Термические свойства полученных полибензилиденфенилендиамин определяли методом термогравиметрического анализа (ТГА) на дериватографе TGA 4000 фирмы Perkin Elmer (США). Измерения проводили в динамическом режиме нагревания в интервале температур от 25 до 800 °С при скорости нагрева 2,5 °/мин в атмосфере воздуха. Обработку результатов осуществляли с помощью персонального компьютера. На экран компьютера выводилась кривая в виде функции величины массы образца от температуры (кривая ТГ). Из кривой ТГ по величине массы образца определяли значения температур, соответствующие различным потерям массы полимера. По максимумам на кривой, производной от кривой ТГ (кривая ДТГ), определяли температуру, при которой достигается максимальная скорость деструкции, а также температурный интервал разложения полимера.

Окислительную сополимеризацию *o*-гидроксibenзилиден-*m*-фенилендиамин и *o*-толуидина проводили в растворе серной кислоты. При этом, независимо от соотношения исходных мономеров, после добавления инициатора реакционная смесь окрашивалась сначала в темно-желтый, затем в темно-коричневый цвет. Конечные продукты сополимеризации представляли собой черные порошки, некоторые свойства которых приведены в табл. 1.

Некоторые свойства сополимеров

№ п/п	Состав сополимера *, моль %	Выход, %	Цвет порошка	$\eta_{\text{пр}}$, дл/г	Растворимость			
					ДМАА	ДМСО	мур. к-та	серн. к-та
1	50:50	32	черн.	0,10	+	+	+	+
2	40:60	35	черн.	0,11	+	+	+	+
3	30:70	39	черн.	0,13	+	+	+	+
4	20:80	48	черн.	0,15	+	+	+	+

* соотношение *o*-гидроксипбензилиден-*m*-фенилендиамин и *o*-толуидин

Как видно из таблицы, синтезированные сополимеры – неплавкие материалы, растворяются только в муравьиной и серной кислотах, а также в диметилацетамиде (ДМАА) и диметилсульфоксиде (ДМСО). При этом выход и приведенная вязкость продуктов сополимеризации невысокие. Однако при увеличении доли *o*-толуидина в соотношении мономеров эти характеристики сополимеров незначительно увеличиваются. Очевидно, это связано с тем, что реакционная способность *o*-толуидина выше, чем *o*-гидроксипбензилиден-*m*-фенилендиамин, что позволяет незначительно увеличить выход и вязкость сополимеров.

Строение полученных сополимеров подтверждали с помощью ИК-спектроскопии (рисунок, пример). Так, на ИК-спектре сополимера наблюдается присутствие следующих групп: –ОН-группа (полосы 3630–3460 см^{-1}); азометиновая группа –C=N (полосы 1680–1655 см^{-1}) и ароматические соединения (полосы 1491–1457 см^{-1}); –CH₃-группа (незначительные рефлекс в области 2960–3010 см^{-1}).

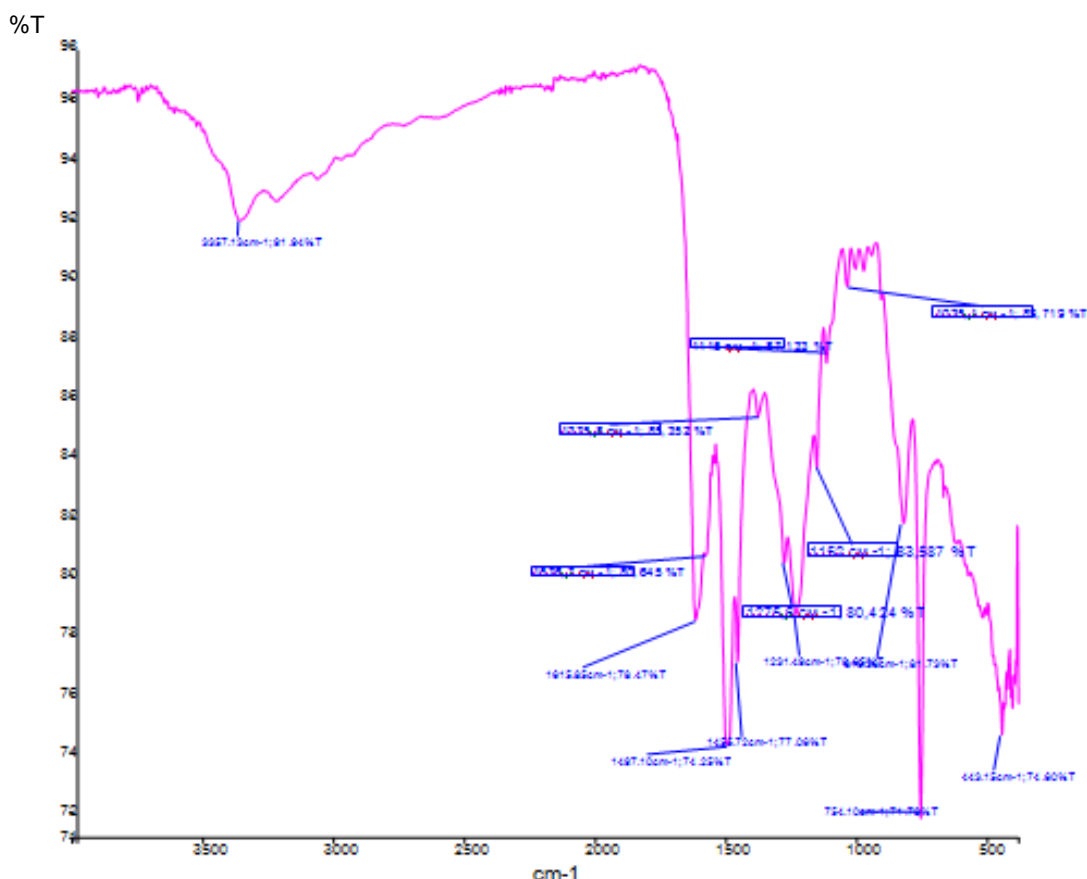


Рисунок. ИК-спектр сополимера на основе *o*-гидроксипбензилиден-*m*-фенилендиамин и *o*-толуидин при их соотношении 30:70

Термогравиметрический анализ (ТГА) полимерных материалов позволяет прогнозировать их поведение при действии соответствующих температур. Кроме этого, термические методы анализа позволяют определять процессы, происходящие в веществе, что в дальнейшем находит отражение в изменении его эксплуатационных характеристик с температурой. Термические исследования процессов термоокисли-

тельной деструкции синтезированных сополимеров необходимы как для прогнозирования поведения материалов на их основе в реальных условиях применения, так и для выяснения механизма деструкции с целью повышения термической стойкости веществ.

Как показал ТГА сополимеров, в процессе термического воздействия макромолекулы синтезированных соединений с сопряженными двойными связями подвергаются значительным изменениям (табл. 2).

Таблица 2

Результаты ТГА сополимеров на основе *o*-гидроксibenзилиден-*m*-фенилендиаминa и *o*-толуидина

Состав сополимера, %	Δm , %			Интервал разложения, °C	T_m , °C	
	5	10	50			
20:80	308	343	471	211–400 400–575	310	475
30:70	236	342	496	206–360 400–620	300	510
40:60	241	315	476	205–350 427–580	325	485
50:50	226	329	506	190–370 420–610	300	480

Из таблицы видно, что температура начала разложения T_n сополимера состава 50:50 равна 190 °C, а у остальных сополимеров – выше 200 °C, т.е. данные полимеры обладают относительно невысокой термической устойчивостью, что характерно для таких материалов [11]. Постепенное повышение температуры, в свою очередь, сопровождается монотонным снижением массы высокомолекулярного продукта. На термограммах большинства полученных сополимеров обнаружено две стадии разложения полимеров, характеризующие начало изменения (снижения) массы образца полимеров (табл. 2).

При этом следует отметить, что двухстадийность разложения сополимеров наиболее характерна для сополимеров, содержащих 70 и 80 % *o*-толуидина. Разложение для синтезированных сополимеров наиболее интенсивно проходит в области температур от 400 °C и выше, о чем свидетельствуют характерные пики на термограммах с максимумом при $T_m \sim 475\text{--}510$ °C. При повышении температуры до 600 °C происходит практически полное разложение полимеров.

Интенсивное разложение полимеров при высоких температурах (400 °C и выше) связано с разрывом C–C-связей макромолекулярной цепи, сопровождающимся выделением газообразных продуктов. В частности, 10 % потеря массы у сополимера состава 40:60 наблюдается при температуре 315 °C, а у сополимера состава 20:80 – при 343 °C. Очевидно, невысокие значения термостойкости данных полимеров обусловлены наличием гидроксильных и метильных групп в макромолекулах сополимеров, которые имеют низкую устойчивость к действию высоких температур.

При сравнении термостойкости сополимеров различного состава обнаружено, что при увеличении количества *o*-гидроксibenзилиден-*m*-фенилендиаминa в соотношении с *o*-толуидином обнаружено снижение температурных характеристик. Очевидно, это связано с увеличением доли гидроксильных групп в макромолекуле, которые способствуют снижению термостойкости сополимеров.

Таким образом, окислительной сополимеризацией *o*-гидроксibenзилиден-*m*-фенилендиаминa и *o*-толуидина получены новые сополимеры, содержащие полисопряженные двойные связи в основной и в боковой цепях. При этом строение синтезированных сополимеров подтверждено с помощью ИК-спектроскопии. Полученные сополимеры – растворимые и неплавкие черные порошки, которые обладают достаточной термостойкостью, причем термостойкость их зависит от состава сополимера. В частности, увеличение в макромолекуле сополимера доли фрагментов *o*-толуидина приводит к незначительному росту термостойкости полимера.

Библиография

1. Блайт Э.Р., Бур Д. Электрические свойства полимеров. М.: Физматлит, 2008. 375 с.
2. Зятков И.И., Максимов А.И., Мошников В.А. Сенсоры на основе полевых транзисторов. СПб.: СПбГЭТУ ЛЭТИ, 2002. 56 с.
3. Bai H. Gas sensors based on conducting polymers // *Sensors*. 2007. № 3. P. 267–307.
4. Bhadra S., Khastgir D., Singha N.K., Lee J.H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline // *Polym. Sci.* 2009. № 8. P. 783–810.
5. Genies E.M., Boyle A., Lapkowski M., Tsintavis C. Polyaniline: a historical survey // *Synth. Met.* 1990. № 2. P. 139–182.
6. Жужельский Д.В., Иванов В.Д., Малеев В.В. Электрохимическое изучение пленок полианилина, сформированных на ИТО-подложке при катодном восстановлении кислорода // *Электрохимия*. 2006. Т. 42, № 7. С. 782–790.
7. Орлов А.В., Озкан С.Ж., Бондаренко Г.Н., Карпачева Г.П. Окислительная полимеризация дифениламина. Методы синтеза, структура полимеров // *Высокомолекулярные соединения А*. 2006. Т. 48, № 1. С. 126–133.
8. Пат. №2455291 РФ. Люминесцентные азометины / Л.И. Рудая, В.В. Шаманин, В.Д. Паутов, С.М. Рамш, А.В. Черниенко. Оpubл. 10.07.2012.
9. Биглова Ю.Н., Салихов Р.Б., Абдрахманов И.Б., Салихов Т.Р., Сафаргалин И.Н., Мустафин А.Г. Получение и исследование растворимых функционализированных полианилинов // *Физика твердого тела*. 2017. Т. 59, № 6. С. 1226–1233.
10. Borukaev T.A., Mazloeva A.M., Otarova R.M., Malkanduev Yu.A., Malamatov A.Kh., Orlov A.V. New azomethinic compounds on the basis *m*-phenylenediamine and substituted benzaldehydes capable of oxidative polymerization // *Open J. of Polymer Chemistry (OJPCHEM)*. 2018. V. 8, № 2. P. 34–39.
11. Берлин А.А., Гейдериx М.А. Химия полисопряженных систем // Особенности термических свойств полисопряженных систем. М.: Химия, 1972. 368 с.

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО КОНЦЕНТРАТА
УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ,
ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОУСАДОЧНЫХ ПЛЕНОК
В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ**

***Иванникова А.В.**

Предприятие ООО «Торговый дом Юг-Полимер», г. Кисловодск

**lexsandra209@rambler.ru*

Показаны результаты исследований зависимости физико-механических свойств, эксплуатационных характеристик термоусадочных пленок от процентного содержания функционального концентрата ультрадисперсного наполнителя природного происхождения в промышленных условиях и процессах высокоскоростного упаковывания.

Ключевые слова: сополимер этилена, бутена, гексена с пропиленом (СЭБГП), полиэтилен высокого давления (ПЭВД), функциональный концентрат ультрадисперсного наполнителя (ФКУН).

**EFFECT OF CONCENTRATION OF FUNCTIONAL ULTRAFINE FILLER CONCENTRATE
ON MECHANICAL PERFORMANCE SHRINK FILMS IN INDUSTRIAL ENVIRONMENTS**

***Ivannikova A.V.**

“Yug-Polymer Trade” Ltd, Kislovodsk

**lexsandra209@rambler.ru*

The article focuses on research results depending physico-mechanical properties, operating characteristics of shrink films in industrial environments and high-speed packaging processes on the percentage of functional ultrafine filler concentrate natural origin.

Keywords: copolymer of ethylene, butene, hexene with propylene (CEBHP), low-density polyethylene (LDPE), a functional concentrate of ultra-dispersed filler (FCUF).

Тенденции развития Российского рынка гибкой полимерной упаковки, рассмотренные в статьях [1, 2], позволяют говорить об актуальности данного исследования. Работы [3–7] затрагивают эксплуатационные характеристики модифицированных пленок. Статья [8] посвящена использованию функциональных добавок (импортного производства) в промышленных условиях. Однако влияние концентрации наполнителя-модификатора природного происхождения, в том числе отечественного производства, на высокоскоростные процессы упаковки в промышленных условиях изучено недостаточно широко.

В качестве полимерных носителей для производства функциональных концентратов выбраны марки ПЭВД 15303-003 [9] и СЭБГП Pluris 9300 [10] производства ОАО «Казаньоргсинтез» и «Braskem». Наполнитель – ультрадисперсная диатомитовая порода Инзенского происхождения [11, 12]. Полученные концентраты ФКУН-1 на основе ПЭВД и ФКУН-2 на основе СЭБГП вводились в 1-й и 3-й слои многослойной термоусадочной пленки в количестве от 1 до 4 %. Результаты испытаний полученных образцов пленок (табл. 1, 2) указывают на то, что с увеличением концентрации ФКУН-1 до 3 %, ФКУН-2 до 3,5 % физико-механические характеристики возрастают. Прочность при растяжении для образцов с ФКУН-1 – 26,98 МПа в продольном направлении и 23,12 МПа в поперечном на-

правления; ФКУН-2 – 27,91 и 24,15 МПа соответственно. С увеличением концентрации до 4 % показатели снижаются: ФКУН-1 – 25,82 и 21,91 МПа; ФКУН-2 – 27,54 и 23,19 МПа соответственно, однако значения превышают показатели пленки без ФКУН 22,34 и 19,77 МПа.

Таблица 1

Механические характеристики термоусадочной пленки с введенной ФКУН-1

Содержание модификатора, %	0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
ПТР, 190°C/2,16 кг	0,57	0,57	0,57	0,57	0,56	0,56	0,56	0,55
σ_t , МПа								
MD	17,49	19,60	20,71	21,28	21,40	21,97	21,37	20,35
CD	11,48	13,27	13,79	14,00	14,05	14,24	14,02	13,58
$\sigma_{растяж}$, МПа								
MD	22,34	23,94	24,05	25,76	26,34	26,98	26,21	25,82
CD	19,77	20,45	20,96	22,44	22,62	23,12	22,57	21,91
ϵ , %								
MD	355	420	510	712	737	815	765	701
CD	700	807	937	1010	1057	1070	1004	964
$E_{упр}$, МПа								
MD	18,20	23,66	19,75	23,49	17,74	18,50	25,16	19,18
CD	15,74	18,51	18,51	23,47	16,57	16,76	16,52	16,06

Таблица 2

Механические характеристики термоусадочной пленки с введенной ФКУН-2

Содержание модификатора, %	0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
ПТР, 190°C/2,16 кг	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57	0,56	0,56	0,56
σ_t , МПа								
MD	17,49	19,94	21,15	22,03	22,35	23,54	24,01	23,70
CD	11,48	14,41	14,84	15,44	15,92	16,87	16,80	16,09
$\sigma_{растяж}$, МПа								
MD	22,34	24,80	25,15	25,30	26,47	27,81	27,91	27,54
CD	19,77	21,70	22,03	22,99	23,91	24,15	24,15	23,19
ϵ , %								
MD	355	670	721	824	890	914	960	954
CD	700	1090	1100	1115	1120	1150	1200	1174
$E_{упр}$, МПа								
MD	18,20	21,20	22,75	23,47	24,81	25,84	26,24	26,14
CD	15,74	19,64	19,87	20,71	21,17	22,15	22,01	21,60

Повышение характеристик связано с улучшенным адгезионным взаимодействием между полимером и наполнителем. Образованный на поверхности пленки слой из частиц препятствует дальнейшему разрушению.

Эксплуатационные характеристики термоусадочной пленки при концентрации 4 % ФКУН-1, ФКУН-2 (рис. 1) демонстрируют некоторое падение показателей, однако полученные значения остаются выше значений немодифицированной пленки.

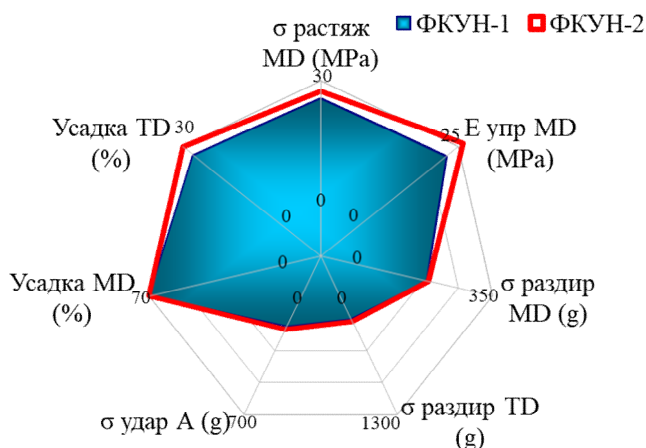


Рис. 1. Сравнительная диаграмма основных механических показателей полученных пленок при 4 %-ной концентрации ФКУН-1, ФКУН-2 в поверхностных слоях пленки

Дальнейшие испытания позволили установить, что с увеличением концентрации ФКУН-1, ФКУН-2 в поверхностных слоях термоусадочной пленки, величина статического коэффициента трения растет, за счет увеличения развитости поверхности (рис. 2).

