ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

PROCEEDINGS OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

TOM X, № 3, 2020

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 И.В. ДОЛБИН

Редакционная коллегия

Берлин А.А., <u>Гуфан Ю.М.</u>, 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., Фортов В.Е., Хохлов А.Р.

Свидетельство Роскомнадзора о регистрации СМИ *ПИ № ФС 77-76623 от 15.08.2019 г.* Подписной индекс в Каталоге «Пресса России» ф 43720.

Журнал включен в Перечень рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций.

Доступ к рефератам статей журнала осуществляется на сайте научной электронной библиотеки «eLIBRARY.RU» (<u>http://elibrary.ru</u>).

ISSN 2221-7789

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

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

© Авторы, 2020

© Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2020

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 **I.V. DOLBIN**

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* 77-76623 from 15.08.2019 Subscription index in the catalog «Russian Press» F 43720 Access to abstracts of articles of the magazine is carried out on the Scientific Electronic Library Online «eLIBRARY.RU» (<u>http://elibrary.ru</u>).

ISSN 2221-7789

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

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

> © Authors, 2020 © Kabardino-Balkarian State University, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКА

Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Манукянц А.Р., Созаев В.А. К вопросу о скорости	
электропереноса при контактном плавлении металлов	5
Савинцев А.П., Дышеков А.А., Кяров А.Х. Внутрирезонаторная обработка полиметил-	
метакрилата излучением медного лазера	9
Камболов Д.А., Манукянц А.Р., Созаев В.А. Поверхностные свойства металлических	
систем на основе Sn, Pb, In и смачивание ими алюминия и меди	19
Савинцев А.П., Дышеков А.А., Кяров А.Х. Тепловое разрушение полиметилметакрила-	
та импульсно-периодическим лазерным излучением	28
Алчагиров Б.Б., Дышекова Ф.Ф., Латипов А.Л., Хоконов Х.Б., Таова Т.М. Метод	
определения активности компонентов в сплавах металлов по величине работы выхода	
электронов	35

химия

Ламашвили Л.С., Такова Д.Х., Хаширова С.Ю. Синтез полифениленсульфида на осно-	
ве дихлор-, дибромбензола	38
Парчиева М.М., Ялхороева М.А., Бажева Р.Ч., Инаркиева З.И., Барокова Е.Б., Хара-	
ев А.М. Синтез ароматических полиэфирсульфонов блочного строения	42
Такова Д.Х., Ламашвили Л.С., Хаширова С.Ю. Синтез полифениленсульфидов с раз-	
личным мольным соотношением исходных мономеров	46
Чуков Н.А., Бородулин А.С., Керефов Т.О., Козлова Е.Е., Хашхожева Р.Р. Конденса-	
ционные мономеры и полиэфиркетоны на их основе	51
Ялхороева М.А., Парчиева М.М., Конгапшев А.А., Инаркиева З.И., Бажева Р.Ч., Ха-	
раев А.М. Ароматические полиэфирсульфоны с улучшенными эксплуатационными	
характеристиками	56
Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия	
Кабардино-Балкарского государственного университета»	60

CONTENTS

PHYSICS

Akhkubekov A.A., Akhkubekova S.N., Manukyants A.R., Sozaev V.A. To the question	
about the rate of electric transfer during contact melting of metals	5
Savintsev A.P., Dyshekov A.A., Kyarov A.Kh. Processing of polymethylmethacrylate by	
radiation of copper-laser in resonator	9
Kambolov D.A., Manukyants A.R., Sozaev V.A. Surface properties of metal systems based	
on Sn, Pb, In and wetting their aluminum and copper	19
Savintsev A.P., Dyshekov A.A., Kyarov A.Kh. Heat destruction polymethylmethacrylate by	20
Alabaging P. D. Wahalaya F. F. Lating A. L. Khalangy Kh. D. Tagya T. M. A. mathad	20
for determining the activity of components by the work function of an electron in metal alloys	35

CHEMISTRY

Lamashvili M.S., Takova D. Kh., Khashirova S.Yu. Synthesis of polyphenylene sulfide	
based on dichloro-, dibromobenzene	38
Parchieva M.M., Yalkhoroeva M.A., Bazheva R.Ch., Inarkieva Z.I., Barokova E.B.,	
Kharaev A.M. Synthesis of aromatic polyethersulfones block structure	42
Takova D. Kh., Lamashvili M.S. Khashirova S.Yu. Synthesis of polyphenylenesulfides	
with different mole ratio of initial monomers	46
Chukov N.A., Borodulin A.S., Kerefov T.O., Kozlova E.E., Khashkhozheva R.R. Con-	
densation monomers and polyetherketones based on them	51
Yalkhoroeva M.A., Parchieva M.M., Kongapshev A.A., Inarkieva Z.I., Bazheva R.Ch., Kharaev A.M. Aromatic polyethersulphones with improved performance characteristics	56
The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Procee-	
dings of the Kabardino-Balkarian State University»	60

ФИЗИКА

УДК 544.4 (075.8)

К ВОПРОСУ О СКОРОСТИ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА ПРИ КОНТАКТНОМ ПЛАВЛЕНИИ МЕТАЛЛОВ

¹Ахкубеков А.А.*, ²Ахкубекова С.Н., ³Манукянц А.Р., ³Созаев В.А.

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова ²Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова ³Северо-Кавказский горно-металлургический институт

*dis1@kbsu.ru

С использованием гидродинамической модели и ее дальнейшего развития в рамках теории Эйнштейна «блуждающего атома» получена пропорциональность скоростей ионов основного и примесного компонента в бинарных металлических растворах. Показано, что результирующая скорость переноса примесного иона возрастает не только с увеличением отношений размеров ионов компонент, но и с ростом отношения коэффициентов диффузии компонент.

Ключевые слова: контактное плавление, электроперенос, эффективный заряд, коэффициент диффузии, подвижность ионов.

TO THE QUESTION ABOUT THE RATE OF ELECTRIC TRANSFER DURING CONTACT MELTING OF METALS

¹Akhkubekov A.A., ²Akhkubekova S.N., ³Manukyants A.R., ³Sozaev V.A.

¹Kabardino-Balkarian State University ²Kabardino-Balkarian Agrarian University ³North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy

Using the hydrodynamic model and its further development within the framework of Einstein's theory of a «wandering atom», the proportionality of the velocities of the ions of the main and impurity components in binary metal solutions was obtained. It is shown that the resulting transfer rate of an impurity ion increases not only with an increase in the ratio of the ion sizes of the components, but also with an increase in the ratio of the components.

Keywords: contact melting, electrical transfer, effective charge, diffusion coefficient, ion mobility.

Введение. Пропуская электрический ток через контактную прослойку металлов можно экспериментально установить кинетику и механизм контактного плавления (КП) [1].