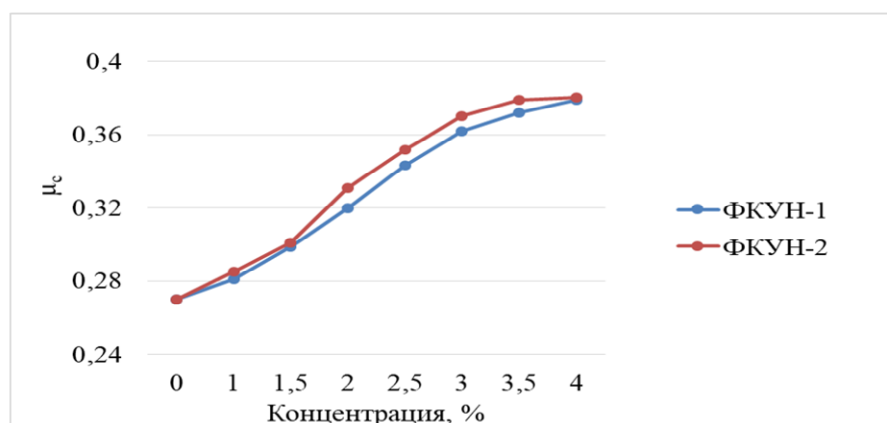


Рис. 2. Зависимость статического коэффициента трения от концентрации ФКУН-1, ФКУН-2 в поверхностных слоях пленки

Характер распределения частиц ФКУН-1, ФКУН-2 с концентрацией 4% в поверхностном слое термоусадочной пленки был изучен с помощью электронных снимков в режиме SE image/topography и приложения EDX-спектроскопии. Результаты исследования представлены на рис. 3–5.

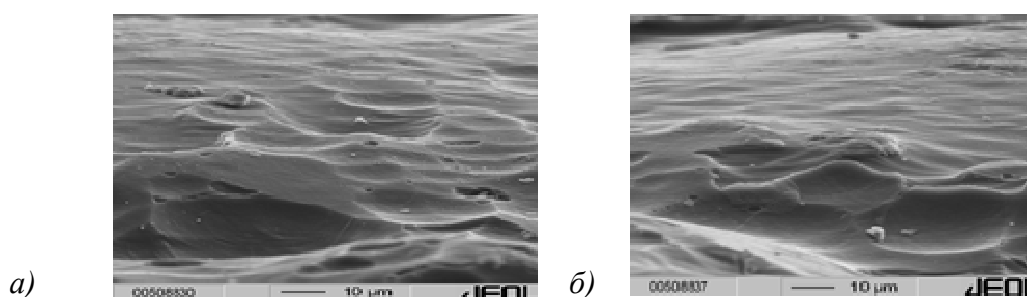


Рис. 3. Электронные снимки термоусадочной пленки, где: а) поверхность пленки с модифицированными поверхностными слоями ФКУН-1 – 4 %; б) поверхность пленки с модифицированными поверхностными слоями ФКУН-2 – 4 %

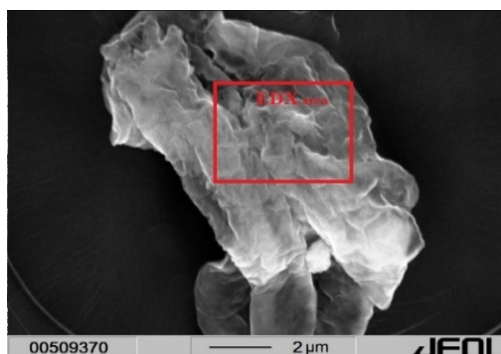


Рис. 4. Электронный снимок агломерата на поверхности термоусадочной пленки

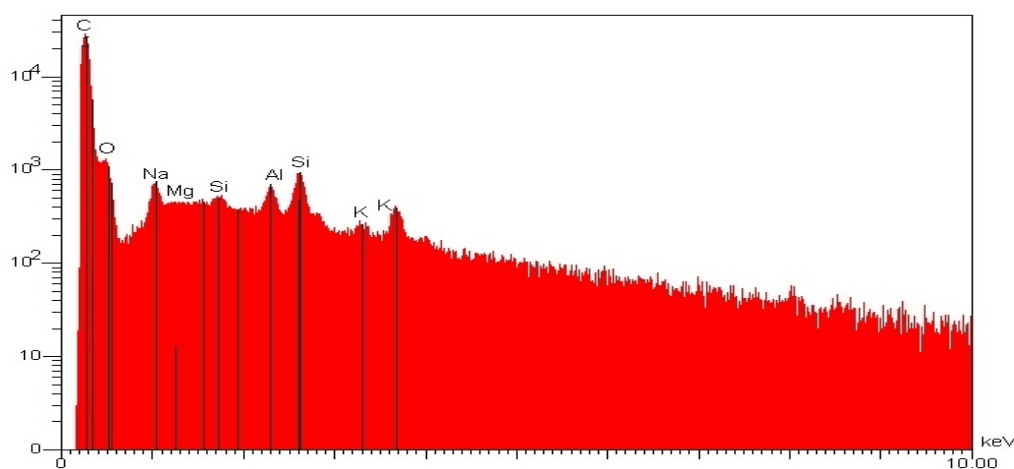


Рис. 5. EDX спектроскопия выделенной области частицы диатомита

Увеличение развитости удельной поверхности пленки определяет повышение коэффициента статического трения – наиболее значимого показателя [8] применимости пленки в промышленных условиях. Результаты проведенных исследований (рис. 3–5) свидетельствуют о том, что обнаруженные участки с агломератами на поверхности пленки – это образования, состоящие из концентрированных частиц диатомита и полимера.

Промышленные испытания образцов термоусадочной полиэтиленовой пленки, модифицированной ФКУН, показали, что наибольшая эффективность работы упаковочной линии достигается при концентрации 3–4 % ФКУН с установленным показателем статического коэффициента трения 0,37–0,38. Исследование влияния процентного содержания ФКУН на механические свойства, эксплуатационные характеристики термоусадочных пленок позволило установить, что при концентрации ФКУН 3–4 % показатели прочности при растяжении, прочности на раздир, стойкость к удару значительно выше, чем у немодифицированной термоусадочной пленки.

Библиография

1. Мирошнеченко Д. Российский рынок гибкой упаковки // Openbusiness.ru. 2016. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.openbusiness.ru/biz/business/obzor-rynka-upakovki/html>.
2. Brydson J.A. Plastics materials. 4th edition // Butterworth Scientific. 1982. V. 21, № 7. P. 187.
3. Velisek F.J. Film properties and applications for LLDPE and high pressure LDPE // Journal of Plastic Film and Sheeting. 1991. V. 7, № 4. P. 332.

4. Roussel M.D., A.R. Guy, L.G. Haw, Cara J.E. The use of calcium carbonate in polyolefins offers significant improvement in productivity // Tappi.org. 2016. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.tappi.org/content/enewsletters/eplace/2006/06-3Rousselv1.pdf/>.
5. Whiteman D.J., Agra-Gutierrez C. The influence of engineered calcium carbonate functional additives on the mechanical properties and value proposition of polyethylene films // Polymers & Polymer Composites. 2011. V. 19, № 9. P. 743–752.
6. Ruiz F.A. Mineral enhancement of extrusion coated polyethylene // TAPPI Polymers, Laminations & Coatings Conference Proceedings. TAPPI Press. 1994. P. 89–95.
7. Ruiz F.A. Optimizing the benefits of film mineral reinforcement: interactions of film and concentrate base resins // TAPPI Polymers, Laminations & Coatings Conference Proceedings. TAPPI Press. 1996. P. 535–544.
8. Кузьмина А.В., Слонов А.Л., Данилова-Волковская Г.М. Модификация поверхностных слоев тонких многослойных термоусадочных полиэтиленовых пленок мелонаполненной добавкой Vatpol 210 PE // Пластические массы. 2014. № 11–12. С. 31–34.
9. Chiu D.Y., Ealer G.E., Moy E.H., Buhler-Vidal J.O. Unipol II LLDPE Gas Phase LLDPE for the shrink market // Journal of Plastic Film and Sheeting. 1999. V. 15, № 2. P. 153.
10. Лебедев В.В. Бимодальные технологии получения полиэтилена 3-го поколения (обзор) // Интегрированные технологии и энергосбережение. 2011. № 4. С. 99–105.
11. Иванникова А.В., Данилова-Волковская Г.М. Методика исследования влияния наполнителя на теплофизические свойства на основе полиэтилена высокого давления, сополимера этилена с бутеном, гексеном и пропиленом // Современная наука и инновации. 2017. Т. 17, № 1. С. 287–288.
12. Иванникова А.В., Данилова-Волковская Г.М., Лигидов М.Х. Разработка функциональной добавки на основе наноразмерного наполнителя природного происхождения для производства многослойных термоусадочных тонких пленок // Пластические массы. 2017. № 7–8. С. 44–46.

ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА $KCl - PbCl_2 - PbWO_4$ Байсангурова А.А.¹, Хубаева М.В.², Кочкаров Ж.А.^{3*},¹*Чеченский государственный университет*²*Чеченский государственный педагогический университет*³*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова** *chemest2@rambler.ru*

Расчетно-экспериментальным методом, методом дифференциального термического анализа (ДТА) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) впервые изучена фазовая диаграмма трехкомпонентной системы $KCl-PbCl_2-PbWO_4$. Выявлены координаты двойных и тройных эвтектик (мол. %): $e_1, 487^\circ C, 91PbCl_2+9PbWO_4$; $e_2, 650^\circ C, 80KCl+20PbWO_4$; $e_3, 410^\circ C, 48KCl+52PbCl_2$; $e_4, 424^\circ C, 23KCl+77PbCl_2$; $P, 490^\circ C, 63,5KCl+36,5PbCl_2$; $e_5, 428^\circ C, 30,5KCl+60,5PbCl_2+9PbWO_4$ (эвтектика на стабильном сечении D_1-PbWO_4); $E_1, 410^\circ C, 21KCl+9PbWO_4+70PbCl_2$; $E_2, 400^\circ C, 46KCl+6PbWO_4+48PbCl_2$; $P_o, 468^\circ C, 56KCl+10PbWO_4+34PbCl_2$.

Ключевые слова: фазовые равновесия, фазовые диаграммы состояния, трехкомпонентные системы, монокристаллы вольфрамата свинца, сцинтилляторы, электромагнитный калориметр.

THREE-COMPONENT SYSTEM $KCl - PbCl_2 - PbWO_4$ Baisangurova A.A.¹, Khubaeva M. V.², Kochkarov Zh.A.^{3*}¹*Chechen State University*²*Chechen State Pedagogical University*³*Kabardino-Balkar State University** *chemest2@rambler.ru*

Calculation and experimental method, differential thermal analysis (DTA) and fluorescence analysis first studied the phase diagram of the ternary system $KCl - PbCl_2 - PbWO_4$ identified coordinates of double and triple eutectics (mol.%): $E_1, 487^\circ C, 91PbCl_2+9PbWO_4$; $E_2, 650^\circ C, 80KCl+20PbWO_4$; $E_3, 410^\circ C, 48KCl+52PbCl_2$; $E_4, 424^\circ C, 23KCl+77PbCl_2$; $P, 490^\circ C, 63,5 KCl+36,5PbCl_2$; $E_5, 428^\circ C, 30.5 KCl+60,5PbCl_2+9PbWO_4$ (the eutectic stable section D_1-PbWO_4); $E_1, 410^\circ C, 21KCl+9PbWO_4+70PbCl_2$; $E_2, 400^\circ C, 46KCl+6PbWO_4+48PbCl_2$; $R_o, 468^\circ C, 56KCl+10PbWO_4+34PbCl_2$.

Keywords: phase equilibria, phase state diagrams, three-component systems, lead tungstate single crystals, scintillators, electromagnetic calorimeter.

Введение

Внедрение Большого Адронного Коллайдера стало возможным после разработки фотонного спектрометра с электромагнитным калориметром, в котором используются сцинтилляторы, способные регистрировать ионизирующие излучения – гамма-кванты. В настоящее время в качестве эффективного сцинтиллятора используют монокристаллы вольфрамата свинца $PbWO_4$ [1–5]. Например, электромагнитный калориметр состоит из 18 тысяч тяжелых сцинтилляционных кристаллов вольфрамата свинца для измерения энергии фотонов. Это связано с тем, что монокристалл вольфрамата свинца по сравнению с другими сцинтилляторами имеет самую высокую плотность ($8,28 \text{ г/см}^3$), обладает большими световыходом и радиационной стойкостью, что отвечает основным требованиям, предъявляемым к сцинтилляторам [6–9].

Таким образом, в настоящее время весьма актуальна разработка технологии синтеза и выращивания монокристалла вольфрамата свинца, используемого в качестве сцинтиллятора в электромаг-

нитном калориметре (ECAL) проекта «Компактный мюонный соленоид (CMS)» и фотонном детекторе в эксперименте ALICE в CERN [10–13]. Вольфрамат свинца также получил широкое применение в качестве люминесцентного материала и в производстве полупроводниковых материалов [14–17].

Синтез соединений на основе многокомпонентных взаимных систем связан с протеканием ионных реакций взаимного обмена между компонентами, образующими метастабильные ассоциации фаз с образованием стабильных пар солей. Для осуществления синтеза соединений на основе необратимо-взаимных сингулярных систем необходимо обеспечить выведение продукта реакции из реакционной зоны или отделение реагентов, что достигается возгонкой или растворением соответствующих веществ. Именно поэтому разработка оптимальной технологии синтеза вольфрамата свинца и выращивания его монокристаллов в расплавах многокомпонентных взаимных систем представляет большой теоретический и практический интерес [18–20].

Экспериментальная часть

Поверхности ликвидуса компонентов KCl , $PbCl_2$, $PbWO_4$ и моновариантные линии фазовой диаграммы трехкомпонентной системы $KCl-PbCl_2-PbWO_4$ аппроксимировали аналитическими уравнениями второго порядка [21, 22]. При этом использовали лицензионную программу «Аппроксимация фазовых равновесных состояний», разработанную в среде C++ Builder 6.0.

Для экспериментального изучения выбранных систем использовали дифференциальный термический анализ (ДТА). Применяли быстро-действующую установку, собранную на базе электронного автоматического потенциометра ЭПР-09МЗ и нановольтамперметра Р341 с усилителем 6ПВ.367.436. Использовали $Pt-Pt/Rh$ -термопары и платиновые микротиглы емкостью 0,5 г. Скорость нагревания образца составляла 10 град/мин.

Температуру кристаллизации (плавления) каждого образца измеряли по два раза. Разница между температурами кристаллизации и плавления была не более 3–4 °С. Погрешность измерения температуры кристаллизации (плавления) составляла ± 2 °С. Составы эвтектик определяли с абсолютной точностью $\pm 0,5$ % для каждого компонента.

Квалификация исходных солей не ниже «х.ч.». Все составы выражены в мол.д., а температура – в °С.

Результаты и их обсуждение

Система $KCl-PbCl_2-PbWO_4$ (рис. 1) является подсистемой трехкомпонентной взаимной системы $K, Pb \parallel Cl, WO_4$ и состоит из двухкомпонентных систем $KCl-PbWO_4$ и $PbCl_2-PbWO_4$ с простой эвтектикой, $KCl-PbCl_2$ – с конгруэнтным соединением $KCl \cdot 2PbCl_2$ (D_1) и инконгруэнтным соединением $2KCl \cdot PbCl_2$ (D_2).

Методом ДТА впервые нами изучены фазовые диаграммы двухкомпонентных эвтектических систем $KCl-PbWO_4$ и $PbCl_2-PbWO_4$ (рис. 1, табл. 1). Система $KCl-PbCl_2$, изученная ранее (рис. 1, табл. 1), характеризуется конгруэнтным соединением $KCl \cdot 2PbCl_2$ (D_1) и инконгруэнтным соединением $2KCl \cdot PbCl_2$ (D_2) с эвтектиками e_3 и e_4 (рис. 1, табл. 1).

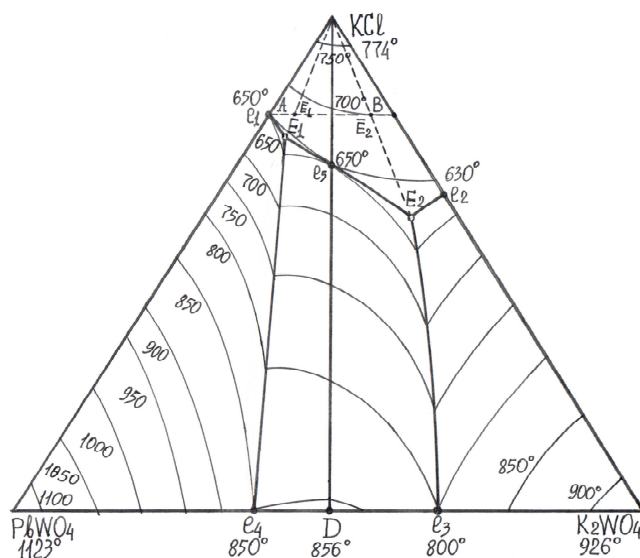


Рис. 1. Треугольник составов трехкомпонентной системы $KCl-PbCl_2-PbWO_4$ с изотермами и схемами расположения политермических разрезов (пунктирные линии)

В системе $KCl-PbCl_2-PbWO_4$ (рис. 1) выявлено стабильное сечение D_1-PbWO_4 и изучена его фазовая диаграмма состояния (рис. 1, 2; табл. 1).

Стабильное триангулирующее сечение D_1-PbWO_4 разбивает фазовую диаграмму трехкомпонентной системы $KCl-PbCl_2-PbWO_4$ (рис. 1) на две подсистемы (стабильные симплексы): $KCl-PbWO_4-D_1$ и $PbCl_2-PbWO_4-D_1$. Одновременно сечения D_1-PbWO_4 и D_2-PbWO_4 разбивают систему $KCl-PbCl_2-PbWO_4$ на три фазовых единичных блока (ФЕБ): $PbCl_2-PbWO_4-D_1$ с тройной эвтектикой E_1 , $D_1-PbWO_4-D_2$ с тройной эвтектикой E_2 и D_2-PbWO_4-KCl , которая мигрирует в ФЕБ $D_1-PbWO_4-D_2$ с трансформацией в перитектическую точку P_o .

С целью экспериментального определения координат тройных невариантных точек E_1 , E_2 и P_o в системе $KCl-PbCl_2-PbWO_4$ (рис. 1) изучен политермический разрез А–В, на фазовой диаграмме состояния которого (рис. 3) отражаются первичная кристаллизация $PbWO_4$, моновариантные линии e_1-E_1 ($PbCl_2+PbWO_4$), e_5-E_1 (D_1+PbWO_4), e_5-E_2 (D_1+PbWO_4), E_2-P_o (D_2+PbWO_4) и e_2-P_o ($KCl+PbWO_4$), а также две тройные эвтектики E_1 ($PbCl_2+PbWO_4+D_1$), E_2 ($D_1+PbWO_4+D_2$) и тройная перитектика P_o (D_2+PbWO_4+KCl).

Координаты тройных невариантных точек E_1 , E_2 и P_o системы $KCl-PbCl_2-PbWO_4$ определяли изучением политермических разрезов $PbWO_4-\bar{E}_1-E_1$, $PbWO_4-\bar{E}_2-E_2$ и $PbWO_4-P_o-P_o$ (рис. 4), на фазовых диаграммах которых кривые первичной кристаллизации $PbWO_4$ пересекаются с эвтектическими линиями (плоскостями) третичных кристаллизаций: E_1 , $PbCl_2+PbWO_4+D_1$; E_2 , $D_1+PbWO_4+D_2$ и P_o , D_2+PbWO_4+KCl (рис. 4; табл. 1, 2).

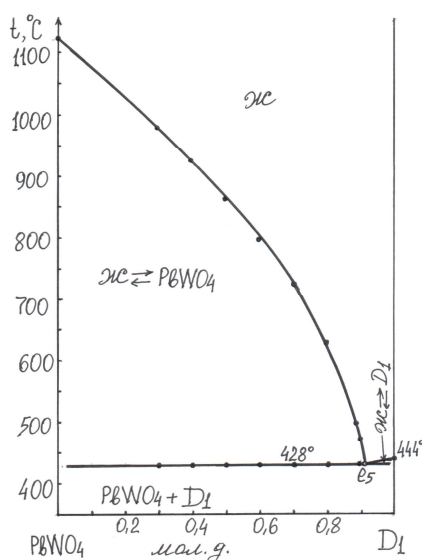


Рис. 2. Фазовая диаграмма состояния двухкомпонентной системы D_1-PbWO_4 (стабильное триангулирующее сечение системы $KCl-PbCl_2-PbWO_4$)

Таким образом, расчетно-экспериментальным методом и методами ДТА впервые изучена трехкомпонентная система $KCl-PbCl_2-PbWO_4$. Проведена триангуляция фазовой диаграммы системы $KCl-PbCl_2-PbWO_4$ на подсистемы. Определены координаты двойных и тройных невариантных точек, построены изотермы ликвидуса. Показано, что расчетные данные по координатам тройных эвтектик удовлетворительно согласуются с экспериментальными. Данные, полученные по координатам тройных невариантных точек и кристаллизующимся в них фазам, подтверждены РФА. Построенная ДТА фазовая диаграмма системы $KCl-PbCl_2-PbWO_4$ может быть использована для выявления оптимальных условий синтеза вольфрамата свинца.

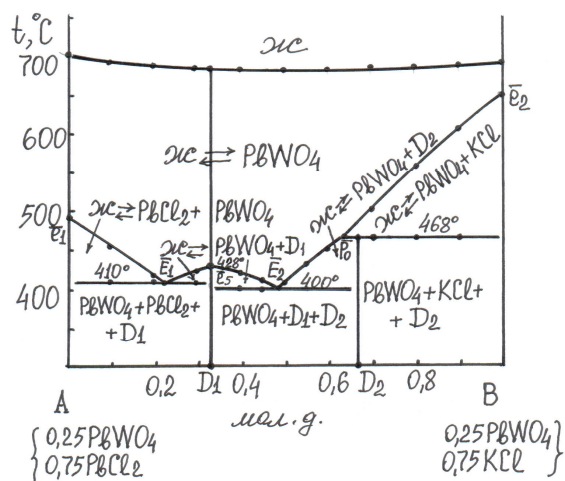


Рис. 3. Фазовая диаграмма состояния политермического разреза $A-B$ системы $KCl-PbCl_2-PbWO_4$

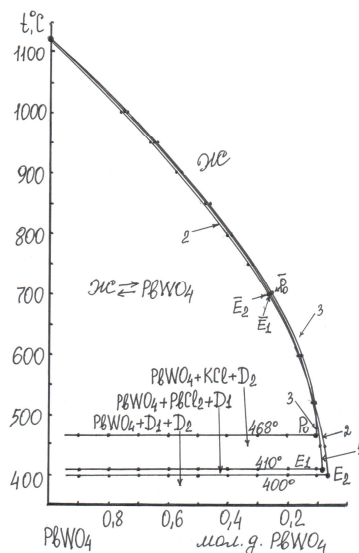


Рис. 4. Фазовые диаграммы состояния политермических разрезов: $PbWO_4-E_1-E_1$ (кривая 1), $PbWO_4-E_2-E_2$ (кривая 2) и $PbWO_4-P_o-P_o$ (кривая 3)

Таблица 1

Координаты двойных и тройных эвтектик системы $KCl-PbCl_2-PbWO_4$

Нонвариантная точка	Состав, мол. доли			$t_{пл}, ^\circ C$
	KCl	PbCl ₂	PbWO ₄	
e_1	—	0,91	0,09	487
e_2	0,80	—	0,20	650
e_3	0,48	0,52	—	410
e_4	0,23	0,77	—	424
e_5	0,305	0,605	0,09	428
p	0,635	0,365	—	490
D_1	0,33	0,67	—	440
D_2	0,67	0,33	—	—
E_1	0,21	0,70	0,09	410
E_2	0,46	0,48	0,06	400
P_o	0,56	0,34	0,10	468

Расчетные и экспериментальные координаты
тройных неинвариантных точек системы $KCl-PbCl_2-PbWO_4$

Компоненты системы	Температура, °C; состав, мол. %			ДТА
	уравнения второго порядка		линейная модель	
	$\Delta_{ij}^* = 0$	$\Delta_{ij}^* \neq 0$	плоскость	
$t(E_1)$:	425	412	420	410
KCl	0,20	0,23	0,25	0,21
PbCl ₂	0,72	0,70	0,68	0,70
PbWO ₄	0,08	0,07	0,07	0,09
$t(E_2)$:	405	415	410	400
KCl	0,48	0,49	0,48	0,46
PbCl ₂	0,45	0,47	0,46	0,48
PbWO ₄	0,07	0,04	0,06	0,06
$t(P_o)$:	470	475	475	468
KCl	0,54	0,59	0,60	0,56
PbCl ₂	0,36	0,32	0,32	0,34
PbWO ₄	0,10	0,09	0,08	0,10

Δ_{ij}^* – отклонение поверхности ликвидуса от плоскости по линии, соединяющей двойные эвтектики

Работа выполнена в рамках программы «УМНИК» №8738ГУ по теме «Разработка технологии синтеза и регенерации вольфрамата свинца в расплавах многокомпонентных систем».

Библиография

1. Borisevich A., Dormenev V., Houzvicka J., Korjik M., Novotny R.W. New start of lead tungstate crystal production for high-energy physics experiments // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2016. Vol. 63. P. 569–573.
2. Nikl M. Wide band gap scintillation materials: progress in the technology and material understanding // Phys. Stat. Sol. A. 2000. Vol. 178. P. 595–620.
3. Annenkov A.A., Korzhik M.V., Lecoq P. Lead tungstate scintillation material // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. 2002. Vol. 490. P. 30–50.
4. Breskin A., Voss (Eds.) R. The CERN large hadron collider // Accelerator and Experiments. Vol. 1–2. CERN, Geneva. 2009.
5. Novotny R.W., Bremer D., Dormenev V., Döring W., Eißner T., Korzhik M., Kuske T., Missevitch O., Moritz M. The PANDA electromagnetic calorimeter – a high-resolution detector based on PWO-II // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2010. Vol. 57, N. 3. P. 1441–1446.
6. Bardelli L., Bini M., Bizzeti P.G., Danevich F.A. et al. Pulse-shape discrimination with PbWO₄ crystal scintillators // Nucl. Instr. Meth. A. 2008. Vol. 584. P. 129–134.
7. Korzhik M.V., Borisevich A.E., Fedorov A.A., Missevitch O.V. Lead tungstate scintillator for the future particle physics detectors // IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record. 2008. № 40–5. P. 2847–49.
8. Deych R., Dolazza E. New trends in X-ray CT imaging // Radiation Detectors for Medical Applications. 2006. Springer. P. 15–35.
9. Mikhailik V.B., Kraus H. Performance of scintillation materials at cryogenic temperatures // Phys. Stat. Sol. B. 2010. Vol. 247, № 7. P. 1583–1599.
10. Danevich F.A., Chernyak D.M., Dubovik A.M., Grinyov B.V. et al. MgWO₄ – a new crystal scintillator // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. 2009. Vol. 608, № 1. P. 107–115.
11. Bernabei R., Belli P., Cappella F., Caracciolo V. et al. Crystal scintillators for low background measurements // AIP Conference Proceedings. 2013. Vol. 1549. P. 189–196.
12. Belli P., Incicchitti A., Cappella F. Inorganic scintillators in direct dark matter investigation // Int. Journal of Modern Physics A. 2014. Vol. 29, № 19. P. 144–149.

13. Auffray E., Korjik M., Zazubovich S.. Luminescence and photothermally stimulated defects creation processes in PbWO_4 : La^{3+} , Y^{3+} (PWO II) crystals // J. of Lum. 2015. Vol. 168. P. 256–260.
14. Burachas S., Ippolitov M., Manko V., Nikulin S., Vasiliev A., Apanasenko A., Vasiliev A., Uzunian A., Tamulaitis G. Temperature dependence of radiation hardness of lead tungstate (PWO) scintillation crystals // Rad. Measur. 2010. Vol. 45. P. 83–88.
15. Xie J., Shi Y., Yuan H., Wang J., Hu Y., Chen L., Xiong W., Ye Ch., Liao J. Influence of negative ions (F^- , Cl^- , I^- and S^{2-}) doping on scintillation properties of PbWO_4 crystals // Nucl. Instr. Meth. A. 2009. Vol. 604, № 3. P. 527–530.
16. Liu X., Hu G., Feng X., Huang Y., Zhang Y. Influence of PbF_2 doping on scintillation properties of PbWO_4 single crystals // Phys. Stat. Sol. A. 2002. Vol. 190, № 1. R1–R3.
17. Baryshevsky V.G., Korzhik M.V., Moroz V.I., Pavlenko V.B. et al. Single crystals of tungsten compounds as promising material for the total absorption detectors of the E.M. calorimeters // Nucl. Instr. Meth. A. 1992. Vol. 322. P. 231–34.
18. Kobayashi M., Ishii M., Usuki Y., Yahagi H. Scintillation characteristics of PbWO_4 single crystals at room temperature // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A. 1993. Vol. 333. P. 429–433.
19. Кочкаров Ж.А., Сокурова З.А. Синтез вольфрамата и оксидных вольфрамовых бронз свинца в расплавах многокомпонентных систем // Изв. Даг. гос. пед. ун. Ест. науки. 2016. Т. 10, № 3. С. 20.
20. Кочкаров Ж.А., Сокурова З.А. Поиск оптимальных условий синтеза оксидных вольфрамовых бронз в расплавах многокомпонентных систем // Изв. Даг. гос. пед. ун. Ест. науки. 2016. Т. 10., № 3. С. 26.
21. Кочкаров Ж.А., Сокурова З.А. Синтез молибдата свинца в расплавах многокомпонентных систем // Изв. Даг. гос. пед. ун. Ест. науки. 2016. Т. 10, № 2. С. 5–9.
22. Кочкаров Ж.А., Сокурова З.А., Бабаева Л.З. Фазовые равновесия и синтез в четырехкомпонентных взаимных системах Na , K , Pb // SO_4 , WO_4 ; Na , K , Pb // SO_4 , MoO_4 // Изв. Даг. гос. пед. ун. Ест. науки. 2016. V. 10, № 4. С. 12–18.

ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ ВЗАИМНАЯ СИСТЕМА Na,Pb // Cl, MoO₄Хубаева М.В.¹, Байсангурова А.А.², Кочкаров Ж.А.^{3*},¹Чеченский государственный педагогический университет²Чеченский государственный университет³Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*chemest2@rambler.ru

Расчетно-экспериментальным методом, методом дифференциального термического анализа (ДТА) и методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) впервые изучена фазовая диаграмма трехкомпонентной взаимной системы Na, Pb // Cl, MoO₄. Показано, что квадрат составов системы Na, Pb // Cl, MoO₄ триангулируется стабильным диагональным сечением NaCl–PbMoO₄ и стабильным адиагональным сечением PbMoO₄–[NaClNa₂MoO₄]. Показано, что система Na, Pb // Cl, MoO₄ является необратимо взаимной диагонально-адиагонального типа.

Определены доминирующие химические реакции взаимного обмена и образования двойного соединения [NaClNa₂MoO₄]: $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{PbCl}_2 = \text{PbMoO}_4 + 2\text{NaCl}$, $3\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{PbCl}_2 = \text{PbMoO}_4 + 2[\text{NaClNa}_2\text{MoO}_4]$. Термодинамическими расчетами при стандартных условиях подтверждено направление реакции взаимного обмена и стабильность системы PbMoO₄–NaCl.

В трехкомпонентной взаимной системе Na, Pb // Cl, MoO₄ выявлены координаты двойных эвтектик в двух стабильных сечениях и трех тройных эвтектик: E₁: 575 °C, 11% NaCl, 64% Na₂MoO₄, 25% PbMoO₄; E₂: 589 °C, 47% NaCl, 33% Na₂MoO₄, 20% PbMoO₄; E₃: 395 °C, 27,5% NaCl, 7,5% PbCl₂, 65% PbMoO₄. Координаты тройных эвтектик также рассчитывали аналитическими уравнениями ликвидуса второго порядка. Показано, что результаты расчета и эксперимента по координатам эвтектик удовлетворительно согласуются.

Ключевые слова: Фазовые диаграммы, трехкомпонентные, четырехкомпонентные, молибдаты и хлориды натрия, калия и свинца.

THREE-COMPONENT MUTUAL SYSTEM Na,Pb // Cl, MoO₄Khubaeva M.V.¹, Baisangurova A.A.², Kochkarov Zh.A.^{3*},¹Chechen State Pedagogical University²Chechen State University³Kabardino-Balkarian State University

*chemest2@rambler.ru

Calculation-experimental method, the method of differential thermal analysis and XRF for the first time studied the phase diagram of a three-component mutual system Na, Pb // Cl, MoO₄. It is shown that the square of the system compositions Na, Pb // Cl, MoO₄ triangulated by a stable diagonal section NaCl–PbMoO₄ and stable diagonal section PbMoO₄–[NaClNa₂MoO₄]. It is shown that the system Na, Pb // Cl, MoO₄ is irreversibly mutual diagonal-diagonal type.

The dominant chemical reactions of mutual exchange and formation of a double compound are determined [NaClNa₂MoO₄]: $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{PbCl}_2 = \text{PbMoO}_4 + 2\text{NaCl}$, $3\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{PbCl}_2 = \text{PbMoO}_4 + 2[\text{NaClNa}_2\text{MoO}_4]$. Thermodynamic calculations under standard conditions confirmed the direction of the mutual exchange reaction and the stability of the system PbMoO₄–NaCl.

Keywords: phase diagrams, three-component, four-component, tungstates and chlorides of sodium, potassium and lead.

Введение

Выбор объекта исследования связан с актуальностью разработки технологии выращивания монокристалла молибдата свинца, используемого в качестве сцинтиллятора [1–10]. Монокристаллы молибдата свинца представляют большой интерес благодаря высокой плотности и высокой радиационной стойкости [1, 2]. В связи с этим ведутся исследования по применению молибдата свинца в Большом Адронном Коллайдере (LHC) [3–5] и в электромагнитном калориметре детектора PANDA в качестве сцинтиллятора [6–10].

В то же время отсутствуют эффективные способы синтеза молибдата свинца. Именно поэтому разработка оптимальной технологии его синтеза в расплавах многокомпонентных взаимных систем представляет большой теоретический и практический интерес [11].

Целью работы является изучение фазовой диаграммы трехкомпонентной взаимной системы Na, Pb // Cl, MoO₄.

Задачи исследования – выявление характера химического взаимодействия компонентов, химических реакций взаимного обмена и образование двойного соединения [NaClNa₂MoO₄], координат двойных и тройных эвтектик.

Объекты и методы исследования

Система Na₂MoO₄–PbMoO₄ [12] характеризуется эвтектикой (рис. 1, табл. 1). Ниже линии солидуса обнаружены полиморфные превращения Na₂MoO₄ (α/β при 451 °С, β/γ при 585 °С и γ/δ при 635 °С).

Таблица 1

Координаты двойных и тройных эвтектик трехкомпонентной взаимной системы Na, Pb // Cl, MoO₄

Эвтектика	Состав, мол. %				t _{пл} , °С
	NaCl	Na ₂ MoO ₄	PbMoO ₄	PbCl ₂	
e1	–	71	29	–	638
e2	23	77	–	–	606
e3	59	41	–	–	628
e4	28,4	–	–	71,6	410
e5	–	–	8	92	488
e6	39	39	22	–	597
e7	73	–	27	–	675
E1	11	64	25	–	575
E2	47	33	20	–	589
E3	27,5	–	7,5	65	395

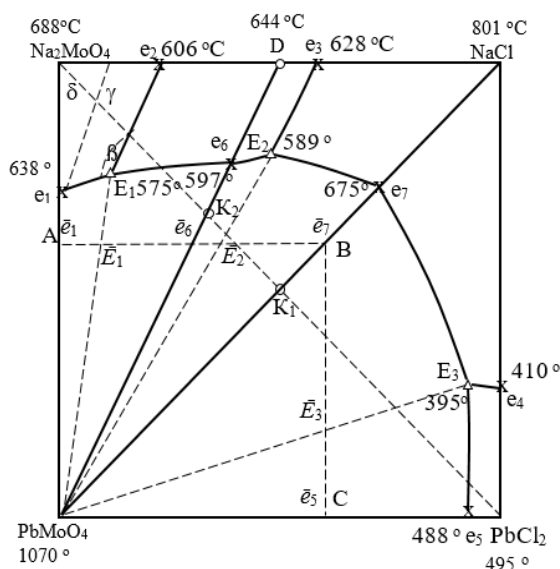


Рис. 1. Трехкомпонентная взаимная система Na, Pb // Cl, MoO₄ и схема расположения политермических разрезов А–В, В–С, PbMoO₄– $\bar{E}_1$ – E_1 , PbMoO₄– $\bar{E}_2$ – E_2

и $\text{PbMoO}_4\text{--}\bar{E}_3\text{--}E_3$ (пунктирные линии)

Система $\text{NaCl--Na}_2\text{MoO}_4$ изучена неоднократно как визуальным политермическим методом, так и методом ДТА [12–15]. Данные авторов совпадают. Система характеризуется образованием устойчивого соединения конгруэнтного плавления $[\text{NaCl}:\text{Na}_2\text{MoO}_4]$ (D) с максимумом на кривой кристаллизации при соотношении компонентов 1:1 (дистектика). Ниже линии солидуса обнаружены полиморфные превращения Na_2MoO_4 (α/β 426 °C, β/γ 582 °C). Найдены координаты двух двойных эвтектик (рис. 1, табл.1).

Система NaCl--PbCl_2 изучена неоднократно [16], характеризуется эвтектикой (рис. 1, табл. 1).

Система $\text{PbMoO}_4\text{--PbCl}_2$ изучена авторами [17, 18] методом ДТА, характеризуется простой эвтектикой (рис. 1, 2; табл.1). Идентификацию эвтектических фаз проводили методом РФА.

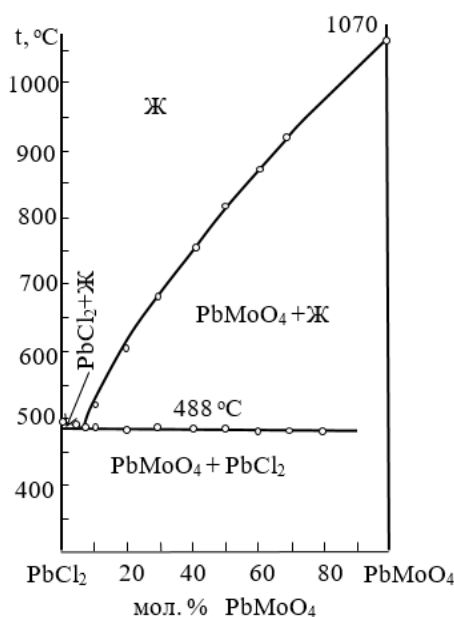


Рис. 2. Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы $\text{PbMoO}_4\text{--PbCl}_2$

Использовали установку дифференциального термического анализа (ДТА) с быстродействующей установкой, собранную на базе электронного автоматического потенциометра ЭПР-09МЗ и нановольтамперметра Р341 с усилителем 6ПВ.367.436; Pt–Pt/Rh-термопары и платиновые микроиглы емкостью 0,5 г.