Показано, что сплавы, находящиеся в жидко-твердом состоянии и образующиеся при КП в трехкомпонентных системах, содержат раздельно существующие твердые фазы. Установлено, что пропускание постоянного электрического тока в процессе КП способствует его интенсификации и регулированию морфологии включений: формы, размеров и направления их переноса. Микротвердость контактных прослоек Sn-Bi + 50 вес. % *Pb* бестокового образца больше в сравнении с токовыми образцами. Уменьшение значения микротвердости, видимо, связано с обогащением этой области оловом.

Некоторые исследователи электропереноса в КП исходной моделью переноса предполагают гидродинамическую [2–4]. Для дальнейших рассуждений можно пользоваться этой моделью и представлениями, развитыми в работах [5, 6].

Методы исследования. Применяется гидродинамическая модель переноса. Также используется диффузионная теория Эйнштейна, связывающая коэффициент диффузии и подвижность.

Результаты и обсуждение. Пусть жидкий металлический расплав состоит из *n* различных ионов металлов. Найдем силу, действующую на каждый отдельный ион. Такая сила будет результирующей силы поля

$$F_i = eEZ_i, \qquad (1)$$

где e – заряд электрона, E – напряженность электрического поля, Z_i – заряд иона *i*-го сорта, и силы «электронного ветра» [7];

$$F_{iB} = -qeE\sigma_i = -eEn_e l_i\sigma, \qquad (2)$$

где q – коэффициент пропорциональности; σ_i – эффективное сечение рассеяния электронов на ионах, характеризующее передачу потока импульса от электронов к ионам *i*-го сорта; σ – среднее сечение рассеяния электронов проводимости; l_i – длина свободного пробега ионов *i*-го сорта, n_e – концентрация электронов.

При равновесии образца при постоянном электрическом поле можно в соответствии с [6] записать:

$$\sum_{i} (F_{i\mathcal{B}} + F_i) N_i = 0, \qquad (3)$$

где N_i – число ионов *i*-го сорта в расплаве.

Если процесс равновесный, закон сохранения массы дает суммарный поток ионов в выделенном объеме $\sum j_i = 0$. Аналогично для потока нейтральных частиц $\sum j_{ik} = 0$. Тогда полный поток:

$$\sum_{i} j_i + \sum_{i} j_{ik} = 0. \tag{4}$$

С учетом эффекта Киркендалла в жидкометаллической среде [2, 3] на ионы действует сила вытеснения, зависящая от давления:

$$f = -n\nabla P. \tag{5}$$

Результирующая сила электрической природы, действующая на единицу объема образца равна:

$$F = \sum_{i} c_{i} F_{i} , \qquad (6)$$

где C_i – концентрация ионов *i*-го сорта, а результирующая сила вытеснения, действующая на единицу объема образца:

$$f = \sum_{i} c_{i} f_{i}.$$
(7)

Для ионов одного и того же *i*-сорта электрические силы и силы вытеснения, действующие на ион в среднем равны. Тогда:

$$\sum_{i} c_{i} \overline{F_{i}} = \sum_{i} c_{i} \overline{f_{i}} . \tag{8}$$

Причем полная средняя сила вытеснения в объеме с количеством ионов N_i равна:

$$\overline{f_i} = \frac{f_l}{N_i} = \frac{F_l}{N_i} \,. \tag{9}$$

Далее можем написать, что

$$\sum_{i} c_{i} \overline{f_{i}} = \sum_{i} c_{i} \frac{F_{i}}{N_{i}} = F_{i} \sum_{i} \frac{c_{i}}{N_{i}} = F_{i}, \text{ так как } \sum_{i} \frac{c_{i}}{N_{i}} = 1.$$
(10)

Из (8) и (10) получим:

$$f_i = \sum_i c_i \frac{F_i}{N_t}.$$
(11)

Следовательно, полная равнодействующая сила, действующая на ион с учетом силы F_i (1) и f_i (11) равна:

$$F_{ni} = F_i - f_i = eE z_i - \frac{\sum_i c_i F_i}{N_i} = eE \left(z_i - \frac{\sum_i c_i z_i}{N_i} \right).$$
(12)

В случае двухкомпонентной системы потоки ионов через выделенную неподвижную плоскость в объеме равны соответственно:

$$j_{1} = -N_{1}\widetilde{D} \ \frac{\partial c}{\partial x} + c_{1}u_{1}F_{n1},$$

$$j_{2} = -N_{2}\widetilde{D} \ \frac{\partial c}{\partial x} + c_{2}u_{2}F_{n2},$$
(13)

где u_1 и u_2 – подвижности ионов 1-го и 2-го сорта.

Полные потоки через выделенную плоскость $j_1 = j_2 = 0$. Тогда:

$$N_1 \widetilde{D} \ \frac{\partial c}{\partial x} = c_1 u_1 F_{n1},$$

$$N_2 \widetilde{D} \ \frac{\partial c}{\partial x} = c_2 u_2 F_{n2}.$$
(14)

Из уравнений (14) имеем:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{c_1 u_1 \left(z_1 - \frac{c_1 z_1 + c_2 z_2}{N_1} \right)}{c_2 u_2 \left(z_2 - \frac{c_1 z_1 + c_2 z_2}{N_2} \right)}$$
(15)

и далее

$$\frac{z_1}{z_2} = \frac{\frac{u_1}{u_2}c_1N_2 - \frac{u_1}{u_2}c_1c_2 + \frac{N_1^2}{N_2^2}c_2^2}{\frac{u_1}{u_2}c_1^2 + \frac{N_1^2}{N_2^2}c_2 + \frac{N_1^2}{N_2^2}c_1c_2}$$
(16)

Пусть *a и b* есть парциальные объемы компонент 1 и 2. Тогда с учетом того, что $c_1 = N_1 \frac{a}{a+b} = N_1$ (при *b* $\ll a$), $c_2 = N_2 \frac{b}{a+b} = 0$ при *b* $\ll a$ из (16) получим:

$$\frac{z_1}{z_2} = \frac{\frac{u_1}{u_2} N_1 N_2}{\frac{u_1}{u_2} N_1^2} = \frac{N_2}{N_1}$$
(17)

Учитывая, что $\frac{N_2}{N_1} = \frac{\Omega_1}{\Omega_2}$, где $\Omega_1 u \Omega_2$ – размеры ионов компонент, получим:

$$\frac{z_1}{z_2} = \frac{\Omega_1}{\Omega_2}.$$
(18)

Из уравнения (18) следует, что эффективные заряды отдельных компонент 1 и 2 по модулю пропорциональны размерам ионов.

Из уравнения (10) следует, что если $F_i > 0$, то $f_i < 0$, то есть сила вытеснения направлена противоположно силе электрической природы F_i . Тогда очевидно, что эффективный заряд иона при доминирующей силе вытеснения будет отрицательным, то есть $z_1, z_2 < 0$, а по модулю пропорциональный величинам $\Omega_1 \mathbb{H} \Omega_2$. Используя равенство (18), можно оценить скорость электропереноса в зависимости от различного размера иона.

Можно определить скорость электропереноса иона с эффективным зарядом z как величину:

$$v = zeuE, \tag{19}$$

где и – подвижность иона; Е – напряженность внешнего электрического поля.

Из уравнения (19) и соотношения Эйнштейна D - kTu, связывающего коэффициент диффузии D и подвижность u, где k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура, получим:

$$Z = \frac{vkT}{eED}.$$
(20)

Из уравнения (20) при E = const, T = const получим отношение эффективных зарядов двух ионов:

$$\frac{z_1}{z_2} = \frac{v_1}{v_2} \cdot \frac{D_2}{D_1},$$
 (21)

или из уравнений (18, 21):

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\Omega_1}{\Omega_2} \frac{D_1}{D_2},\tag{22}$$

т.е. вклад в скорость электропереноса вносит еще и коэффициент диффузии иона примеси, который, по данным [8], может иметь зависимость от массы иона. Но здесь величина *D* пропорциональна массе иона и, следовательно, размеру иона, а результирующая скорость переноса возрастет не только с увеличением отношения $\frac{\Omega_1}{\Omega_2}$, но и с возрастанием отношения $\frac{D_1}{D_2}$.

Заключение. Массовая зависимость коэффициента диффузии дает добавку к скорости переноса, а не только добавку, обусловленную размером иона.

Библиография

1. Ахкубеков А.А. Диффузия и электроперенос при контактном плавлении: дисс. д-ра физ.-мат. наук. Нальчик: КБГУ, 2001. 312 с.

2. Савинцев П.А., Рогов В.И. О смещении инертных меток при диффузии в эвтектических расплавах // Известия вузов СССР. Физика. 1967. Т. 8. С. 151–153.

3. Гаврилов Н.И., Рогов В.И., Савинцев П.А. Парциальные коэффициенты диффузии в эвтектических системах // ФММ. 1974. Т. 37, № 3. С. 638–640.

4. Брелер С.Е., Пикус Г.Е. О разделении ионов по подвижностям // ЖТФ. 1956. Т. 26, № 1. С. 109–125.

5. Белашенко Д.К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. М.: Атомиздат, 1970. 400 с.

6. Белащенко Д.К. Исследования расплавов методом электропереноса. М.: Атомиздат, 1974. 488 с.

7. Фикс Б.В. О механизме подвижности ионов в металлах // ФТТ. 1959. Т. 1, № 1. С. 16–30.

8. Гринюк В.Н., Елекоева К.М. Электромагнитное действие на разделение примесей при направленной кристаллизации в электрическом поле // Тр. СКГМИ. 2008. Вып. 15. С. 156.

ВНУТРИРЕЗОНАТОРНАЯ ОБРАБОТКА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ИЗЛУЧЕНИЕМ МЕДНОГО ЛАЗЕРА

Савинцев А.П.*, Дышеков А.А., Кяров А.Х.

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

*pnr@kbsu.ru

Определены размеры пятен и уровни засветки на поверхности объектов в различных схемах обработки материалов излучением медного лазера с одновременным визуальным контролем. Изучено воздействие лазерного излучения значительной мощности на полиметилметакрилат.

Ключевые слова: лазерное излучение, полиметилметакрилат, внутрирезонаторная обработка.

PROCESSING OF POLYMETHYLMETHACRYLATE BY RADIATION OF COPPER-LASER IN RESONATOR

Savintsev A.P., Dyshekov A.A., Kyarov A.Kh.

Kabardino-Balkarian State University

It was determined the diameters of spots and density of light power on a surface of objects in different schemes of processing of materials by radiation of the copper-laser with a simultaneous visible control. The effect of a laser radiation large power on polymethylmethacrylate is studied.

Keywords: laser radiation, polymethylmethacrylate, processing in resonator.

В лаборатории физики экстремальных состояний вещества КБГУ на постоянной основе проводится изучение диэлектрических материалов в условиях, когда лазерное облучение служит источником появления в среде высоких давлений и температур.

До настоящего времени влияние засветки органических диэлектриков излучением медного лазера различной интенсивности изучено слабо [1–2].

В ряде наших работ рассматривались результаты облучения органических диэлектриков, неорганического силикатного стекла, кварца и щелочно-галоидных кристаллов светом лазера на парах меди и других лазеров [3–8]. Эта работа требует продолжения.

Представляет фундаментальный и практический интерес изучение состояний полимерных образцов, возникающих при засветке вещества широким лазерным пучком и сфокусированным излучением медного лазера.

Рассмотрим, какие плотности облучения можно получить с использованием медного лазера, собранного на базе активного элемента на парах меди (АЭПМ) ГЛ-202 [9].

АЭПМ ГЛ-202, имевший длину нагреваемой части разрядного канала (L) 105 см и диаметр канала (D) 12 мм, подключался к стандартному источнику питания ИП-18 [9]. Лазерные импульсы длительностью 20 нс по полувысоте на длине волны (λ) 510.6 нм и 578.2 нм [10–11] следовали с частотой f=8.5÷11.5 кГц.

Как было найдено [12], наилучшие характеристики у ГЛ-202 достигались при некотором оптимальном разогреве. Наиболее благоприятен для получения больших энергосъемов режим, когда мощность, снимаемая с выпрямителя, составляет 2.5 кВт. При этом максимум импульсного энергосъема достигается на частоте 8.5 кГц, а средняя мощность излучения во всем диапазоне меняется несильно.

В работах по облучению диэлектриков светом АЭПМ были задействованы сложные оптические системы, когда, например, использовалась схема внутрирезонаторной обработки материалов с одновременным визуальным контролем (ВОМ) по большому или малому экрану на базе лазерного микропроектора с усилителем яркости изображения (ЛМУЯ) (*puc. 1*) [12].



Рис. 1. Схема облучения материалов излучением АЭПМ с одновременным визуальным контролем (на базе ЛМУЯ): 1 – образец; 2 – микрообъектив; 3 – зеркала; 4 – АЭПМ; 5 – фильтр; 6 – изображение; 7 – экран

Для подобных схем было установлено следующее.

1. Энергосъемы с трубки ГЛ-202 в схемах обработки образцов с визуальным контролем могут достигать 2 ÷ 3 Вт.

2. Если линза стоит в резонаторе (схема BOM), то на нее падает примерно вдвое меньше излучения, чем в случае, когда она расположена вне плоскопараллельного резонатора из двух полупрозрачных зеркал.

Возможности наблюдения и обработки объектов излучением АЭПМ зависят от оптической схемы и конкретных оптических элементов. Сначала рассмотрим работу оптики в режиме ЛМУЯ.

Обратимся к *рис. 1.* Исследуемые образцы располагаются вблизи фокуса линзы, служащей объективом проекционного микроскопа. Подбором расстояния от линзы до предметной плоскости *x* можно добиться того, что плоскость промежуточного изображения на расстоянии *x'* от линзы будет находиться вблизи фокальной плоскости проекционного зеркала или проекционного объектива. Проекционное зеркало (линза) «разворачивает» промежуточное изображение на расстояние *x''* уже на экран. Применялось два способа проецирования изображения: проекция на малый экран и на большой. Для малого экрана (матовая полимерная пленка на стекле) размером 22×27 см значения *x'* ≈ 2 м, а *x''* ≈ 1.3 м; для большого экрана (промышленный киноэкран) размером 1.5×2 м значения *x'* ≈ 3.6м, а *x''* ≈ 4 м.