Скорость нагревания образца составляла 10 град/мин. Температуру плавления каждого образца измеряли по два раза. Разница между температурами кристаллизации и плавления была не более 3–4 °C. Погрешность измерения температуры плавления составляла ± 2 °C. Составы эвтектик определяли с абсолютной точностью $\pm 0,5\%$ для трех компонентов. Квалификация исходных солей – «х.ч.». Все составы выражены в мол. / %, а температура – в °C.

Результаты и их обсуждение

Методом ДТА в трехкомпонентной взаимной системе $\text{Na,Pb} // \text{Cl, MoO}_4$ (рис. 1) выявлены стабильные диагональное NaCl--PbMoO_4 и адиагональное $\text{PbMoO}_4\text{--D}$ сечения, изучены их фазовые диаграммы и определены координаты двойных эвтектик (рис. 3, табл.1).

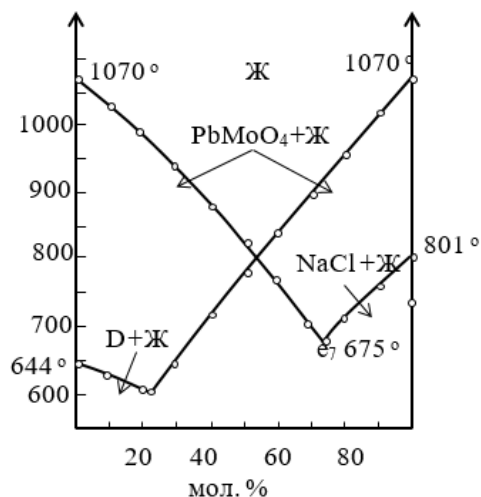
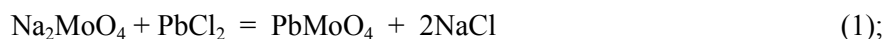


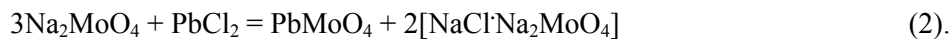
Рис. 3. Диаграммы плавкиости стабильных внутренних сечений $\text{PbMoO}_4\text{--D}$ и $\text{PbMoO}_4\text{--NaCl}$

Таким образом, треугольник составов системы $\text{Na,Pb} // \text{Cl,MoO}_4$ (рис.1) триангулируется двумя стабильными сечениями на три подсистемы: $\text{PbMoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--D}$, $\text{PbMoO}_4\text{--NaCl--D}$ и $\text{PbMoO}_4\text{--PbCl}_2\text{--NaCl}$. В соответствии с этим система $\text{Na,Pb} // \text{Cl, MoO}_4$ является необратимо взаимной диагонально-адиагонального типа и характеризуется следующими химическими реакциями взаимного обмена и образования двойного соединения D:

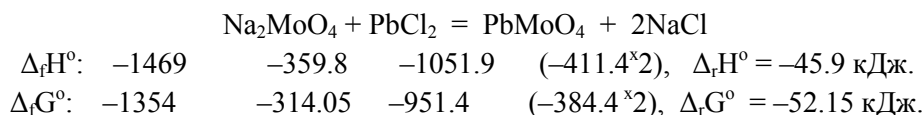
1) в точке полной конверсии K_1 :



2) в точке конверсии K_2 :



Термодинамическими расчетами при стандартных условиях подтверждено направление реакции взаимного обмена (1) и стабильность системы $\text{PbMoO}_4\text{--NaCl}$:



Ликвидус компонентов и моновариантные линии аппроксимировали уравнениями второго порядка [19]. При этом использовали лицензионную программу «Аппроксимация фазовых равновесных состояний», разработанную в среде C++ Builder 6.0, позволяющую на основе входной информации (температуры плавления исходных компонентов, координаты двойных неинвариантных точек, координаты точек на моновариантных линиях совместной кристаллизации двух фаз) аппроксимировать все фазовые равновесия уравнениями первого второго порядка и рассчитывать координаты искоемых неинвариантных точек (табл. 1, 2).

Таблица 2

Расчетные и экспериментальные координаты тройных эвтектик

Компоненты системы	Температура, °C; состав, мол. %			ДТА
	уравнения второго порядка		линейная модель	
	$\Delta_{ij}^* = 0$	$\Delta_{ij}^* \neq 0$	плоскость	
$t(E_1)$:	585	580	587	575
NaCl	10	12	9	11
Na_2MoO_4	67	62	66	64
PbMoO_4	23	26	25	25

Продолжение таблицы 2

t(E ₂):	590	595	585	589
NaCl	45	48	50	47
Na ₂ MoO ₄	35	32	31	33
PbMoO ₄	20	20	19	20
t(E ₃):	398	400	400	395
NaCl	31	29	28	27,5
PbCl ₂	7,0	6,0	7,0	7,5
PbMoO ₄	62	65	65	65
Δ_{ij}^* – отклонение поверхности ликвидуса от плоскости по линии, соединяющей двойные эвтектики				

Результаты расчета координат тройных эвтектик позволили спланировать экспериментальное изучение системы Na, Pb // Cl, MoO₄ минимальным количеством политермических разрезов. В ходе экспериментального изучения фазовой диаграммы системы Na, Pb//Cl, MoO₄ использовали приемы проекционного термографического метода [15].

С целью экспериментального определения координат тройных эвтектик E_1 и E_2 в подсистеме PbMoO₄–Na₂MoO₄–NaCl (рис. 1) выбран и изучен поли-термический разрез А–В, выбранный в поле кристаллизации PbMoO₄. На фазовой диаграмме политермического разреза А–В (рис. 4) отражаются первичная кристаллизация PbMoO₄, моновариантные линии $\bar{e}_1$ – $\bar{E}_1$ (Na₂MoO₄+PbMoO₄), $\bar{e}_6$ – $\bar{E}_1$ (D+PbMoO₄), $\bar{e}_6$ – $\bar{E}_2$ (D+PbMoO₄) и $\bar{e}_7$ – $\bar{E}_2$ (NaCl+PbMoO₄), а также две тройные эвтектики: $\bar{E}_1$ (Na₂MoO₄+PbMoO₄+D) и $\bar{E}_2$ (NaCl+PbMoO₄+D).

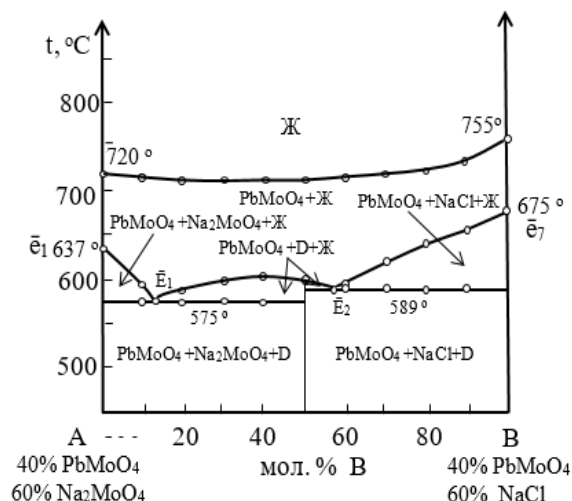


Рис. 4. Фазовая диаграмма политермического разреза А–В

Координаты тройных эвтектик E_1 и E_2 определяли изучением политермических разрезов PbMoO₄– $\bar{E}_1$ – E_1 и PbMoO₄– $\bar{E}_2$ – E_2 , на фазовых диаграммах которых кривые первичной кристаллизации PbMoO₄ пересекаются с эвтектическими линиями (плоскостями) третичных кристаллизаций Na₂MoO₄+PbMoO₄+D и NaCl+PbMoO₄+D соответственно (рис. 5, 6; табл. 1, 2).

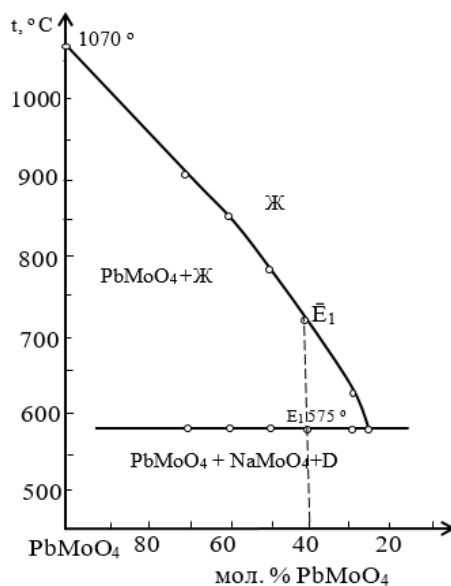


Рис. 5. Фазовая диаграмма политермического разреза PbMoO_4 - $\bar{E}_1$ - E_1

Координаты тройной эвтектики E_3 определяли изучением политермических разрезов В-С и PbMoO_4 - $\bar{E}_3$ - E_3 (рис. 1, 7, 8), на фазовых диаграммах которых отражается первичная кристаллизация PbMoO_4 , моновариантные линии совместной кристаллизации двух фаз $\bar{e}_7 - \bar{E}_3$ ($\text{NaCl} + \text{PbMoO}_4$) и $\bar{e}_5 - \bar{E}_3$ ($\text{PbCl}_2 + \text{PbMoO}_4$), тройная эвтектика E_3 ($\text{NaCl} + \text{PbMoO}_4 + \text{PbCl}_2$) (рис. 7, 8; табл. 1, 2).

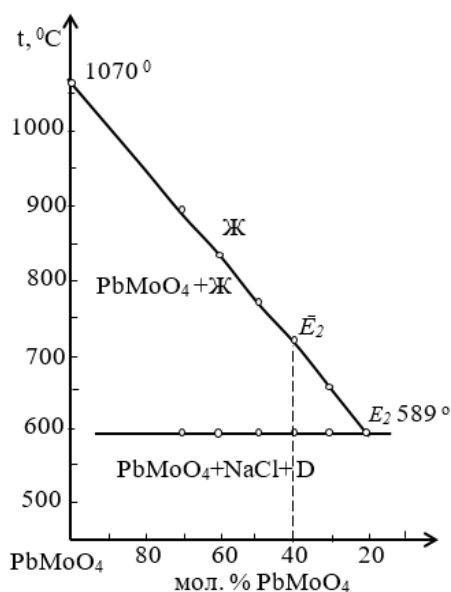
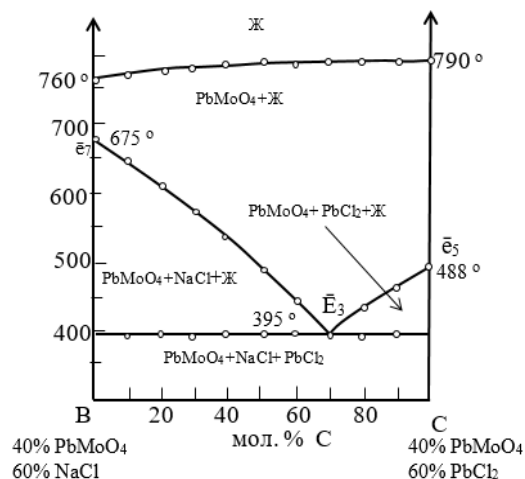
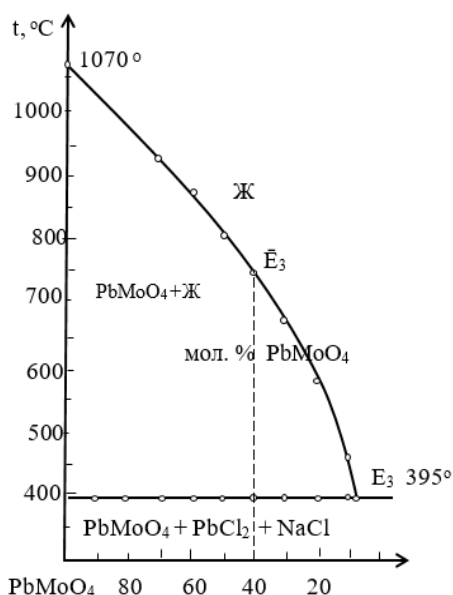


Рис. 6. Фазовая диаграмма политермического разреза PbMoO_4 - $\bar{E}_2$ - E_2

Рис. 7. Фазовая диаграмма политермического разреза $B-C$ Рис. 8. Фазовая диаграмма политермического разреза $\text{PbMoO}_4 - \bar{E} - E_3$

Идентификацию фаз проводили методом РФА.

Как видно, экспериментальные данные по координатам тройных эвтектик удовлетворительно согласуются с расчетными результатами.

Выводы

Изучена топология трехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}, \text{Pb} // \text{Cl}, \text{MoO}_4$ и выявлены низкотемпературные эвтектические составы, которые могут быть использованы при разработке энергоемких фазопереходных теплоаккумулирующих материалов нетрадиционных источников энергии. Выявлена химическая реакция обмена, на основе которой может быть разработана технология низкотемпературного химического синтеза молибдата свинца в ионных расплавах и технология выращивания его монокристаллов из ионных расплавов.

Библиография

1. Качанов В.А., Коржик М.В. Кристаллы вольфрамата свинца – основа современной электромагнитной калориметрии // *Новости и проблемы фундаментальной физики*. 2008. № 1. С. 1.
2. Borisevich A., Dormenev A., V., J. Houzvicka A. New start of lead tungstate crystal production for high-energy physics experiments // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 2016. V. 63. P. 569.
3. Nikl M. Wide band gap scintillation materials: progress in the technology and material understanding // *Phys. Stat. Sol. A*. 2000. V. 178. P. 595.
4. Annenkov A.A., Korzhik M.V., Lecoq P. Progress in R&D of PbWO₄ for CMS ECAL // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*. – 2002. V. 490. P. 30.
5. Breskin A, Voss R. The CERN large hadron collider: accelerator and experiments // *CERN V*. 1–2. Geneva. 2009.
6. Chatrchyan S., Khachatryan V., Sirunyan A.M. CMS collaboration // *Phys. Lett. B*. 2012. Vol. 710. P. 403.
7. Novotny R.W., Bremer D., Dormenev V. New start of lead tungstate crystal production for high-energy physics experiments // *IEEE Trans. Nucl. Sci*. 2010. V. 57, N. 3. P. 1441.
8. Bardelli L., Bini M., Bizzeti P.G. Pulse-shape discrimination with PbWO₄ crystal scintillators // *Nucl. Instr. Meth. A*. 2008. V. 584. P. 129.
9. Korzhik M.V., Borisevich A.E., Fedorov A.A. Luminescence of PbWO₄ single crystals doped with fluorine // *IEEE Nucl. Sci. Symp. Confer. Record*. 2008. N. 40. P. 2847.
10. Moreau J., Gladyshevskii R., Galez Ph. A new structural model for Pb-deficient PbWO₄ // *J. Alloys Comp*. 1999. V. 284. P. 104.
11. Кочкаров Ж. А., Сокурова З. А. Синтез молибдата свинца в расплавах много компонентных систем // *Изв. Даг. гос. пед. универ. Естеств. науки*. 2016. Т.10, № 2. С.5.
12. Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Луцык В.И. Диаграмма состояния молибдатных и вольфраматных систем. Новосибирск: Наука, 1978. 319 с.
13. Воскресенская Н.К. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 1, 2. 845 с.
14. Посыпайко В.М., Алексеева Е.А. Диаграммы плавкости солевых систем: М.: Metallurgia, 1979. Ч. 1–3. 416 с.
15. Посыпайко В.И., Трунин А.С. Прогнозирование химического взаимодействия в системах из многих компонентов. М.: Наука, 1984. 216 с.
16. Коршунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В. Диаграммы плавкости хлоридных систем. Л.: Химия, 1972. 400 с.
17. Кочкаров Ж.А., Сокурова З.А. Синтез молибдата свинца в четырехкомпонентных взаимных системах Li, Na, Pb//Cl, MoO₄; Li, K, Pb//Cl, MoO₄ и Na, K, Pb//Cl, MoO₄ // *Расплавы*. 2017. № 2. С. 127.
18. Кочкаров Ж. А., Сокурова З. А. Синтез вольфрамата и оксидных вольфрамовых бронз свинца в трех- и четырехкомпонентных взаимных системах Li, Na, Pb//Cl, WO₄; Li, K, Pb//Cl, WO₄ и Na, K, Pb//Cl, WO₄ // *Расплавы*. 2017. № 2. С. 134.
19. Кочкаров Ж.А., Жижув Р.А. Трехкомпонентные взаимные системы Na,K||BO₂,CO₃ и Na,K||BO₂,Cl // *Журн. неорган. химии*. 2016. Т. 61, № 7. С. 936.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВА, КОНЦЕНТРАЦИИ,
ДЛИНЫ ВОЛОКНИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И КРАТНОСТИ ЭКСТРУДИРОВАНИЯ
НА ПОРИСТОСТЬ НИТЕЙ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ**

**Мусов И.В., Хаширов А.А., Слонов А.Л., Афаунов Ш.А.,
Тлупов А.Ф., Мусов Х.В., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю.**

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

ismel@mail.ru

Изучена зависимость пористости нитей для 3D-печати от вязкости расплава, концентрации, длины волокнистых наполнителей и кратности экструдирования. Показано, что пористость нитей для 3D-печати повышается при понижении вязкости расплава, которая коррелирует с концентрацией наполнителя и длиной волокна. Установлено, что увеличение кратности экструдирования не оказывает значительного влияния на пористость исследуемых композиционных материалов.

Ключевые слова: полифениленсульфон, углеродные волокна, стеклянные волокна, пористость, 3D-печать.

**RESEARCH OF INFLUENCE OF MELT VISCOSITY, CONCENTRATION,
THE LENGTH OF THE FIBROUS FILLERS AND THE MULTIPLICITY
OF EXTRUSION ON THE POROSITY OF FILAMENTS FOR 3D-PRINTING**

**Musov I.V., Khashirov A.A., Slonov A.L., Afaunov Sh.A.,
Tlupov A.F., Musov Kh.V., Zhansitov A.A., Khashirova S.Yu.**

Kabardino-Balkarian State University

The aim of this article is studying the dependence of the melt viscosity, concentration, length of fiber fillers and extrusion rate on the porosity of 3D-printing filaments. The results show that the porosity of the filaments for 3D-printing increases with a reduction of the melt viscosity, which correlates with the concentration of the filler and fiber length. Extrusion rate does not have a significant effect on the porosity of the studied composite materials.

Keywords: polyphenylene sulfone, carbon fibers, glass fibers, porosity, threads for 3D-printing.

Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) с добавлением угле- и стекловолокон, предназначенных для переработки «традиционными» методами, были разработаны и широко используются еще с прошлого столетия. Однако мировой опыт использования угле- и стеклонаполненных ПКМ в 3D-печати не так богат, особенно в области композитов на основе высокотемпературных термопластичных матриц, таких как полиэфирсульфоны, полиэфиримид, полифениленсульфид и т.д. [1, 2], которые среди множества полимерных материалов для 3D-печати представляют наибольший интерес.

При создании ПКМ, пригодных для 3D-печати, необходимо разработать рецептуру, которая будет позволять осуществлять качественную формовку нити при экструзии и получать нить, которую можно подвергать различным манипуляциям до начала и во время 3D-печати. Создавая подобного

рода материалы, производители оборудования для 3D-печати параллельно разрабатывают или дорабатывают имеющиеся принтеры для осуществления печати. В нашем случае стояла задача проектировать разрабатываемые материалы так, чтобы была возможность их использования для 3D-печати на имеющемся серийном 3D-принтере.