Поиск высокого качества картинки на экране приводит к выводу, что оптика должна удовлетворять самым высоким требованиям. Наилучший результат в схеме достигается с планобъективами, которые образуют плоское изображение по всему полю зрения.

Освещение образцов в ЛМУЯ осуществляется сверхсветимостью активной среды на парах меди (АСПМ). Согласно нашим наблюдениям, источником подсветки как бы является дальний от конденсатора (задний) торец активной зоны. Излучение на выходе активного элемента (АЭ) является результатом усиления «спонтанного» свечения с этого торца. После отражения на исследуемом объекте часть излучения посылается назад через объектив и усилитель света на экран.

К основным параметрам оптических систем традиционно относят: линейный размер поля зрения (2z), общее увеличение (Γ), размер разрешаемого элемента (2 γ) и др.

В наших схемах применялись планахроматические микрообъективы: 10/0.25; 20/0.40; 40/0.65 (из стандартного набора комбината н/п «Карл Цейс ЙЕНА») и микрообъектив 5.5/0.16 [12]. Все они пропускают, по нашим данным, порядка 80 % падающего излучения. Оптическая длина тубуса микроскопа (Δ) всех микрообъективов равняется 160 мм.

В табл. 1 приведены области наблюдения и обработки для рассматриваемых оптических схем и различных микрообъективов. В этой же таблице указано: A – числовая апертура в пространстве предметов; $\Gamma_{o\sigma}$ – паспортное увеличение микрообъектива; фокусное расстояние $F = \Delta/\Gamma_{o\sigma}$; d – диаметр апертурной диафрагмы (выходной зрачок); 2z – линейный размер поля зрения; 2γ – размер разрешаемого элемента в пространстве предметов; D_{n} – размер пятна обработки на поверхности объекта.

Таблица 1

Объектив (Γ_{ob})	Α	<i>d,</i> мм	<i>F</i> , мм	2 <i>х</i> , мкм	2γ, мкм	Г	<i>D</i> п, мкм
40 [×]	0.65	5.1	4	35	0.39	7250	5–6
20 [×]	0.40	6.4	8	60–80	0.64	3625	10–12
10×	0.25	8.0	16	110–150	1.0	1812	19–24
5.5×	0.16	9.3	29	210–280	1.6	1000	35–44

Области наблюдения и обработки в схемах ЛМУЯ, ВОМ и ВО

Рассмотрим размер поля зрения.

Величина 2*z* у нас определяется параметрами объектива и геометрией трубки. Как видно из *рис. 1*, задним люком является задний торец АЭ.

Поскольку в схеме x' >> x, то $x \approx F$. Поэтому можно ожидать равенство:

$$2z \cong FD / (L + R_I^*), \tag{1}$$

где R_I^* – расстояние от апертурной диафрагмы объектива до ближнего торца АЭ.

Теперь рассмотрим равномерность освещенности по полю изображения 2z' для линз различного светового диаметра (*puc. 2*).

Как видно из *рис.* 1, плоскость промежуточного изображения не совпадает с задним торцом разрядного канала, который является в схеме диафрагмой поля зрения. Это приводит к появлению определенных краевых эффектов за счет виньетирования наклонных пучков.

Область $z' < z'_l$ соответствует максимальной освещенности на экране. Граница ее определяется лучом O_l . В этой зоне используется максимальная (100 %) апертура линз: 2A' = d/x' (числовая апертура в пространстве изображений A' = d/2x'). При $d \le D$

$$2z_1' = D + \frac{R_2^*(D-d)}{L+R_1^*} = \frac{Dx'-dR_2^*}{L+R_1^*}$$

Здесь R_2^* – расстояние от промежуточного изображения до ближнего торца АЭ (*puc. 1*).



Рис. 2. Равномерность освещения по полю изображения: 1 – предмет; 2 – линза; 3 – активный элемент (усилитель света); 4 – экран

Чем больше световой диаметр объектива, тем меньше $2z'_{1}$. Когда d = D, луч O_{1} параллелен оси разрядного канала, и $2z'_{1} = D$. Дальнейший рост d уже не меняет $2z'_{1}$, хотя апертура (освещенность) в этой зоне продолжает расти, пока d не достигнет значения $D[1+2R_{1}*/(L+R_{2}*)]$ согласно ходу луча O'. Причем в этом случае в центре экрана апертура возрастает только до

$$D[1+2R_1*/(L+R_2*)]/x' = D/(L+R_2*).$$

Величина 2*z*'₃ определяет границу освещенной области. Апертура, используемая здесь (луч *O*₃), стянута до минимума.

$$2z'_{3} = D + \frac{R_{2}^{*}(D + d)}{L + R_{1}^{*}} = \frac{Dx' + dR_{2}^{*}}{L + R_{1}^{*}}$$

Поле изображения достигает максимума $D(1+2R_2*/L)$, когда согласно лучу O'' диаметр линзы станет равным $D(1+2R_1*/L)$. Дальнейшее увеличение размера линзы уже не дает никакого вклада в освещенность.

Как можно видеть из *рис.* 2, при $d \le D$ луч O_2 является биссектрисой угла, опирающегося на d. Таким образом, $2z'_2$ соответствует 50 % использованию апертуры линзы, т.е. задает область 50 % освещенности на экране:

$$2z_2' = \frac{Dx'}{L + R_1^*}$$

При d > D луч O_2 перестает быть биссектрисой угла, $2z'_2$ лежит выше O_2 и $2z'_2$ уже зависит от d. Итак, равномерность освещенности на экране определяется геометрией трубки, отношением d/D, а также расстоянием от торцов активной зоны до линзы и экрана.

Эти выкладки могут служить хорошей оценкой 2z и в схеме ВОМ. Зная 2z', мы имеем информацию и о $2z = 2z' \cdot x/x'$. Так,

$$2z_3 = \frac{Dx}{x'} + \frac{R_2^*(D+d x)}{x'(L+R_1^*)}$$

Если $d \leq D$, то

$$2z_1 = \frac{Dx}{x'} + \frac{R_2^*(D - d x)}{x'(L + R_1^*)}.$$
(2)

Что касается формулы (1), то она задает $2z_2$. При этом (1) можно применять и в обратной задаче для нахождения F неизвестного объектива по 2z.

В *табл. 1* данные по линейному размеру поля зрения приведены в виде $2z_1 \div 2z_3$. Цифры, указанные в этой таблице, согласуются с экспериментальными промерами 2z, что подтверждает вышеприведенные расчеты. Рассмотрим разрешающую способность оптических систем.

В первую очередь она определяется характеристиками объектива.

У микрообъективов в качестве 2 у можно на основе критерия Релея брать дифракционный предел разрешения, то есть

$$2\gamma \approx \lambda/2A$$
.

В *табл. 1* приведены значения 2γ микрообъективов для $\lambda = 510.6$ нм.

В определенных случаях практическая величина 2 γ за счет аберраций может быть хуже паспортной. В первую очередь это связано с реальным выходным зрачком и длиной тубуса.

Диаметр выходного зрачка микрообъектива находится по формуле:

$$d = 2\Delta A' = 2\Delta A/\Gamma_{oo}$$
.

Как видно из *табл. 1*, у наших микрообъективов d < D и, значит, АЭ не режет апертуру, определяющую разрешение данного объектива. А вот за счет того, что $x' >> \Delta$ (т.е. объектив работает не в режиме паспортного увеличения), качество изображения может снижаться.

В наших работах с объективом 20^{\times} ($2\gamma = 0.64$ мкм) разрешались штрихи дифракционной решетки 1200 штр/мм ($2\gamma \le 0.83$ мкм) [12], т.е. микрообъектив имеет хорошее разрешение, близкое к дифракционному пределу.

Теперь посмотрим различные варианты лазерной засветки образцов, которые использовались в проведенных работах. Главное внимание уделим оценке плотности средней мощности излучения (\bar{I}), плотности мощности излучения в импульсе ($I^{имn}$) и плотности энергии в импульсе G.

1. Рассмотрим схему внерезонаторной обработки образцов с одновременным визуальным контролем (ВО).

Эту схему можно применять, когда требуется получить с визуальным контролем пятно обработки максимальной интенсивности.

Если на пути лазерного излучения, выходящего из резонатора с расходимостью φ , поставить собирающую линзу, то за ней свет сфокусируется в пучок, минимальные размеры (перетяжка) которого пропорциональны φ . Таким образом, повысить интенсивность света в пятне обработки можно за счет поднятия мощности АЭПМ и/или улучшения направленности излучения. В первую очередь в системах обработки используется повышение плотности мощности за счет снижения расходимости лазерного света.

Обратимся к плоско-параллельному резонатору. Можно взять полупрозрачные пластины, которые выставляются перпендикулярно оси разрядного канала на равном расстоянии от ближайшего торца АЭ ($R_1 = R_2 = 33$ см), так что длина такого симметричного резонатора:

$$H = R_1 + L + R_2 = 168$$
 см.

Рассмотрим расходимость световых пучков на выходе такого резонатора (модовый состав излучения). Расходимость сверхсветимости определяется размерами активной зоны:

$\varphi_0 = 2D/L = 23.5$ мрад.

В резонаторе свет распространяется от начальной «затравки» с каждого конца активной среды (AC) так, как будто бы лучи идут через систему большого числа мнимых торцов, которые возникают за счет многократных отражений исходной трубки в зеркалах резонатора. В результате возможно появление на выходе резонатора лазерных пучков, обладающих расходимостью:

$$p = 2D/H_{\rm of} \,. \tag{3}$$

*Н*_{об} определяет путь данного луча от «затравки» до выхода из АС (*рис. 3*).



Рис. 3. Схема образования пятна обработки на поверхности образца: 1 – образец; 2 – линза; 3 – светоделитель (переднее зеркало резонатора); 4 – активный элемент; 5 – заднее зеркало резонатора; 6 – зеркало проекции

Больше всего нас интересуют пучки с большой энергией и малой расходимостью. В нашем случае основная энергия излучения с учетом (3) выходит из резонатора в «рабочем» пучке с расходимостью:

$$\varphi_p' = 2D / c \tau_p, \tag{4}$$

где τ_p – рабочее время инверсии; для ГЛ-202 можно взять $\tau_p = (33 \div 40)$ нс.

Обратимся к *рис. 3.* Можно полагать, что объектив создает вблизи фокальной плоскости изображения действительных и мнимых торцов активной зоны. Однако более правильно считать, что источником пятна обработки является перетяжка лазерного пучка. Если зеркало резонатора плоское, то перетяжка совпадает с этим зеркалом. Размер перетяжки определяется углом

$$v_p = \frac{D}{H_{o\delta} + R_1^*} \cong \frac{\varphi_p}{2},$$

так как $H_{ob} >> R_1^*$.

Если считать, что точки перетяжек по обе стороны линзы сопряжены в смысле геометрической оптики, то размеры перетяжки со стороны объекта будут такими: $D_{\min} = x_1 v_p$. Тут

$$x_1 = F + \frac{F^2}{H^* - F}, \ H^* = R_1^* + L + R_2.$$

Так как $H^* >> F$, то

 $D_{\min} \cong v_p F = FD / c \tau_p.$

Расходимость излучения в пучке со стороны объекта для центрального пятна обработки, согласно *puc. 3*, можно найти так:

$$\varphi_p = \frac{\varphi'_p H}{x_1} \cong \frac{\varphi'_p H^*}{F} \,.$$

Визуализация области обработки «требует» сопряжения поверхности объекта с плоскостью вблизи фокуса проекционного зеркала. Поскольку $x' > H^*$, то $x < x_1$. Таким образом, перетяжка лазерного излучения должна находиться дальше от объектива, чем исследуемая поверхность. То есть пятно обработки на поверхности имеет размер $D_n > D_{min}$. У нас $D_n = D_{min} + \Delta D$.

$$\Delta D = \varphi_p(x_1 - x) \cong \varphi_p F^2 \left(\frac{1}{H^*} - \frac{1}{x'} \right) = \frac{\varphi_p' F(x' - H)}{x'} \cong \frac{2F v_p(x' - H^*)}{x'}$$

Отсюда

$$D_n \cong \frac{FD}{c\tau_p} \left[1 + \frac{2(x' - H^*)}{x'} \right].$$

Подставляя числа: $H^* = 178$ см, x' = 200 см (малый экран), имеем:

$$D_{\pi} \cong 1.22 v_p F$$
,

где $v_p = 1 \div 1.2$ мрад для интервала τ_p . Площади пятен $S_n / S_{\min} \cong 1.5$.

В *табл.* 1 приведены расчетные значения D_{n} для различных объективов и малого экрана, когда $v_{p} = 1 \div 1.2$ мрад.

В случае большого экрана $D_{\pi} \cong 1.5 v_p F$, а $S_{\pi} / S_{\min} \cong 2.2$.

Для объектива 5.5^{\times} был проведен контрольный опыт с малым экраном и объект-микрометром, который помещался вблизи фокальной плоскости. Излучение пропускалось через ослабитель, чтобы не повредить объект (*puc. 4*).



Рис. 4. Пятно обработки на поверхности объект-микрометра (100 штр/мм) в схеме ВО и ВОМ (фото с экрана); объектив 5.5[×]

Как видно на *рис.* 4, основная энергия излучения для объектива 5.5^{\times} , можно считать, сконцентрирована в области с диаметром 40 ± 10 мкм.