Одной из самых главных проблем при получении нитей из полимерных композитов для 3D-печати, армированных дискретными волокнами, методом экструзионного смешения, является высокая степень пористости, что, естественно, сказывается на качестве напечатанных изделий. Для обеспечения такой же пористости (1–2 %), как при автоклавном прессовании изделий из ПКМ, необходимо проведение дополнительных исследований и разработок. Учитывая, что в нашем случае для получения ПКМ для 3D-печати используются дискретные волокна, а в качестве связующего термопластичный полимер, можно предположить, что факторов, влияющих на порообразование, помимо влаги и захваченного воздуха при формовании, как принято считать, будет намного больше.

Возрастание практической значимости 3D-печати обусловило увеличение объема исследований в области аддитивных технологий, применяющих полимерные материалы. Однако работы, посвященные исследованию взаимосвязи параметров наполнителя, вязкости расплава и условий переработки композита с характеристиками 3D-изделий, практически не встречаются в литературе.

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния на пористость нитей для 3D-печати вязкости расплава, концентрации, длины волокнистых наполнителей и кратности экструдирования.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования был использован композит на основе полифениленсульфона, синтезированного в Центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова по методике, приведенной в работе [3], со значением ПТР 25 г/(10 мин), с дискретными углеволокнами (УВ) или стекловолокнами (СВ) длиной 0,2 мм и 3 мм.

Для определения пористости композитов предварительно измеряли их плотность методом гидростатического взвешивания по ГОСТу 15139-69. Так как представляло интерес исследование пористости композитного филамента, предназначенного для 3D-печати, плотность измеряли на небольших отрезках стренга длиной 2–3 см, формируемого при экструзионном смешении композитного материала на двушнековом экструдере марки SJZS-10A.

Пористость образцов определялась как разница между истинной и фактической плотностью материала. За истинную плотность принималась сумма плотностей составных компонентов в композите в соответствии с их процентным содержанием в материале.

Обсуждение результатов

Для определения влияния вязкости расплава на значение пористости композиционных материалов был получен ряд образцов с различными ПТР на основе ПФСн с УВ и СВ длиной волокон 0,2 мм. Содержание УВ и СВ во всех образцах составляло 30 %. Вязкость расплава регулировали за счет введения в состав композита различных количеств высокотемпературного пластификатора.

На *рис. 1* приведены кривые изменения пористости и вязкости расплава композитов с ростом содержания стекловолокон.

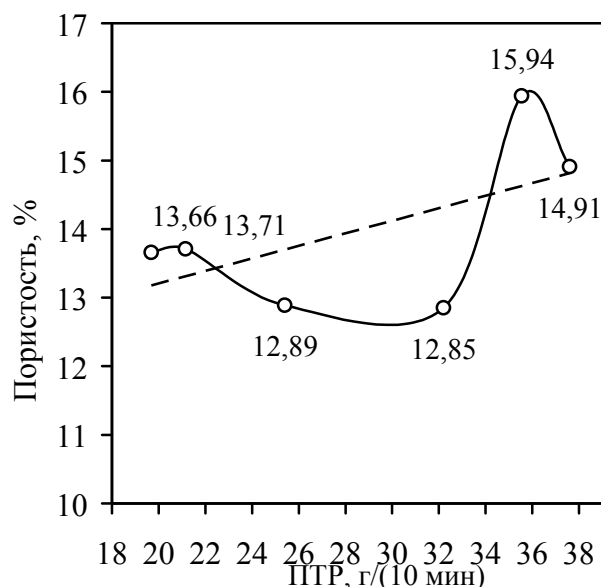


Рис. 1. Зависимость пористости композитов, наполненных СВ, от значения ПТР

Как видно из рисунка, снижение вязкости расплава композита, наполненного СВ, не оказывает ощутимого влияния на пористость композита. Незначительное снижение пористости наблюдается при повышении ПТР на 30 и 50 %. При дальнейшем повышении текучести расплава наблюдается резкое повышение пористости материала по сравнению с исходным образцом.

Аналогичная картина наблюдается у композитов, содержащих УВ (рис. 2) [4]. Для данных композитов повышение пористости композитов с повышением текучести расплава выражено еще сильнее по сравнению с композитами со стекловолокном.

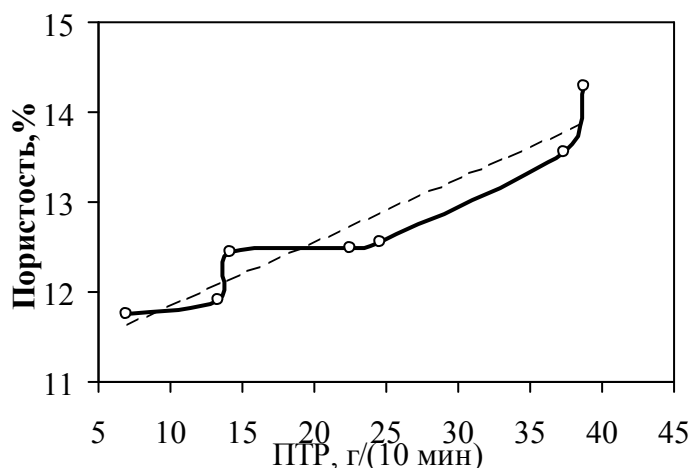


Рис. 2. Зависимость пористости композитов, наполненных углеволокном, от ПТР

Для выявления влияния длины волокон на пористость композиционных материалов были получены образцы, содержащие УВ и СВ с различной длиной волокон.

Концентрационные зависимости пористости таких композиционных наполненных материалов приведены на рис. 3, 4. Анализируя полученные значения пористости композиционных материалов, можно отметить, что до 30 % содержания волокон пористость композитов на основе ПФСн меняется несущественно. По достижении содержания УВ и СВ 40 % в композите наблюдается рост пористости.

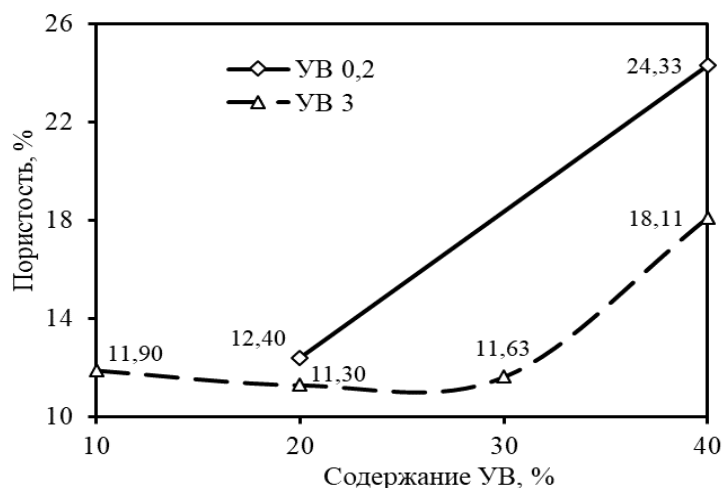


Рис. 3. Зависимость пористости композитных материалов от содержания УВ с длиной частиц 0,2 и 3 мм

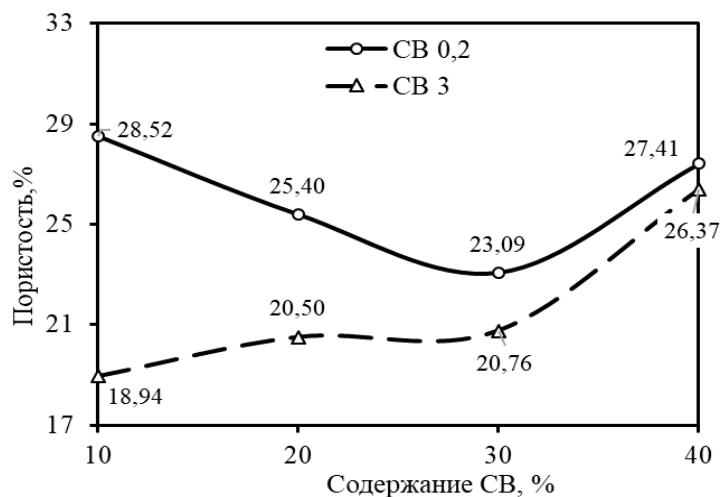


Рис. 4. Зависимость пористости композитных материалов от содержания СВ с длиной частиц 0,2 и 3 мм

Стоит отметить что композиты с содержанием волокон как с УВ, так и СВ длиной 0,2 мм демонстрируют более высокие значения пористости по сравнению с волокнами длиной 3 мм.

Для определения зависимости пористости исследуемых композиционных материалов от кратности экструдирования были получены образцы с УВ и СВ, подвергнутые 1–3 циклам экструзионной переработки. Для сравнительного анализа были использованы УВ и СВ длиной 0,2 мм.

На рис. 5 приведены кривые зависимости пористости композитного материала с УВ и СВ от кратности экструдирования.

Как видно из графика на рис. 5, увеличение кратности экструдирования композитов оказывает не сильное, но положительное влияние на снижение пористости образцов, содержащих УВ. Обратная картина наблюдается с образцами, содержащими СВ. В целом, вопреки ожиданиям, увеличение кратности экструдирования не оказало существенного влияния на пористость образцов композитных материалов.

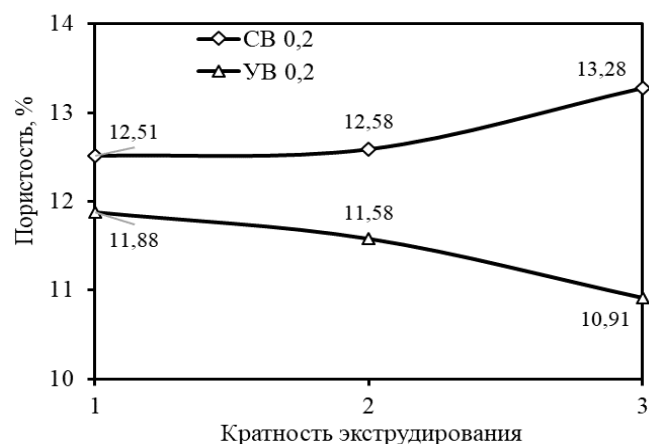


Рис. 5. Зависимость пористости композитных материалов с УВ и СВ от кратности экструдирования

Обобщая полученные результаты по влиянию различных параметров на пористость композиционных материалов на основе полифениленсульфона с УВ и СВ, можно сделать следующие выводы:

- снижение вязкости расплава композитов приводит к уменьшению пористости композитов на основе ПФСн с содержанием СВ и УВ до определенного значения ПТР, при которых более приемлемо осуществлять 3D-печать образцов из разрабатываемых композитов;
- влияние, оказываемое на процесс порообразования при формировании нити из стеклонанополненных композитов на основе ПФСн, постепенно усиливается с увеличением концентрации стекловолокон и состоит в увеличении процента пористости;
- увеличение содержания углеродоволокон в ПФСн не приводит к заметному повышению порообразования в композитной нити;
- изменение пористости композитов при варьировании длины волокон составляет не более 3–5 %, при этом меньшее влияние на пористость в случае со стекловолокнами оказывают более длинные волокна (3 мм); в случае с углеродными волокнами – более короткие;
- увеличение кратности экструдирования не оказывает значительного влияния на пористость исследуемых композиционных материалов, что также будет благоприятно сказываться на процессе получения из исследуемых композитов полимерной нити для 3D-печати, который может состоять из нескольких этапов экструдирования.

Представленные в настоящей работе закономерности о влиянии содержания, длины частиц волокнистых наполнителей и кратности экструдирования на пористость нитей для 3D-печати должны иметь общее значение для высокотемпературных наполненных термопластов и внести вклад в решение проблемы их 3D-печати.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках соглашения № 14.577.21.0278 от 26 сентября 2017 года. Идентификатор проекта: RFMEFI57717X0278.

Библиография

1. Слонов А.Л., Жанситов А.А., Муссов И.В., Ржевская Е.В., Хаширов А.А., Хаширова С.Ю. Исследование влияния наполнителей различной природы на свойства полисульфона и определение возможности применения композитов на их основе в 3D-печати // Пластические массы. 2018. № 7–8. С. 34–37.
2. Chuang K.C., Grady J.E., Draper R.D. Additive manufacturing and characterization of Ultem polymers and composites // NASA/CAMX Conference Proceedings. Dallas, TX, October 26–29. 2015.
3. Zhansitov A.A., Khashirova S.Yu., Shabaev A.S., Kurdanova Zh. I., Slonov A.L., Khashirov A.A., Mikitaev A.K. Development of technology of polysulfone production for 3D printing // High Performance Polymers. 2017. Vol. 29, No. P. 724–729.
4. Чеченов И.З., Слонов А.Л., Теунова К.Х., Ржевская Е.В., Мусов Х.В., Афаунов Ш.А., Локьяева З.А., Хаширова С.Ю. Исследование пористости волокнонаполненных композитов на основе полифениленсульфона // Фундаментальные исследования. 2018. № 6. С. 30–34.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ
ПРОДУКТОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ
м-ФЕНИЛЕНДИАМИНА И о-, п-ГИДРОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДА**

***Нахушева Ж.З., Ибрагимова А.А., Борукаев Т.А., Такова Д.Х., Гучаева М.З.**

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

**nakhusheva09@mail.ru*

Низкотемпературной конденсацией м-фенилендиамин и о-, п-гидроксibenзальдегида синтезированы новые бензилиденфенилендиамин, растворимые в органических растворителях. Строение полученных бензилиденфенилендиаминов подтвердили с помощью ИК-спектроскопии. Обнаружено, что синтезированные соединения при облучении УФ-светом проявляют люминесцентные свойства.

Ключевые слова: азометин, о-гидроксibenзальдегид, п-гидроксibenзальдегид, м-фенилендиамин, конденсация, бензилиденфенилендиамин, синтез, свойства.

**SYNTHESIS AND RESEARCH OF SOME PROPERTIES
OF PRODUCTS OF LOW-TEMPERATURE CONDENSATION
m-phenylenediamine and o-, p-hydroxybenzaldehyde**

***Nakhusheva Zh.Z., Ibragimova A.A., Borukaev T.A., Takova D.H., Guchaeva M.Z.**

Kabardino-Balkarian State University

Low-temperature condensation of m-phenylenediamine and o-, p-hydroxybenzaldehyde synthesized new benzyldene phenylenediamines soluble in organic solvents. The structure of the obtained benzyldene phenylenediamines was confirmed by IR spectroscopy. It was found that the synthesized compounds under UV light irradiation exhibit luminescent properties.

Keywords: azomethins, o-hydroxybenzaldehyde, p-hydroxybenzaldehyde, m-phenylenediamine, synthesis, properties.

Хотя с момента получения Шиффом первых азометиновых соединений прошло более 100 лет, внимание исследователей к данным веществам с каждым годом только растет. В настоящее время в связи с относительной простотой синтеза оснований Шиффа, перспективностью их практического применения, а также с разнообразием химических свойств, проявляемых этим классом соединений, активно ведутся исследования в области синтетической химии данных соединений [1].

Азометиновые соединения обладают комплексом ценных физико-химических свойств: термохромизм; оптические и люминесцентные свойства; химическая активность и т.д. [2, 3]. В связи с этим химиками-технологами проводятся исследования, связанные с поиском новых перспективных структур азометиновых соединений, которые могут обладать целым комплексом ценных свойств [4].

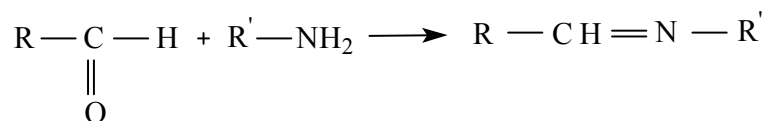
В ряду азометинов обнаружены высокоэффективные противоопухолевые препараты, малотоксичные противовоспалительные средства, антиоксиданты и др. [5]. Близость строения к некоторым природным соединениям и высокая биологическая активность делает весьма перспективным их использование в качестве средств защиты растений [6].

Азометины, полученные на основе салицилового альдегида, а также их металлокомплексные соединения обладают высокой антибактериальной, антимикробной, антитуберкулезной активностью и применяются как эффективные антиоксиданты. Авторами работы [7] в течение ряда лет проводились исследования по получению и изучению биологических и физико-химических свойств новых азометинов на основе ароматических аминов. Было установлено, что некоторые азометины, синтезированные на основе ароматических альдегидов, влияют на окислительное фосфорилирование в митохондриях, стимулируют клеточное дыхание.

Кроме вышеуказанного биомедицинского применения, азометины и полимеры на их основе составляют основную методологическую базу развития современных нанотехнологий. Интенсивная люминесценция, проявляемая новыми азометиновыми мономерами и полимерами на их основе, позволяет использовать эти вещества для создания люминесцентных органических систем различного назначения, что дает возможность их широкого применения в таких отраслях промышленности, как текстильная, лакокрасочная, в производстве электролюминесцентных устройств и т.д. [8]. Проявляемые свойства интенсивной люминесценции делают азометиновые соединения перспективными материалами для получения люминесцирующих термоиндикаторов.

Основания Шиффа относятся к азотсодержащим аналогам соединений с арилэтиленовыми группами – люминофорам с экзоциклической $-C=N$ -связью. Установлено, что наличие люминесцирующих свойств у азометиновых соединений обусловлено удлинением системы сопряжения (взаимодействие ароматических ядер альдегидной и аминной частей). Эффективные люминофоры данного ряда содержат внутримолекулярные водородные связи, которые придают молекулам более плоскую и жесткую структуру.

Наиболее эффективным методом синтеза азометиновых соединений является конденсация альдегидов или кетонов с первичными аминами [9]:



Несмотря на ценные свойства азометиновых соединений, их плохая растворимость является причиной главного из возможных недостатков азометиновых полимеров. В связи с сильными взаимодействиями «цепь–цепь», которые возникают из-за полярности $-C=N$ -связи, существенное количество азометиновых соединений являются нерастворимыми или малорастворимыми во многих органических растворителях, а отсутствие гибкости в макромолекуле еще больше затрудняет их растворение. В связи с этим поиск новых азометиновых структур является весьма актуальной задачей.

Настоящая работа посвящена синтезу азометинового соединения на основе *m*-фенилендиамина и *o*-, (*n*-)-гидроксibenзальдегида в среде этилового спирта и исследованию его свойств.

В работе 3-амино-2'-гидроксидифенилазаметин получали следующим образом. В трехгорлую колбу загружали 7,5 г *m*-фенилендиамина и добавляли 138 мл этилового спирта (96,6 %). После растворения *m*-фенилендиамина в спирте в колбу через капельную воронку добавляли 8,37 г *o*-гидроксibenзальдегида. Суммарная концентрация исходных реагентов составляла 0,2 моль/л. Сразу после добавления бензальдегида реакционная смесь в колбе окрашивалась сначала в оранжевый цвет, который постепенно переходил в ярко-желтый цвет. Через 20–30 минут перемешивания наблюдали выпадение осадка желтого цвета. Через 4 ч синтеза выпавший осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили в вакууме при температуре 30 °C до постоянной массы.

Продукт представлял собой порошок ярко-желтого цвета, плавкий и растворимый в ДМФА, уксусной, муравьиной и серной кислотах. Некоторые свойства полученного продукта приведены в таблице.

Строение полученного соединения подтверждали с помощью ИК-спектроскопии (рис. 1). Так, на ИК-спектре наблюдается присутствие следующих групп: $-OH$ -группа (полосы 3630–3460 cm^{-1}), азометиновая группа $-C=N$ (полосы 1680–1655 cm^{-1}), $C-H$ -ароматические группы (полосы 1491–1457 cm^{-1}), $-NH_2$ -группа (1620–1580 cm^{-1}).

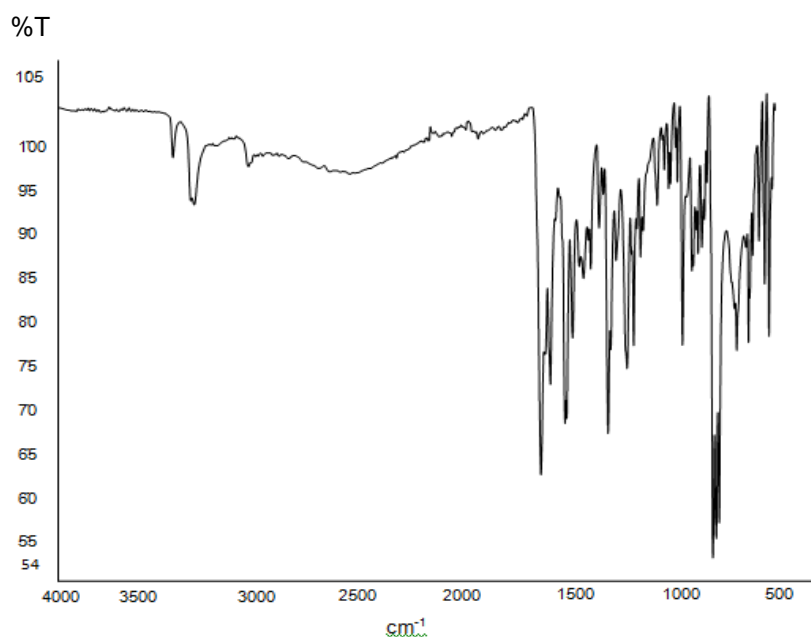


Рис. 1. ИК-спектр 3-амино-2'-гидроксидифенилазومتина

Синтез 3-амино-4'-гидроксидифенилазومتина проводили следующим образом. В трехгорлую колбу загружали 2,5 г *m*-фенилендиамин, добавляли 46 мл этилового спирта (96,6 %). После растворения *m*-фенилендиамин в спирте в колбу добавляли по порциям 2,79 г *n*-оксибензальдегида. Суммарная концентрация исходных веществ составляла 0,1 моль/л. Реакционная смесь окрашивалась в темно-оранжевый цвет. Через 40–45 минут из реакционной среды выпадал осадок ярко-оранжевого цвета. После выпадения осадка смесь еще перемешивали в течение 4 ч. Затем осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили до постоянной массы в вакууме при температуре 40 °С.

Полученный продукт представлял собой порошок темно-желтого цвета, плавкий и растворимый в ДМФА, уксусной и муравьиной кислотах, а также в растворе H_2SO_4 . Выход и некоторые свойства, полученного соединения приведены в таблице.

Структуру 3-амино-4'-гидроксидифенилазومتинтакже подтверждали с помощью ИК-спектроскопии (рис. 2), где были обнаружены следующие группы: –ОН-группа (полосы 3590–3430 cm^{-1}), азометинная группа $-C=N$ (полосы 1680–1665 cm^{-1}), C–H-ароматические группы (полосы 1491–1457 cm^{-1}), $-NH_2$ -группа (710–680 cm^{-1}).

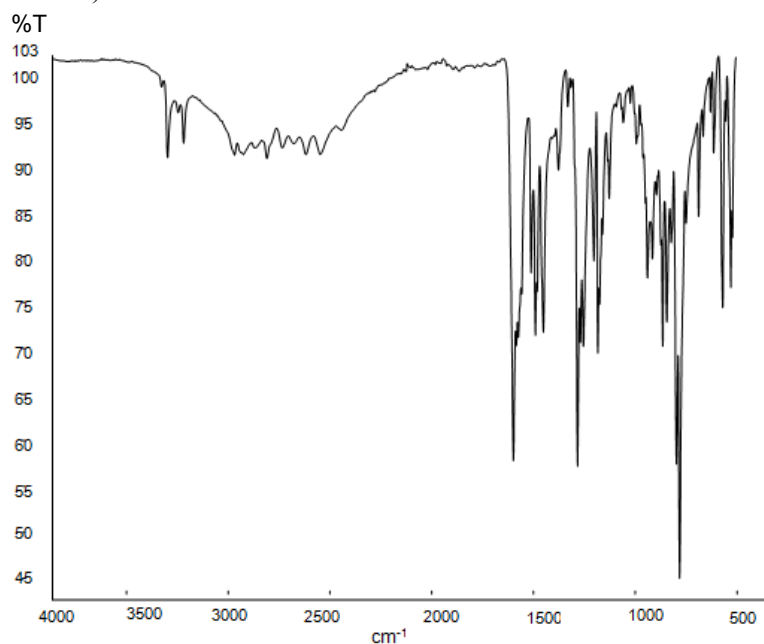


Рис. 2. ИК-спектр 3-амино, 4'-гидроксидифенилазومتина

Необходимо отметить, что выход азометиновых соединений и продолжительность реакции зависят от активности исходных реагентов, т.е. от основности аминогрупп и строении замещенного бензальдегида. В случае *o*-гидроксibenзальдегида, выход больше и продолжительность реакции меньше.

В таблице приведены некоторые свойства, синтезированных азометиновых соединений. Как видно из таблицы, 3-амино-2'-гидроксидифенилазаметин плавится при менее низких значениях температуры, чем 3-амино-4'-гидроксидифенилазаметин. Это обусловлено более жесткой структурой азометина на основе *n*-оксibenзальдегида.

Таблица

Некоторые свойства полученных азометинов

Соединение	Визуальные наблюдения (цвет свечения)	$t_{пл},$ °C	Выход, %
3-амино-2'-гидроксидифенилазаметина	Ярко-желтый цвет	95±1	80
3-амино-4'-гидроксидифенил-азометина	Темно-желтый цвет	153±1	65

Следует отметить, что органические соединения, содержащие определенные группы – люминофоры, при облучении УФ-светом проявляют люминесцентные свойства [10, 11]. Синтезированные азометиновые соединения также содержат такие группы (азометиновая группа). Исследования показали, что при облучении полученных азометинов УФ-светом ($\lambda=300-320$ нм) наблюдается их свечение, т.е. они проявляют люминесцентные свойства. Очевидно при облучении данных соединений УФ-светом происходит возбуждение π -электронов азометиновой связи и переход их в другой энергетический уровень, который сопровождается флуоресценцией.

Таким образом, с количественными выходами получены новые бензилиденфенилендиамины, которые плавятся и растворяются в апротонных растворителях и минеральных кислотах. При этом синтезированные соединения при облучении УФ-светом проявляют люминесцентные свойства.

Библиография

1. Тэннант Дж. Общая органическая химия. Азотсодержащие соединения / пер. с англ. / под ред. Н.К. Кочеткова, Л.В. Бакинского. Т. 3. М.: Химия, 1982. 347 с.
2. Бартон Д. Общая органическая химия. Азотсодержащие соединения / пер. с англ. / под ред. Н.К. Кочеткова, Л.В. Бакинского. Т. 2. М.: Химия, 1982. 736 с.
3. Борукаев Т.А., Отарова Р.М., Орлов А.В., Киселева С.Г., Карпачева Г.П., Маламатов А.Х. Новые мономерные вещества бензилиденфенилендиамины для окислительной полимеризации // Известия КБГУ. 2016. Т. 6, № 3. С. 19–22.
4. Дикусар Е.А., Поткин Е.А., Степин С.Г. Получение длинноцепных азометинов – производных бензальдегидов ванилинового ряда // Вестник Витебского государственного технологического университета. 2012. С. 116–124.
5. Крутиков В.И. Синтез противогрибковых и противовирусных соединений в ряду производных антипурина // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2014. № 26. С. 53–57.
6. Patil S., Jadhav S., Deshmukh M., Patil U. Natural acid catalyzed synthesis of schiff under solvent-free condition: as a green approach // Arch. Appl. Sci. Res. 2012. V. 4, № 2. P. 1074–1078.
7. Керемов А.Ф. Азометины на основе 2-аминотиазола, орто-диазида и ароматических карбонильных соединений // Вестник ДГУ. Серия 1. Естественные науки. 2016. Т. 31, № 1. С. 97–103.
8. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. Л.: Химия, 1976. 344 с.
9. Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М.: ГосТехХимИздат, 1950. 230 с.
10. Новаков И.А., Новопольцева О.М. Азометины: направления практического использования в химической промышленности и медицине // Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов: сб. научн. тр. Волгоград, 2003. С. 3–28.
11. Овденко В.Н., Сыромятников В.Н., Колендо А.Ю. Синтез и исследование полимеризационной способности новых метакриловых мономеров с азометиновыми молекулярными фрагментами // Полимерные материалы и технологии. 2017. Т. 3, № 1. С. 6–31.

ИССЛЕДОВАНИЕ 3D-ПЕЧАТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА С УГЛЕРОДНЫМИ И СТЕКЛЯННЫМИ ВОЛОКНАМИ

Хаширов А.А., Мусов И.В., Слонов А.Л., Ржевская Е.В., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю.

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

khashaz@yandex.ru

Методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити исследована возможность 3D-печати высоконаполненного угле- и стекловолокнами полифениленсульфона. Показано, что полимерная матрица полифениленсульфона сохраняет технологичность и высокую текучесть расплава во время печати при высоком наполнении волокнистыми наполнителями при добавлении не более 15 % высокотемпературного пластификатора, а полученные 3D-изделия имеют достаточно высокие физико-механические показатели.

Ключевые слова: полифениленсульфон, углеродные волокна, стеклянные волокна, волокнонаполненный композит, 3D-печать.

A STUDY OF 3D PRINTING COMPOSITE MATERIALS ON THE BASIS OF POLYPHENYLSULFONE WITH CARBON AND GLASS FIBERS

Khashirov A.A., Musov I.V., Slonov A.L., Rzhevskaya E.V., Zhansitov A.A., Khashirova S.Yu.

Kabardino-Balkarian State University

We studied the possibility of 3D printing the highly carbon and glass fibers filled composites with polyphenylene sulfone using fused deposition modeling technology. The results show that the polymeric matrix of polyphenylene sulfone retains manufacturability and high melt flow during printing with high filling with fibrous fillers with the addition of no more than 15 % of high-temperature plasticizer, and the resulting 3D products have rather high physical and mechanical properties.

Keywords: polyphenylene sulfone, carbon fibers, glass fibers, fiber-filled composite, 3D printing.

Введение

3D-печать – новая, стремительно развивающаяся интегрированная технология производства, имеющая отличный потенциал для сокращения как времени цикла, так и стоимости разработки продукта [1]. Развитие 3D-печати привело к разработке большого количества процессов 3D-печати, которые позволяют использовать различные материалы и методы [2, 3]. Среди этих технологий одна из наиболее часто используемых – послойное нанесение расплавленной полимерной нити, или FDM-печать [4, 5].

Возможности FDM-оборудования хорошо раскрыты, однако до сих пор на таких принтерах редко печатаются детали, которые применяются в конструкциях реальных изделий, а не их макетов, моделей или прототипов. Ключевая причина – узкий ассортимент доступных материалов и их низкие физико-механические характеристики. Многие коммерческие 3D-принтеры могут печатать только акрилонитрил бутадиен стиролом (АБС) или полилактидом (ПЛА).

Решением данного вопроса может быть использование композиционных полимерных материалов, а именно – армированных углеродными или стеклянными волокнами. Являясь сами по себе очень прочными и жесткими волокнами, и первые, и вторые при добавлении в полимер ощутимо повышают физико-механические свойства полимерной матрицы, необходимые при создании конструкционных изделий.

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) с добавлением угле- и стекловолокон, предназначенных для переработки «традиционными» методами, были разработаны и широко используются еще с прошлого столетия. Однако мировой опыт использования угле- и стеклонаполненных ПКМ в 3D-печати только формируется. При этом, учитывая, что мы рассматриваем один из способов 3D-печати

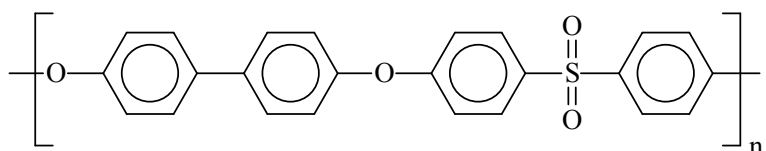
(FDM) волокнонаполненных композитов на основе высокотемпературной термопластичной матрицы – полифениленсульфона (ПФСн), круг поиска исследований в данном направлении еще больше сужается.

Создавая подобного рода материалы, производители оборудования для 3D-печати параллельно разрабатывают или дорабатывают имеющиеся принтеры для осуществления печати. Важной особенностью нашего подхода является направленная разработка композиционных полимерных материалов для 3D-печати на имеющихся высокотемпературных промышленных принтерах.

В настоящей работе с целью оценки влияния степени наполнения композита на качество 3D-изделий исследована 3D-печать новых композиционных материалов на основе полифениленсульфона с углеродными и стеклянными волокнами специально разработанных для технологии печати методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования был использован композит на основе полифениленсульфона марки Radel со значением ПТР 25 г/(10 мин) с дискретными углеволокнами (УВ) или стекловолокнами (СВ) длиной волокон 0,2 мм. В качестве пластификатора в состав композитов входил синтезированный в Центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий Кабардино-Балкарского государственного университета олигофениленсульфон (ОФСн) на основе 4,4'-диоксифенила и 4,4'-дихлордифенилсульфона формулы:



где $n = 17$.

Приведенная вязкость олигомера, определенная в 0,5%-ном растворе хлороформа, равна 0,15 дл/г.

Печать композиционных материалов на основе ПФСн с углеродными и стеклянными волокнами проводилась на промышленном 3D-принтере Stratasys Fortus 400 mc методом FDM.

В качестве тестовых изделий распечатывались образцы стандартных брусков (80×10×4 мм) и лопаток (80×11×3 мм) (рис. 1), которые в последующем можно было тестировать на соответствие требуемым физико-химическим параметрам.

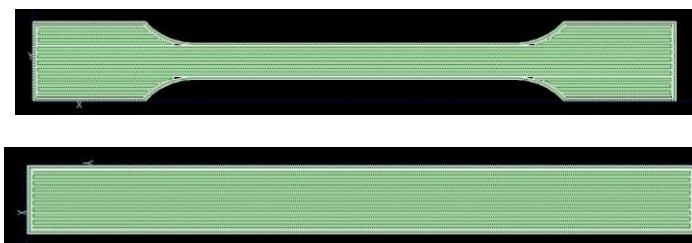


Рис. 1. Модели бруска и лопатки для 3D-печати

Для подготовки 3D-моделей образцов использовано программное обеспечение Insight. Модели брусков и лопаток печатались по следующему технологическому режиму:

- температура печати: 420 °С;
- температура рабочей камеры: 225 °С;
- высота слоя: 0,254 мм;
- зазор между контуром и растрами: 0 мм;
- зазор между растрами: –0,12 мм и –0,07 мм;
- ширина укладки: 0,5 мм.

Испытания физико-механических свойств проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000 производства Тайвань при температуре 23 °С и скорости деформации $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Ударные испытания выполнены по методу Изода согласно ГОСТу 19109-84 на образцах с размерами 80×10×4 мм³ (образцы имели острый V-образный надрез с углом 45° и длиной 0,12–0,20 от ширины образца) на приборе Gotech Testing Machine (модель GT-7045-MD) производства Тайвань.

Обсуждение результатов

Для существенного повышения свойств полимерного материала необходимо получение высоконаполненных композитов (до 30–40 %). В свою очередь, такой процент наполнения вызывает значительное повышение вязкости расплава, что затрудняет его переработку.

Для композитов, предназначенных для литья под давлением, эту проблему можно решить повышением температуры, скорости впрыска и давления, однако в аддитивной технологии послойного нанесения расплавленной полимерной нити возможно только незначительное повышение температуры, так как ввиду небольшого давления на расплав, обусловленного спецификой метода, полимер перерабатывается при температурах, близких к температуре разложения.

Дальнейшее повышение температуры может вызвать интенсивный процесс деструкции. Повышение давления также невозможно. Исходя из этого, уже сам композиционный материал должен обладать хорошими реологическими свойствами, которые обеспечат высокую текучесть расплава при температурах печати, от чего, в свою очередь, будут зависеть степень сплавления слоев и, следовательно, все механические свойства напечатанного изделия.

С целью выявления влияния степени наполнения композита на качество 3D-изделий исследована печать различных составов композитов на основе ПФСн с углеродными и стеклянными волокнами. На первой стадии исследований для апробации в 3D-печати были выбраны композиты, содержащие 25 % углеродных волокон (УВ) или стекловолокон (СВ) длиной 0,2 мм и 20 % пластификатора.

Концентрация волокон в 25 % была определена как минимально допустимая для реализации армирующего потенциала волокнистых наполнителей в напечатанных изделиях. На *рис. 2, 3* приведены фотографии напечатанных образцов из полимерной нити, полученной из приведенных выше составов.



Рис. 1. Образцы напечатанного композита на основе ПФСн, содержащего 25 % УВ (0,2 мм) и 20 % пластификатора



Рис. 2. Образцы напечатанного композита на основе ПФСн, содержащего 25 % стекловолокон (СВ 0,2 мм) и 20 % ПФСн

При загрузке нитей из представленных составов в печатающую головку принтера проблем не замечено. Подача происходила аналогично нити из чистого ПФСн. Несмотря на более высокую жесткость и хрупкость нити в связи с наполнением волокнами, подача материала от катушки до экструдера проходила в автоматическом режиме без разрушения нити.

Как видно на фотографиях, напечатанные образцы имеют достаточно высокую степень сплавления слоев и пригодны для испытаний. Необходимо отметить, что при 3D-печати наблюдалась повышенная текучесть материала из сопла экструдера, что позволило предположить о возможности снижения содержания пластификатора. Поэтому представляло интерес получить и опробовать в печати нить из композита на основе ПФСн с добавлением 25 % УВ (0,2 мм), но содержащей в 2 раза

меньше пластификатора по сравнению с композитом, описанным ранее. Проведенные исследования печати образцов брусков и лопаток (рис. 3) показали, что при снижении содержания пластификатора также удастся получить 3D-изделия надлежащего качества с соответствующей массой и формой для проведения испытаний по основным характеристикам. При этом 3D-печать осуществлялась в штатном режиме, без сбоев и остановок процесса, связанных с используемым материалом.



Рис. 3. Образцы напечатанного композита на основе ПФСн, содержащего 25 % УВ (0,2 мм) и 10 % ОФСн

Для уточнения оптимальных концентраций содержания наполнителя и пластификатора было решено изготовить композитные нити с большим содержанием волокон при снижении содержания высокотемпературного пластификатора по сравнению с первым вариантом. Так, для апробации были получены нити следующих составов: ПФСн с добавлением 30 % УВ (0,2 мм) и 13 % пластификатора, а также ПФСн с добавлением 35 % СВ (0,2 мм) и 15 % пластификатора. Несмотря на некоторые опасения, печать образцов из данных составов также оказалось возможной. Как видно на фотоснимках (рис. 4 и 5), получены образцы соответствующего качества, полностью пригодные для испытаний. Полученные нити, несмотря на то, что они достаточно хрупкие в соответствии с их наполнением, выдержали подготовительные манипуляции при подготовке к печати, например, намотку на катушку.