Оценим плотности мощности в центральном пятне облучения для схемы ВО с объективом 5.5^{\times} . Как было указано выше, с АЭПМ в резонаторе мы можем снять среднюю мощность излучения $\overline{P} \cong 3$ Вт, из которых в центральную область попадут ~ 80 % этой мощности. За счет недостаточно большого светового диаметра микрообъектива мы теряем на нем половину падающего света. Пропускает объектив порядка 80 % лазерного излучения. Суммируя все потери, можно прийти к выводу, что в центральное пятно обработки на объекте попадет $\overline{P} \cong 1$ Вт. Тогда по максимуму здесь будем иметь:

$$\bar{I} \cong 10^5 \text{ BT/cm}^2$$
; $I^{umn} = 6.10^8 \text{ BT/cm}^2$; $G \cong 12 \text{ Дж/cm}^2$.

За счет неопределенности границ $D_{\rm n}$ погрешность этих цифр может достигать 25 %.

Обратимся к оценке пятен обработки в схеме внутрирезонаторной обработки материалов с одновременным визуальным контролем, которая обладает меньшими плотностями энергии, но большими функциональными возможностями.

При работе по схеме BOM зеркалом подсветки являлась пластина, перпендикулярная к оптической оси трубки, а в качестве другого «зеркала» резонатора выступала поверхность исследуемого образца или зеркало за образцом *(puc. 1)*. Как правило, мы использовали схему, когда зеркало подсветки не сопряжено оптически с объектом $(x' > H^*)$.

На экране видно, что лазерное излучение образует на объекте яркое центральное пятно обработки, окруженное более слабым ореолом, т.е картинки ВО и ВОМ имеют большое сходство. Поскольку в случае ВОМ перетяжка лазерного излучения также совпадает с плоским зеркалом подсветки, а условие (4) должно «работать» и тут, то можно ожидать близости размеров пятен обработки в схемах ВОМ и ВО.

В контрольном опыте изучался размер пятна для ВОМ, с объективом 5.5[×]. Пятно обработки, специально притушенное до яркости, близкой к яркости всего поля зрения, подсвечивало поверхность объект-микрометра.

Искомая картинка контрольной шкалы показала, что в случае ВОМ размер центрального пятна обработки и распределение энергии внутри него имеют большое сходство с тем, что наблюдалось для ВО *(рис. 4)*. В схеме ВОМ с объективом 5.5^{\times} регистрировался $D_{\pi} = 40 \pm 10$ мкм.

Оценим плотности мощности в пятне обработки для ВОМ. В этом случае, по сравнению с ВО, на световой диаметр объектива может попадать вдвое меньше излучения. Таким образом, в центральном пятне обработки для ВОМ с объективом 5.5^{\times} по максимуму будем иметь:

$$\bar{I} \cong 5.10^4 \text{ BT/cm}^2$$
; $I^{\mu M n} \cong 3.10^8 \text{ BT/cm}^2$; $G \cong 6 \text{ Дж/cm}^2$.

Погрешности цифр ВОМ такие же, как у схемы ВО.

Далее было проведено облучение полиметилметакрилата (ПММА) и (для сравнения) неорганического силикатного стекла (HC) при $I^{umn} = (12-5750) \text{ MBt/cm}^2$. Использовалась схема BOM (с одним исключением) и микрообъективы 5.5^x , 20^x , 40^x .

Поверхность образцов облучалась неполяризованным сфокусированным светом лазера на парах меди (АЭПМ) напрямую или через дисковый обтюратор, ослабляющий среднюю мощность излучения в 30 раз. Делалось 8–10 проходов по поверхности в течение 3–5 с от края до края образца вдоль одной прямой или накрест. Параметры засветки материалов приведены в *табл. 2*.

Таблица 2

Nº	Материал	Объектив	Ослабитель	\overline{P} , мВт	<i>Р^{имп},</i> кВт	S _п , см ²	<i>I^{имп}</i> , МВт/см ²
1	ΠΜΜΑ	55 [×]	1/30	11	2.0	12.5·10 ⁻⁶	160
2	ПММА	5.5 [×]	-	460 ¹⁾	2.8	12.5·10 ⁻⁶	225
3	ПММА	20 ^x	-	230 ¹⁾	1.4	0.95·10 ⁻⁶	1470
4	ПММА	20 ^x	-	58 ²⁾	0.35 ²⁾	28·10 ⁻⁶	12 ²⁾
5	HC	5.5 [×]	1/30	17	3.0	12.5·10 ⁻⁶	250
6	HC	40 [×]	-	230	1.4	0.24·10 ⁻⁶	5750

Параметры облучения диэлектриков при засветке образцов сфокусированным излучением лазера на парах меди

¹⁾ – пиролиз; ²⁾ – схема ЛМУЯ; *Р*^{имп} – мощность излучения в импульсе

Как показали измерения, засветка диэлектриков указанными в *табл.* 2 световыми потоками не влияла на электрические характеристики изученных материалов.

Для этого эффекта, как выяснилось, важна не столько высокая *I*^{имп} засветки, сколько сочетание немалой *I*^{имп} и значительной общей площади лучевого воздействия, то есть *P*^{имп}.

Засветка небольшой области диэлектрика даже излучением с плотностью мощности, близкой к критической (пробойной), не влияет кардинально на весь объем, т.е. упругопластические волны, внутренние напряжения и другие аналогичные возмущения среды в этом случае действуют локально.

В последующих опытах по изучению пиролиза ПММА использовалась методика работы по схеме ВОМ с одновременным визуальным контролем изучаемой области на экране ЛМУЯ.

Использовался микрообъектив 5.5^x с параметрами, приведенными в *табл. 1*. Также здесь можно указать:

-размер пятна обработки на поверхности образца в схеме ВОМ:

на малом экране микропроектора 40±5 мкм;

на большом экране микропроектора 50±6 мкм;

- размер перетяжки лазерного излучения 32±3 мкм;

 – расстояние от пятна обработки на поверхности до перетяжки лазерного излучения в объеме образца в схеме BOM:

для малого экрана микропроектора 55±10 мкм;

для большого экрана микропроектора 130±30 мкм.

С этим объективом в схеме ВОМ для ГЛ-202 средняя мощность излучения на поверхности материала может достигать 0.5 Вт, а импульсная 3 кВт.

Облучение в данной работе проводилось без ослабителя.

Образцы ПММА представляли собой бруски толщиной 5.0 ± 0.2 мм.

Как показали опыты, при достижении на поверхности ПММА плотности средней мощности излучения $\bar{I}_0 = 10 \text{ kBt/cm}^2$ нагрев вещества лазерным лучом приводил к размягчению поверхности, а затем в объеме начинался пиролиз вещества.

Сканирование сфокусированного излучения лазера на парах меди (без ослабления) по объему ПММА может иметь различные последствия.

На *рис.* 5 показан результат движения по объему перетяжки лазерного пучка, когда $\bar{I}_0 \leq \bar{I}_0$ (A) и когда $\bar{I}_0 \geq \bar{I}_0$ (Б).