Рис. 4. Образцы напечатанного композита на основе ПФСн, содержащего 30 % УВ (0,2 мм) и 13 % ОФСн



Рис. 5. Образцы напечатанного композита на основе ПФСн, содержащего 35 % СВ (0,2 мм) и 15 % ОФСн

Результаты испытания напечатанных композитов с содержанием 30 % УВ и 35 % СВ представлены в таблице.

Как видно из таблицы, несмотря на такое относительно высокое наполнение волокнами, полимерная матрица ПФСн сохраняет технологичность и высокую текучесть расплава во время печати при добавлении не более 15 % высокотемпературного пластификатора, а полученные 3D-изделия имеют достаточно высокие физико-механические показатели.

Таблица

Физико-механические свойства образцов ПФСн с УВ и СВ, полученных методом 3D-печати

Состав	ПТР, г/(10 мин)	А _р , кДж/м ² (11 Дж)		Е _{изг.} , ГПа	σ _{изг.} , МПа	Е _{раст.} , ГПа	σ _{разр.} , МПа	ε _{разр.} , %
		б/н	с/н					
ПФСн+30 % УВ +13 % ОФСн	24,1	30	–	10,8	356		71,0	3
ПФСн+35 % СВ +15 % ОФСн	15,4	32	–	7,1	115,1	–	73,8	3

Таким образом, показана возможность 3D-печати высоконаполненного волокнистыми наполнителями полифениленсульфона с получением качественных 3D-изделий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках соглашения № 14.577.21.0278 от 26 сентября 2017 года. Идентификатор проекта: RFMEFI57717X0278.

Библиография

1. S.Ahn, M. Montero, D. Odell, S. Roundy, P.K. Wright. Anisotropic material properties of fused deposition modeling ABS // Rapid Prototyp. 2003. N 8. P. 248–257.
2. Q. Sun, G.M. Rizvi, C.T. Bellehumeur, P. Gu. Effect of processing conditions on the bonding quality of FDM polymer filaments. Rapid Prototyp. 2008. N 14. P. 72–80.
3. S. Upcraft, R. Fletcher. The rapid prototyping technologies // Rapid Prototyp. 2003. No.23. P. 318–330.
4. J. Martínez, J.L. Diéguez, E. Ares, A. Pereira, P. Hernández, J.A. Pérez. Comparative between FEM models for FDM parts and their approach to a real mechanical behavior // Procedia Eng. 2013. N 63. P. 878–884.
5. O.S. Es-Said, J. Foyos, R. Noorani, M. Mendelson, R. Marloth, B.A. Pregger. Effect of layer orientation on mechanical properties of rapid prototyped samples // Mater. Manuf. Process. 2000. N 15. P. 107–122.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА СТРУКТУРУ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНТМОРИЛЛОНИТА

¹Цурова А.Т., ²Беломоина Н.М., ²Булычева Е.Г., ¹Башоров М.Т.

¹*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

²*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН*

Методами ИК-спектроскопии, электронной микроскопии, дифференциального термического анализа исследовано влияние полифенилхиноксалина (ПФХ), алкилдиметилбензиламмоний хлорида (катапав, КАТ) и их смесей на структуру и термические свойства монтмориллонита, выделенного из бентонитовой глины месторождения «Герпегеж» Кабардино-Балкарской Республики. Разработаны термостабильные органоглины, которые можно использовать как функциональные наполнители для полимеров, содержащих полярные и/или ароматические группы (фрагменты), с температурой переработки до 300 °С.

Ключевые слова: полиамид-6, монтмориллонит, полифенилхиноксалин, катапав.

INFLUENCE OF MODIFIERS OF DIFFERENT NATURE ON STRUCTURE AND THERMAL PROPERTIES OF MONTMORILLONITE

¹Tsurova A.T., ²Belomoina N.M., ²Bulycheva E.G., ¹Bashorov M.T.

¹*Kabardino-Balkarian State University*

²*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds*

Methods of IR-spectroscopy, electron microscopy, differential thermal analysis the influence of polyphenylisnosalina (PFA), alkildimethylbenzialammonic chloride (katopav, cat) and their mixtures on the structure and thermal properties were investigated. Montmorillonite, selected from the bentonito-howl clay deposit "Gerpegez" of the Kabardino-Balkaria republic. The thermostabile organoclays can be used as functional fillers for polymers containing polar and/or ARO-Matic groups (fragments), with a processing temperature of up to 300 °C.

Keywords: polyamide-6, montmorillonite, polyphenylquinoxaline, catapav.

Введение

Природные глинистые минералы являются сложными и непостоянными по составу многокомпонентными системами. Их физико-химические свойства существенно зависят от содержания в породе основной фазы, типа катионообменной формы и характера примесей. Эти обстоятельства ограничивают более широкое использование глинистых минералов и цеолитов в ряде областей, особенно в тех, где необходимо постоянство и стабильность структурных и физико-химических характеристик [1–2]. Модификация глины поверхностно-активными веществами (ПАВ) сопровождается образованием органических слоев как на поверхности глины, так и в ее межслоевых промежутках [3]. Модифицированная глина хорошо диспергируется в полимерной матрице и взаимодействует с цепочкой полимера.

Основным видом органоимодификаторов, используемых для глинистых материалов, являются четвертичные соли аммония (ЧСА) и их производные. Чаще всего в качестве модификаторов поверхностных свойств глины используют ПАВ, в которых число углеродных атомов колеблется от 6 до 20 [4].

Являясь катионно-активными ПАВ, молекулы ЧСА включают в себя углеводородные (алкильные) цепи различной длины, а также функциональные группы, такие как гидроксипропиловый, полиоксиэтиленовый, бензиловый, винильный радикал и др.

Четвертичные алкиламмониевые катионы могут вытеснять ионы Na^+ с обменных позиций в глинистом минерале, причем увеличение числа углеродных атомов в неполярных алифатических группах способствует более эффективному вытеснению межслоевых катионов [5].

В данной работе в качестве модификатора слоистого алюмосиликата – монтмориллонита (ММТ) – использован алкилдиметилбензиламмоний хлорид (катапав, КАТ) и полифенилхиноксалин (ПФХ), синтезированный в ИНЭОС РАН Беломоиной Н.М., Булычевой Е.Г. Известно, что полифенилхиноксалины (ПФХ) – один из перспективных классов полигетероариленов, сочетающих высокую термическую и химическую стабильность, а также хорошую растворимость [6–7]. Наличие в полифенилхиноксалине активных функциональных групп позволяет рассматривать их в качестве органо-модификаторов слоистых силикатов для получения термостойкой органоглины.

Задача настоящего исследования – получение и изучение термических свойств органоглины на основе монтмориллонита и органо-модификаторов – алкилдиметилбензиламмоний хлорида, полифенилхиноксалина и их смесей.

Экспериментальная часть

Структуру органоглины исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения с автоэмиссионным катодом JSM-7500 F фирмы JEOL (Япония). Изображения получали в режиме низкоэнергетических вторичных электронов при энергии первичного пучка 1 и 5 кэВ.

ИК-спектральные исследования проводили на ИК-спектрометре “SPECTRUM TWO” фирмы Perkin Elmer с использованием порошкообразных или гранулированных образцов в диапазоне от 4000 до 450 см^{-1} .

Термостойкость образцов изучали методом термогравиметрического анализа на дериватографе «Perkin Elmer TGA 4000» в атмосфере воздуха при скорости нагрева 5 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ от 30 до 700 $^{\circ}\text{C}$.

Монтмориллонит (ММТ) выделяли из природного бентонита по методике, описанной в работе [8]. Для получения органоглины готовили суспензию 5 г глины в 20 мл хлороформа, добавляли органо-модификатор или смесь органо-модификаторов в соотношении 1:1 в количестве 30 % от массы сухой глины и перемешивали при комнатной температуре до полного испарения хлороформа. Сушили при комнатной температуре.

Обсуждение результатов

Особенности взаимодействия органо-модификаторов с базальными поверхностями монтмориллонита (ММТ) изучали методом ИК-спектроскопии. На *рис. 1* представлены ИК-спектры исходного ММТ и его модифицированных форм.

ИК-спектры ММТ, модифицированного полифенилхиноксалином (ПФХ) и катапавом (КАТ), приведенные на *рис. 1*, показывают, что во всех случаях спектральная картина ММТ меняется при обработке органо-модификаторами. При этом наилучшее взаимодействие с минералом достигается в случае использования смеси органо-модификаторов ПФХ с КАТ.

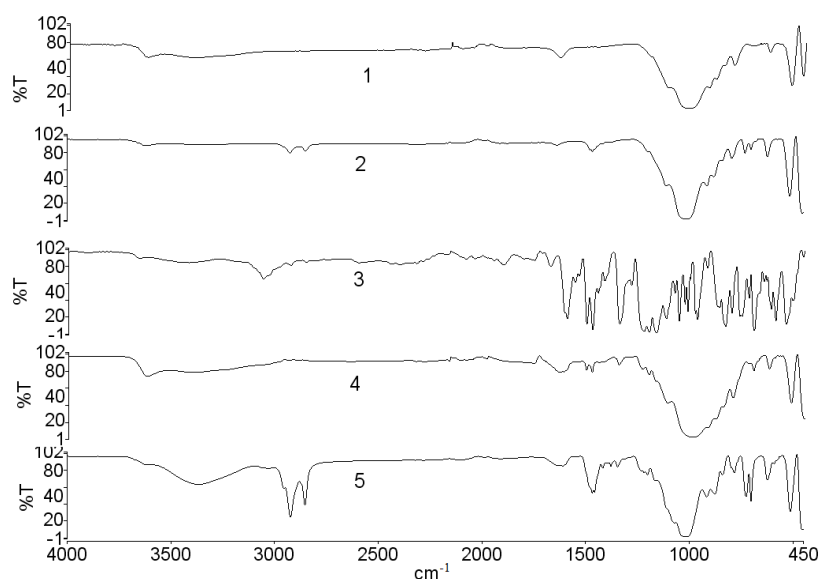


Рис. 1. ИК-спектры модифицированного монтмориллонита
1) ММТ+ ПФХ; 2) ММТ+ КАТ; 3) ММТ; 4) ПФХ; 5) ММТ+КАТ+ПФХ

Образование органоглины характеризуется увеличением ширины характеристических полос поглощения минерала в области $1000\text{--}1680\text{ см}^{-1}$, что связано, по-видимому, с образованием относительно прочных координационных связей органоимодификаторов с активными функциональными центрами базальных поверхностей монтмориллонита Si-O^- и Si-OH . Появление выраженной полосы в ММТ, модифицированном смесью органоимодификаторов в области $2800\text{--}2900\text{ см}^{-1}$, свидетельствует о дополнительной стабилизации системы водородными и ионными связями.

Видимо, при использовании совместно с ПФХ катионноактивного катапава (КАТ) на первой стадии происходит реакция между четвертичными аммониевыми катионами КАТ и межслоевыми ионами натрия, и расстояние между силикатными пластинами ММТ увеличивается, способствуя более легкому проникновению в монтмориллонит ПФХ. Эти предположения подтверждаются при изучении структуры полученных органоглин методом растровой электронной микроскопии (*рис. 2*).

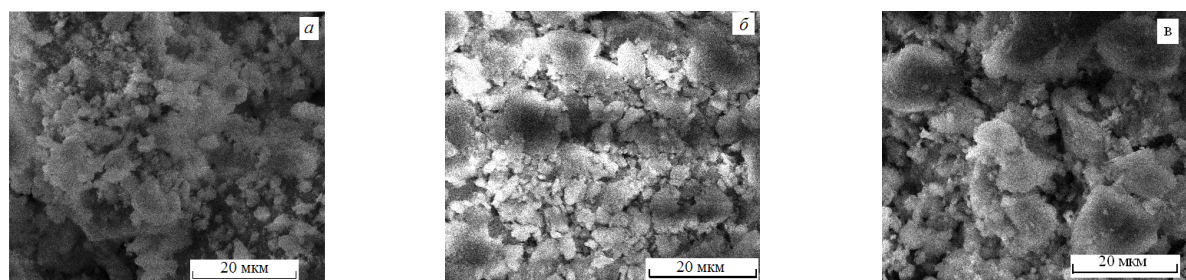


Рис. 2. Микрофотография РЭМ монтмориллонита (а),
модифицированного КАТ (б) и смесью ПФХ с КАТ (в)

Как видно из рисунка 2, модификация ММТ смесью ПФХ с КАТ эффективно действует на структуру ММТ, по сравнению с индивидуальными органоимодификаторами.

При термогравиметрическом изучении ММТ, модифицированного КАТ, ПФХ, а также их смесью показано, что замещение молекул воды, координированных вокруг обменных катионов минерала при использовании ПФХ, не так значительно по сравнению со смесью модификаторов (*рис. 3*). Это позволяет подтвердить данные ИК-спектроскопии и о более выраженном взаимодействии смеси органоимодификаторов ПФХ+КАТ с базальными поверхностями ММТ.

Из данных по потере массы (*рис. 3*) видно, что при наличии в ММТ различных по природе органоимодификаторов количество адсорбируемой воды, которая уходит при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, уменьшается в следующей последовательности:



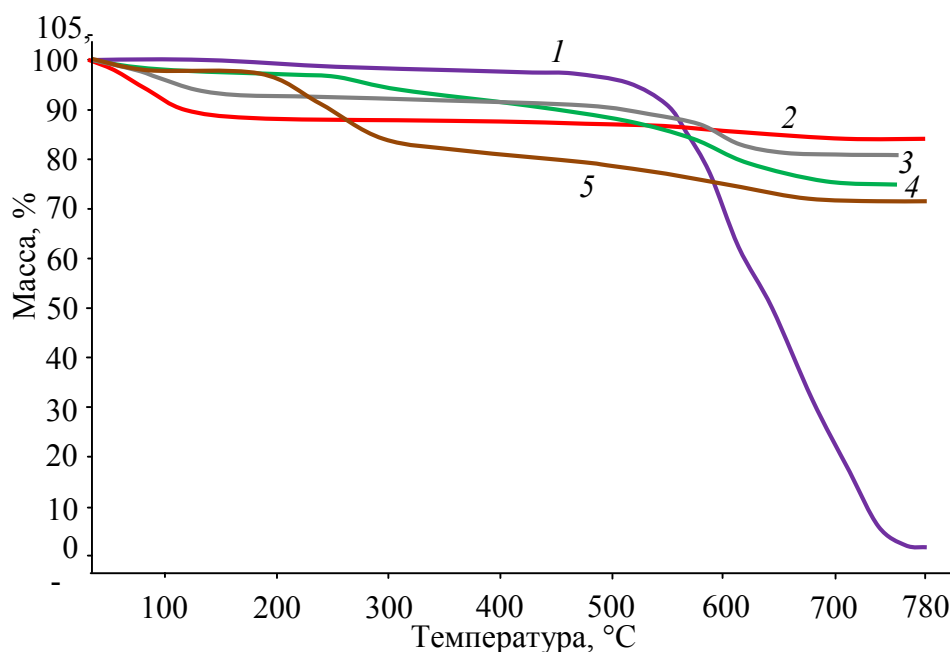


Рис. 3. Термогравиметрические кривые: ПФХ (1); ММТ чист. (2); ММТ+ПФХ (3); ММТ+КАТ+ПФХ (4); ММТ+КАТ (5)

Таким образом, в результате проведенных исследований получен органоимодицированный монтмориллонит нового типа с повышенной термостабильностью, который может быть использован в качестве функционального наполнителя для полимеров, содержащих полярные и/или ароматические группы и обладающих температурой переработки до 300 °С.

Библиография

1. Голубева О.Ю., Гусаров В.В. Слоистые силикаты со структурой монтмориллонита. Получение и перспективы применения для полимерных нанокомпозитов // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33, № 3. С. 334–340.
2. Микитаев М.А., Леднев О.Б., Каладжян А.А., Бештоев Б.З., Микитаев А.К. Полимерные нанокомпозиты на основе органоимодицированных слоистых силикатов – новый тип конструкционных материалов: тезисы докладов II Международной конференции. М., 2005. С. 54–59.
3. Наседкин В.В., Демиденко К.В., Боева Н.М., Белоусов П.Е., Васильев А.Л. Органоглины. Производство и основные направления использования // Актуальные инновационные исследования: наука и практика. Тамбов: Изд-во Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, 2011. № 3. С. 22–28.
4. Molinard A.C., Vansant E.E. Novel environmental sorbents and methods for their characterization // Adsorption. 1995. V. 1, № 1. P. 59–69.
5. Голубева О.Ю., Юдин В.Е., Диденко А.Л., Светличный В.М., Гусаров В.В. Нанокомпозиты на основе полиимидных термопластов и магниево-силикатных наночастиц со структурой монтмориллонита // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80, № 1. С. 106–110.
6. Кронгауз Е.С. Современное состояние и перспективы развития полифенилхиноксалинов // Высокомолекулярные соединения А. 1984. Т. 26, № 2. С. 227–241.
7. Васильев В.Г., Бузин М.И., Никифорова Г.Г., Беломоина Н.М., Булычева Е.Г., Папков В.С. Новый тип иономеров на основе сульфированных полифенилхиноксалинов: доклады академии наук. 2014. Т. 458, № 4. С. 426–429.
8. Хаширова С.Ю., Мусаев Ю.И., Микитаев А.К., Малкандуев Ю.А., Лигидов М.Х. Синтез и исследование свойств новых композиционных материалов на основе монтмориллонита и гуанидин-содержащих соединений // Высокомолекулярные соединения А. 2009. Т. 51, № 9. С. 1–6.

Авторский указатель Т. VIII, 2018 г.

А

- Абаев А.А., см. Бжихатлов К.Ч.
- Адамокова М.Н., см. Кушхов Х.Б.
- Алиев Ф.Ю., Шарифова М.Т., Касумов И.К., № 4, с. 13-18
Алескеров И.А., Гаджиева Э.М., Гаджиева Р.Ф.,
Малкандуев Ю.А., Кушхов Х.Б.
Исследование физических свойств и химического
состава бедного алунита – отхода добычи алунита
- Алескеров И.А., см. Алиев Ф.Ю.
- Алоев В.З., см. Жирикова З.М.
- Алчагиров Б.Б., Таова Т.М., Хоконов Х.Б. № 2, с. 5-15
Температурная зависимость смачиваемости реакторных
сталей жидкими свинцом, висмутом и эвтектикой PbBi
с добавлением лития в интервале от 500 до 1800 К
- Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В. № 3, с. 25-31
Пространство формирования контактов углеродные
нанотрубки (нановолокна)–полимерная матрица
в нанокompозитах
- Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В., Малкандуев Ю.А. № 2, с. 58-64
Влияние доли поверхностей раздела на структуру
нанонаполнителя и свойства нанокompозитов
полимер/углеродные нанотрубки
- Афаунов Ш.А., см. Ржевская Е.В.
- Афаунов Ш.А., см. Мусов И.В.
- Ашинова О.Б., см. Кушхов Х.Б.