Рис. 5. Канал термодеструкции в случае сканирования перетяжки излучения по объему при $\bar{I}_0 \leq \bar{I}_0$ (А) и $\bar{I}_0 \geq \bar{I}_0$ (Б). Толщина образца 5.0 мм

В реальности на рис. 5 область А располагается точно под областью Б.

Из проведенных опытов по изучению тепловых и иных явлений, наблюдаемых в полиметилметакрилате при внутрирезонаторной обработке диэлектрической среды излучением медного лазера, можно сделать следующие выводы:

 Излучение лазера на парах меди с частотой следования импульсов 8.5 кГц начинает разрушение поверхности ПММА за счет пиролиза при поверхностной плотности средней мощности порядка 10 кВт/см².

2. Сканирование сфокусированного излучения по объему оргстекла дает канал деструкции с диаметром, равным размеру перетяжки лазерного излучения.

 Засветка небольшой области диэлектрика даже излучением с плотностью мощности, близкой к критической (пробойной), не влияет кардинально на весь объем.

Библиография

1. Виноградов Б.А., Перепелкин К.Е., Мещерякова Г.П. Действие лазерного излучения на полимерные материалы: Научные основы и прикладные задачи. Книга 1: Полимерные материалы. Научные основы лазерного воздействия на полимерные диэлектрики. СПб.: Наука, 2006. 379 с.

2. Виноградов Б.А., Перепелкин К.Е., Мещерякова Г.П. Действие лазерного излучения на полимерные материалы: Научные основы и прикладные задачи. Книга 2: Полимерные материалы. Практическое применение лазерных методов в изучении и обработке. М.: Наука, 2006. 443 с. 3. Савинцев А.П. Блочные органические диэлектрики при больших плотностях излучения лазера на парах меди // Диэлектрики в экстремальных условиях. Томск: ТПИ, 1988. С. 40–41.

4. Савинцев А.П. Лучевой пробой ПММА излучением активной среды на парах меди // Физика экстремальных состояний вещества-2006: ИПХФ РАН, 2006. С. 177–179.

5. Савинцев А.П. Воздействие излучения активной среды на органические диэлектрики // Известия вузов. Физика. 2001. Т. 44, № 7. С. 57–61.

6. Савинцев А.П. Расчет порогов лазерного разрушения хлорида натрия импульсами длительностью 30-50 фс // Известия КБГУ. 2015. Т. 5, № 4. С. 95–96.

7. Savintsev A.P., Gavasheli Yu.O., Kalazhokov Z.Kh., Kalazhokov Kh. Kh. Study of the potassium bromide surface after laser effects using x-ray photoelectron spectroscopy // Journal of Physics: Conference Series. 2019. V. 1147. Art. Num. 012072.

8. Савинцев А.П., Гавашели Ю.О. Анализ тепловых явлений, возникающих при облучении хлорида натрия лазерными импульсами высокой интенсивности // Известия КБГУ. 2019. Т. 9, № 1. С. 29–34.

9. Григорьянц А.Г., Казарян М.А., Лябин Н.А. Лазеры на парах меди: конструкция, характеристики и применение. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 312 с.

10. Лазеры на самоограниченных переходах атомов металлов-2 / под ред. В.М. Батенина. Т. 1. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. 544 с.

11. Лазеры на самоограниченных переходах атомов металлов-2 / под ред. В.М. Батенина. Т. 2. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011. 616 с.

12. Савинцев А.П., Созаев В.А., Шидов Х.Т. Изучение структуры алмазоподобных пленок на кремнии с использованием лазерного микроскопа // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27, № 19. С. 49–52.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ Sn, Pb, In И СМАЧИВАНИЕ ИМИ АЛЮМИНИЯ И МЕДИ

Камболов Д.А., Манукянц А.Р., Созаев В.А.*

Северо-Кавказский горно-металлургический институт

*sozaeff@mail.ru

В работе анализируются статьи по поверхностным свойствам расплавов на основе олова, свинца, индия; приводятся данные по поверхностным свойствам расплавов на основе олова, свинца, индия. Показано, что при пайке сплавов Al – 4 ат.% Li наилучший эффект смачивания достигается с помощью эвтектики системы олово–алюминий. Показано, что при фотонном отжиге пленок олова на кремнии в течение 3–4 секунд обеспечивается улучшение их смачивания расплавами на основе олова. Отмечается перспективность использования композиционных припоев на основе меди и никеля, пропитанных расплавами олова с малыми добавками щелочных и щелочноземельных элементов.

Ключевые слова: поверхностные свойства, расплавы, фотонный отжиг, алюминий, медь.

SURFACE PROPERTIES OF METAL SYSTEMS BASED ON Sn, Pb, In AND WETTING THEIR ALUMINUM AND COPPER

Kambolov D.A., Manukyants A.R., Sozaev V.A.

North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy

In the work the data about the surface properties of melts on a base of Sn, Pb, In are given. It is shown, that the best effect of wetting at brazing alloys Al - 4 at.% Li is attained with the help of an eutecticum of system stannum – aluminum. It is shown, that at photon bakeout of films of stannum on siliciums within 3–4 seconds improvement of their wetting by melts on a base of stannum is provided. Perspectivity of use of composition solders on a base of copper and a nickel imbued by melts of stannum with small additives alkaline and alkaline-earth elements is marked.

Keywords: surface properties, wetting, photon annealing, aluminum, copper.

Введение. Металлические системы используют в различных технологиях производства электронных приборов.

Фундаментальными физико-химическими характеристиками металлических систем являются поверхностные энергия и натяжение, работа выхода из них электронов, смачиваемость расплавами металлических поверхностей.

Интерес к изучению этих проблем недавно вновь возрос [1–6] в связи с обнаруженными новыми экспериментальными данными: гистерезисом плавления и кристаллизацией нанообъектов. Получило развитие компьютерное моделирование фазовых превращений в наночастицах и тонких пленках, которое требует как экспериментального подтверждения, так и теоретического обоснования.

Исследований на наноуровне факторов, влияющих на поверхностные свойства, пока недостаточно. Поэтому актуально изучение влияния фотонного отжига пленок на кремнии на углы их смачивания расплавами на основе олова. Эта задача, в том числе и изучение расплавов на основе индия, важна и в связи с развитием технологии пайки изделий электронной техники [7].

Поверхностные свойства металлических расплавов необходимы также при создании композиционных материалов, полученных методом пропитки пористых и спрессованных металлических систем с более высокой температурой плавления [8–12], в том числе и композиций на основе вольфрамокобальтовых твердых сплавов для камнерезного и бурового инструмента [9].

Для конструирования жидкометаллических теплоносителей атомных реакторов необходимы данные по поверхностным свойствам расплавов на основе свинца [1].

В работе изучаются закономерности поверхностных свойств металлических систем на основе Sn, Pb и In и смачивание ими алюминия и меди.