Б

- Бажева Р.Ч., см. Бегиева М.Б.
- Бажева Р.Ч., см. Бородулин А.С.
- Бажева Р.Ч., см. Инаркиева З.И.
- Байказиев А.Э., см. Мамхегов Р.М.
- Байсангурова А.А., см. Кочкаров Ж.А.
- Байсангурова А.А., см. Кочкаров Ж.А.
- Балахов Э.С., см. Ржевская Е.В.
- Барокова Е.Б., см. Ржевская Е.В.
- Башоров М.Т., см. Беев А.А.
- Башоров М.Т., см. Мамхегов Р.М.
- Башоров М.Т., см. Цурова А.Т.
- Бегиева М.Б., Кокоева А.А., Геккиева З., Малкандуев Ю.А. № 3, с. 32-39
Синтез N,N-диаллиламиноэтановой кислоты и определение
электропроводных свойств материалов на ее основе
- Бегиева М.Б., Нырова Ф.М., Бегиева М.Х., № 3, с. 40-44
Бажева Р.Ч., Хараев А.М.
Синтез N,N-диаллил-*n*-аминобензойной кислоты
- Бегиева М.Х., см. Бегиева М.Б.
- Беев А.А., Шокумова М.У., Беева Д.А., № 3, с. 45-48
Башоров М.Т., Маламатов А.Х.
Сополиэфирэфиркетоны на основе ароматических диолов
- Беева Д.А., см. Беев А.А.

Бекулова И.З., Кацibaева А.Х., Хоконов М.Х. Кинетическое уравнение каскадного типа для описания спектров излучения электронов при высоких энергиях Беломоина Н.М., см. Цурова А.Т. Бештоев Б.З., см. Бородулин А.С.	№ 3,	с. 21-24
Бжихатлов К.Ч., Люев В.К., Шхануков М.Х., Нарожнов В.В., Кузамишев А.Г., Абаев А.А. Моделирование спектров электронной оже-спектроскопии Бжихатлов К.Ч., см. Люев В.К. Бородулин А.С., Бештоев Б.З., Калинин А.Н., Хараев А.М., Шаов А.Х., Бажева Р.Ч. Синтез полиэфирэфиркетон-ов и исследование их свойств	№ 3,	с. 9-12
Борукаев Т.А., см. Борукаев Э.Т. Борукаев Т.А., см. Ибрагимова А.А. Борукаев Т.А., см. Нахушева Ж.З. Борукаев Э.Т., Шаов А.Х., Борукаев Т.А., Кушхов Э.М. Полимерные композитные материалы на основе вторичного ПММА для ортопедической стоматологии Булычева Е.Г., см. Цурова А.Т.	№ 1, № 4,	с. 43-46 с. 19-23

В

Ваганян Л.Г., см. Хоконов М.Х. Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Загаштокова Л.А., Кишева Ф.А. Синтез вольфрамов РЗМ из галогенидно-оксидных расплавов	№ 1,	с. 34-38
---	------	----------

Г

Гавашели Г.Ш., см. Жирикова З.М. Гавашели Г.Ш., см. Казанчева Л.А. Гавашели Ю.О., см. Савинцев А.П. Гаджиева Э.М., см. Алиев Ф.Ю. Гаджиева Р.Ф., см. Алиев Ф.Ю. Геккиева З., см. Бегиева М.Б. Гуминюк О.И., см. Кяров А.А. Гуминюк О.И., см. Шаов А.Х. Гуфан А.Ю., Гуфан М.А., Гуфан К.Ю. Вклад поверхностной энергии в процесс плавления сфер субмикронного размера Гуфан К.Ю., см. Гуфан А.Ю. Гуфан М.А., см. Гуфан А.Ю. Гучаева М.З., см. Ибрагимова А.А. Гучаева М.З., см. Нахушева Ж.З.	№ 2,	с. 25-29
--	------	----------

Д

Денисенко В.А., Соцков В.А., Здравомыслова Л.Х. Моделирование механизма конденсации частиц на поверхности твердого тела Джандигова З.В., см. Мамхегов Р.М. Дохов М.П. Смачивание молибдена и вольфрама жидким индием, телуром и расчет их межфазных энергий Дышеков А.А., см. Куготова А.М.	№ 3, № 3,	с. 13-16 с. 17-20
--	----------------------	------------------------------

Дышеков А.А., Хапачев Ю.П., Савинцев А.П. Двухмасштабное представление рентгеновского волнового поля в кристалле в условиях динамической дифракции	№ 1,	с. 5-13
Дышеков А.А., Хапачев Ю.П., Савинцев А.П. Отражение рентгеновской волны от кристалла в рамках двухмасштабного представления волнового поля	№ 2,	с. 16-19
Дышеков А.А., см. Савинцев А.П. Дышекова А.Х., Кармоков А.М. Перераспределение примесей в жидких металлах под действием скрещенных магнитного и электрического полей	№ 2,	с. 35-39

Ж

Жаникаева З.А., см. Кахтан А.М. Жанситов А.А., см. Хаширов А.А. Жанситов А.А., см. Мусов И.В. Жирикова З.М., Алоев В.З., Гавашели Г.Ш. Экологические проблемы применения полимерных материалов	№ 2,	с. 65-69
--	------	----------

З

Загаштокова Л.А., см. Виндижева М.К. Здравомыслова Л.Х., см. Денисенко В.А.		
--	--	--

И

Ибрагимова А.А., Нахушева Ж.З., Борукаев Т.А., Такова Д.Х., Гучаева М.З. Сополимеризация <i>о</i> -толуидина и <i>о</i> -гидрокси- <i>м</i> -фенилендиамин	№ 4,	с. 24-28
Ибрагимова А.А., см. Нахушева Ж.З. Иванникова А.В. Влияние концентрации функционального концентрата ульт- радисперсного наполнителя на механические, эксплуатационные характеристики термоусадочных пленок в промышленных условиях	№ 4,	с. 29-33
Инаркиева З.И., Султыгова З.Х., Саламов А.Х., Парчиева М.М., Ялхороева М.А., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. Конденсационные мономеры на основе хлорал	№ 1,	с. 39-42
Иттиев А.Б., см. Казанчева Л.А.		

К

Казанчева Л.А., Кумышева Ю.А., Мирзоева А.А., Иттиев А.Б., Гавашели Г.Ш. Общая характеристика микроэлементного состава вод малых водоемов Кабардино-Балкарской Республики	№ 1,	с. 29-33
Калинников А.Н., см. Бородулин А.С. Калмыков Ш.А., Каров Б.Г., Лосанов Х.Х. Компьютерное измерение вольтамперной характеристики элементов электронных схем	№ 2,	с. 40-44
Камбачокова Л.В., см. Кяров А.А. Камбачокова Л.В., см. Шаов А.Х. Карацуклова Р.Х., см. Кушхов Х.Б. Кармоков А.М., см. Дышекова А.Х. Кармоков А.М., см. Кармокова Р.Ю. Кармокова Р.Ю., Кармоков А.М., Рехвиашвили С.Ш., Молоканов О.А. Сепарация жидкости в скрещенных электрическом и магнитном полях	№ 2,	с. 30-34

Каров Б.Г., см. Калмыков Ш.А.		
Касумов И.К., см. Алиев Ф.Ю.		
Кахтан А.М., Кушхов Х.Б., Лигидова М.Н., Тленкопачев М.Р., Жаникаева З.А. Высокотемпературный электросинтез силицидов диспрозия в хлоридных расплавах	№ 1,	с. 67-73
Кахтан А.М., Кушхов Х.Б., Лигидова М.Н., Тленкопачев М.Р., Шогенова Д.Л., Мукожева Р.А. Электрораспределение ионов диспроизирования в эвтектическом сплаве NaCl–KCl–CsCl при 823 К	№ 1,	с. 57-66
Кацibaева А.Х., см. Бекулова И.З.		
Кацibaева А.Х., см. Хоконов М.Х.		
Кишева Ф.А., см. Виндижева М.К.		
Козлов Г.В., см. Атлуханова Л.Б.		
Козлов Г.В., см. Атлуханова Л.Б.		
Кокоева А.А., см. Бегиева М.Б.		
Кочкаров Ж.А., Хубаева М.В., Байсангурова А.А. Трехкомпонентная взаимная система Na,Pb // Cl, MoO ₄	№ 4,	с. 34-39
Кочкаров Ж.А., Хубаева М.В., Байсангурова А.А. Трехкомпонентная система KCl– PbCl ₂ –PbWO ₄	№ 4,	с. 40-47
Куготова А.М., Кунижев Б.И., Савинцев А.П., Кяров А.Х., Дышеков А.А., Цечоева А.Х., Таова Э.Ю. Исследования параметров ударного сжатия полимерных материалов	№ 2,	с. 20-24
Кузмишев А.Г., см. Бжихатлов К.Ч.		
Кунижев Б.И., см. Куготова А.М.		
Курданова Ж.И., см. Мамхегов Р.М.		
Кумышева Ю.А., см. Казанчева Л.А.		
Кушхов Х.Б., см. Алиев Ф.Ю.		
Кушхов Х.Б., см. Кахтан А.М.		
Кушхов Х.Б., см. Кахтан А.М.		
Кушхов Х.Б., Адамокова М.Н., Ашинова О.Б., Карацукова Р.Х., Кяров А.А. Электрохимический синтез боридов хрома в галогенидно-оксидных расплавах	№ 3,	с. 49-58
Кушхов Э.М., см. Борукаев Э.Т.		
Кяров А.А., Хочуев И. Ю., Хасанов В.В., Мирзоев Р.С., Камбачокова Л.В., Гуминюк О.И. Гетерогенное равновесие и свойства насыщенных растворов в системе Na ₂ MoO ₄ –Na ₂ CO ₃ –H ₂ O при 27 °С	№ 1,	с. 47-51
Кяров А.А., см. Кушхов Х.Б.		
Кяров А.Х., см. Куготова А.М.		

Л

Лигидова М.Н., см. Кахтан А.М.		
Лигидова М.Н., см. Кахтан А.М.		
Лосанов Х.Х., см. Калмыков Ш.А.		
Люев В.К., Бжихатлов К.Ч. Расчет температуры Дебая по данным дифракции медленных электронов	№ 3,	с. 5-11
Люев В.К., см. Бжихатлов К.Ч.		

М

Маламатов А.Х., см. Беев А.А.		
Малкандуев Ю.А., см. Алиев Ф.Ю.		
Малкандуев Ю.А., см. Атлуханова Л.Б.		
Малкандуев Ю.А., см. Бегиева М.Б.		

Мамхегова М.Р. , см. Мамхегов Р.М.		
Мамхегов Р.М., Мурзаканова М.М., Джандигова З.В., Мурзамуратова Л.С., Башоров М.Т., Мусаев Ю.И.	№ 3,	с. 63-67
Разработка методики очистки полифениленсульфида		
Мамхегов Р.М., Мурзаканова М.М., Курданова Ж.И., Шахмурзова К.Т., Байказиев А.Э., Хаширова С.Ю.	№ 3,	с. 59-62
Исследование влияния катализаторов, температуры и давления на синтез полифениленсульфида		
Мамхегов Р.М., Слонов А.Л., Мамхегова М.Р., Хаширова С.Ю.	№ 2,	с. 45-48
Полиэтилентерефталатные композиты с улучшенными газобарьерными свойствами		
Матусьян Д.А. , см. Хоконов М.Х.		
Мирзоева А.А. , см. Казанчева Л.А.		
Мирзоев Р.С. , см. Кяров А.А.		
Мирзоев Р.С. , см. Ржевская Е.В.		
Молоканов Г.О. , см. Ржевская Е.В.		
Молоканов О.А. , см. Кармокова Р.Ю.		
Мукожева Р.А. , см. Виндижева М.К.		
Мукожева Р.А. , см. Кахтан А.М.		
Мурзаканова М.М. , см. Мамхегов Р.М.		
Мурзаканова М.М. , см. Мамхегов Р.М.		
Мурзамуратова Л.С. , см. Мамхегов Р.М.		
Мусаев Ю.И. , см. Мамхегов Р.М.		
Мусов И.В., Хаширов А.А., Слонов А.Л., Афаунов Ш.А., Тлупов А.Ф., Мусов Х.В., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю.	№ 4,	с. 48-52
Исследование влияния вязкости расплава, концентрации, длины волокнистых наполнителей и кратности экструдирования на пористость нитей для 3D-печати		
Мусов И.В. , см. Хаширов А.А.		
Мусов Х.В. , см. Ржевская Е.В.		
Мусов Х.В. , см. Мусов И.В.		
Мустафева А.Г. , см. Мустафаев Г.А.		
Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Мустафева А.Г.	№ 4,	с. 10-12
Конструктивные приемы увеличения радиационной стойкости КНИ МОП-транзисторов к накопленной дозе ионизирующего излучения		

Н

Нарожнов В.В. , см. Бжихатлов К.Ч.		
Наужокова З.Х. , см. Шаов А.Х.		
Нахушева Ж.З., Ибрагимова А.А., Борукаев Т.А., Такова Д.Х., Гучаева М.З.	№ 4,	с. 53-56
Синтез и исследование некоторых свойств продуктов низкотемпературной конденсации <i>m</i> -фенилендиамина и <i>o</i> -, <i>n</i> -гидрокисбензальдегида		
Нахушева Ж.З. , см. Ибрагимова А.А.		
Нырова Ф.М. , см. Бегиева М.Б.		

П

Парчиева М.М., см. Инаркиева З.И.

Р

Рехвиашвили С.Ш. , см. Кармокова Р.Ю.		
Ржевская Е.В., Балахов Э.С., Мирзоев Р.С., Барокова Е.Б., Молоканов Г.О.	№ 2,	с. 55-57
Исследование механических свойств разных марок акрилонитрилбутадиенстирола		

**Ржевская Е.В., Слонов А.Л., Мусов Х.В.,
Тлупов А.Ф., Афаунов Ш.А., Хаширова С.Ю.** № 2, с. 49-54
Исследование механических свойств волокнонаполненных
материалов на основе полифениленсульфона
Ржевская Е.В., см. Хаширов А.А.

С

Савинцев А.П., Гавашели Ю.О., Дышеков А.А. № 1, с. 14-20
Изучение области лучевого разрушения, возникающего
при воздействии на поверхность хлорида натрия
лазерных импульсов длительностью 40 фс
Савинцев А.П., см. Дышеков А.А.
Савинцев А.П., см. Дышеков А.А.
Савинцев А.П., см. Куготова А.М.
Саламов А.Х., см. Инаркиева З.И.
Слонов А.Л., см. Мамхегов Р.М.
Слонов А.Л., см. Мусов И.В.
Слонов А.Л., см. Ржевская Е.В.
Слонов А.Л., см. Хаширов А.А.
Соцков В.А., см. Денисенко В.А.
Султыгова З.Х., см. Инаркиева З.И.

Т

Такова Д.Х., см. Ибрагимов А.А.
Такова Д.Х., см. Нахушева Ж.З.
Таова Т.М., см. Алчагиров Б.Б.
Таова Э.Ю., см. Куготова А.М.
Тленкопачев М.Р., см. Кахтан А.М.
Тленкопачев М.Р., см. Кахтан А.М.
Тлупов А.Ф., см. Ржевская Е.В.
Тлупов А.Ф., см. Мусов И.В.

У

Уджуху Р.А., см. Хоконов М.Х.

Х

Хакяшева Э.В., Шабает А.С., Хаширова С.Ю. № 3, с. 68-72
Влияние режимов сушки ПЭЭК на его термическую стабильность
Хапачев Ю.П., см. Дышеков А.А.
Хапачев Ю.П., см. Дышеков А.А.
Хараев А.М., см. Бегиева М.Б.
Хараев А.М., см. Бородулин А.С.
Хараев А.М., см. Инаркиева З.И.
Хасанов В.В., см. Кяров А.А.
**Хаширов А.А., Мусов И.В. Слонов А.Л.,
Ржевская Е.В., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю.** № 4, с. 57-61
Исследование 3D-печати композиционных материалов
на основе полифениленсульфона с углеродными
и стеклянными волокнами
Хаширов А.А., см. Мусов И.В.
Хаширова С.Ю., см. Мамхегов Р.М.
Хаширова С.Ю., см. Мамхегов Р.М.
Хаширова С.Ю., см. Ржевская Е.В.
Хаширова С.Ю., см. Хакяшева Э.В.

Хаширова С.Ю. , см. Хаширов А.А.		
Хаширова С.Ю. , см. Мусов И.В.		
Хоконов М.Х. , см. Бекулова И.З.		
Хоконов М.Х., Кацibaева А.Х. и Ваганян Л.Г. Особенности многократного рассеяния и радиационного охлаждения электронов в ориентированных кристаллах при высоких энергиях	№ 1,	с. 21-24
Хоконов М.Х., Матусьян Д.А., Уджуху Р.А. Генерация гамма-квантов в кристалле вольфрама электронами с энергией в сотни ГэВ	№ 1,	с. 25-28
Хоконов Х.Б. , см. Алчагиров Б.Б.		
Хочуев И.Ю. , см. Кяров А.А.		
Хубаева М.В. , см. Кочкаров Ж.А.		
Хубаева М.В. , см. Кочкаров Ж.А.		

Ц

Цечоева А.Х. , см. Куготова А.М.		
Цурова А.Т., Беломоина Н.М., Булычева Е.Г., Башоров М.Т. Влияние модификаторов различной природы на структуру и термические свойства монтмориллонита	№ 4,	с. 62-65

Ч

Черкесова Н.В., см. Мустафаев Г.А.

Ш

Шабает А.С. , см. Хакаяшева Э.В.		
Шаов А.Х., Наужокова З.Х., Гуминюк О.И., Камбачокова Л.В. Исследование характера влияния ароматического олигокетона на физико-химические характеристики полиэтилена высокой плотности	№ 1,	с. 52-56
Шаов А.Х. , см. Бородулин А.С.		
Шаов А.Х. , см. Борукаев Э.Т.		
Шарифова М.Т. , см. Алиев Ф.Ю.		
Шахмурзова К.Т. , см. Мамхегов Р.М.		
Шериева Э.Х. Адсорбция молекул PT_2B и SB_2SE_3 в расплавах бинарных систем: $PT-B$ и $SB-SE$	№ 4,	с. 5-9
Шогенова Д.Л. , см. Кахтан А.М.		
Шокумова М.У. , см. Беев А.А.		
Шхануков М.Х. , см. Бжихатлов К.Ч.		

Я

Ялхороева М.А., см. Инаркиева З.И.

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 подписанных 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: дис... канд. пед. наук. М., 2006. 184 с.

Вахромов Е.Е. Психологические особенности самоактуализации подростков с отклоняющимся поведением: автореф. дис... 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 – **Шогенова Марина Чашифовна.**

После положительного решения редколлегии о публикации статьи в журнале «Известия КБГУ» автор (или авторы) статьи перечисляет на р. сч. КБГУ плату из расчета 350 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 25 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: bsk@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.

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

**PROCEEDINGS OF THE
KABARDINO-BALKARIAN
STATE UNIVERSITY**

ТОМ VIII, № 4, 2018

Редакторы *Л.М. Хакулова, Т.П. Ханиева*
Компьютерная верстка *Е.Л. Шериевой*
Корректоры *Л.М. Хакулова, Т.П. Ханиева*

В печать 11.12.2018. Формат 60х84 ¹/₈.
Печать трафаретная. Бумага офсетная.
9,30 усл.п.л. 9,0 уч.-изд.л.
Тираж 1000 экз. Заказ № 8404.
Дата выхода в свет 25.12.2018.

Адрес издателя: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173,
Кабардино-Балкарский государственный университет.

Адрес типографии: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173,
Кабардино-Балкарский государственный университет.
Издательство КБГУ.