Методика экспериментальных исследований. Концентрации элементов в сплавах определялась с помощью рентгенофлюоресцентного спектрометра ARL ADVANTX. Рентгенофазовый анализ осуществлялся с помощью дифрактометра ДРОН-6.0, а также с помощью рентгеновского дифрактометра D2 PHASER.

Поверхностные свойства изучались методом лежащей капли [1].

Структурные особенности поверхности образцов оценивали с использованием атомно-силового микроскопа SOLVER NEXT и растрового электронного микроскопа PHENOM G2 Pure.

Результаты исследований. В работе [6] изучаются политермы углов смачивания оловом и эвтектикой Sn–Al чистого алюминия и подложки из сплава Al + 4 ат.% Li. Установлены области резкого снижения углов смачивания чистым оловом алюминиевой подложки при температурах 855 K, а при смачивании эвтектической системой Sn–Al поверхности Al + 4 ат. % Li резкое снижение углов смачивания происходит при температуре 780 K.

В работе [10] методом лежащей капли с использованием программы ImageJ [5] изучены политермы углов смачивания расплавами Sn–Pb алюминия и меди.

Выявлено, что смачивание оловом поверхности алюминия начинается при температуре выше 700 К. Увеличение малых добавок свинца к олову снижает температуру порога смачивания в область более низких температур (*puc. 1*).



Рис. 1. Политермы углов смачивания подложки из Al расплавами Sn-Pb, чистыми Sn и Pb

С использованием растровой электронной микроскопии изучался механизм смачивания алюминиевой подложки.

Обнаружено предварительное распространение припоя вдоль микроцарапин и границ зерен алюминия. При повышении температуры наблюдается более интенсивное растворение межзеренных границ в оловянном расплаве, после кристаллизации которого образуются дендритные структуры *(puc. 2)*.



Рис. 2. Фотография дендритных структур вдоль границ зерен Al, смоченных расплавом Sn–Pb 0.2 ат. %

Установлено, что на политермах смачивания меди расплавами олово-свинец образуются пороги смачивания, температура порога смачивания смещается в область более высоких температур с увеличением содержания свинца [10] (*puc. 3*).



Рис. 3. Политермы углов смачивания Си расплавами Sn-Pb, чистыми Sn и Pb

Показано, что фотонный отжиг алюминиевых пленок на кремнии [7] улучшает смачивание расплавами Sn–Sr и Sn–Ba.

Длительность фотонного отжига в течение 4 с оптимальна. При температурах T > 850 К наблюдается резкое снижение угла смачивания расплавом Sn–Sr (до 24 и 20°). Это связано с выравниванием поверхности.

Во всех случаях угол смачивания θ уменьшается при увеличении температуры. Коэффициенты линейной аппроксимации углов смачивания пленок Al на кремниевых пластинах расплавами Sn–Sr и Sn–Ba приводятся в *табл. 1*.

Таблица 1

Расплав	τ, C	Р, град	Q, град/К
	0	158.1	0.009
Sn	3	147.9	0.009
	8	153.9	0.011
	0	155.6	0.011
Sn-0,106 ат.% Sr	2	148.7	0.016
	4	147.4	0.016
	6	148.3	0.016
	8	153.9	0.012
	2	145.8	0.014
Sn-1,928 at.% Sr	4	143.9	0.012
	6	147.1	0.015
	3	151.9	0.016
Sn-1.116 at. % Ba	5	152.3	0.014
511 1,110 ui. 70 Da	7	160.6	0.015
	3	148.2	0.015
Sn-0,396 at. % Ba	5	151.4	0.011
511 0,570 ut. 70 Ba	7	147.1	0.009

Коэффициенты аппроксимации уравнения $\theta = P - QT$ пленок Al на Si расплавами Sn–Sr и Sn–Ba при различных продолжительностях фотонного отжига **T**

На *рис.* 4 показаны результаты рентгенофазового анализа при длине волны 1.5406 нм на пленках олова на поверхности меди. С помощью рентгенофазового аппарата ДРОН-6 показано, что при взаимодействии Sn и Cu образуются соединения кубической сингонии Fm3m, имеющие период решетки а=3.639 нм (*рис.* 4).



Рис. 4. Дифрактограмма пленки Sn, закристаллизовавшейся на поверхности Cu

В работе [11] изучалась температурная зависимость углов смачивания расплавом Pb–0,3 ат.% Ni спрессованных никелевых подложек в интервале от точки плавления до 850 °C. Показано, что смачивание поверхности как прессованных никелевых образцов, так и никеля марки НП-2 начинается при температуре более 500 °C (*puc. 5*).



Рис. 5. Политермы углов смачивания расплавом Pb-0.3 ат. % Ni прессованных подложек из порошка Ni: 1 – без капилляра (●); 2 – расплав пропущен через капилляр (○); 3 – поверхности никелевой пластинки марки НП-2 (+)

Анализ морфологии поверхности капли методом растровой электронной микроскопии показал наличие интерметаллидов Pb_nNi_m пирамидальной формы, а также зоны растекания расплава вдоль границ зерен с образованием волокнистых структур *(рис. 6)*.



Рис. 6. Поверхность никелевой пластины НП-2 вблизи капли расплава Рb–0.3 ат. % Ni. Увеличение 1950×

В работе [8] экспериментально изучены политермы смачивания пористого никеля и меди, полученных окислительно-восстановительным методом, расплавами Sn–Ba и In–Na.

Выявлено, что рост температуры приводит к снижению угла смачивания пористого никеля расплавами Sn–Ba и при температуре 475 °C расплавы Sn–0.152 ат.% Ва и Sn–0.396 ат.% Ва начинают смачивать пористый никель. Методом электронной микроскопии изучалась морфология поверхности пленки расплава на никелевой подложке. Было обнаружено, что на капле расплава образуются кристаллы интерметаллидов (*puc.* 7) в виде пирамид размером 1–4 мкм.



Рис. 7. Морфология поверхности закристаллизовавшейся пленки Sn–0.152 ат. % Ва на пористом никеле

С использованием установки Дрон-6 в расплаве идентифицированы интерметаллиды Ni_nSn_m: NiSn₂, (Ni₁₉Sn)_{0.2} (*puc. 8*).

Соединения $NiSn_2$ образуют гексогональную структуру P63/mmc (периоды решетки a = 4.1500 нм, c = 5.1000 нм).



Рис. 8. Рентгенофазовый анализ расплава Sn–0.152 ат. % Ва на пористом никеле

В работе [8] показано, что расплавы In–0.3 мас. % Na и In–0.5 мас. % Na смачивают пористый никель при температуре 250 °C (*puc. 9*). Растровая электронная микроскопия для расплава In–0.5 мас.% Na позволила обнаружить кустообразные соединения размером 7–9 мкм.



Рис. 9. Политермы углов смачивания пористого Ni припоями: 1–In–0.3 мас. % Na; 2 – In–0.5 мас. % Na

Установлено, что смачивание пористой меди расплавами In–Na начинается при температуре более 230 °С (рис. 10).



Рис. 10. Политермы углов смачивания пористой Си припоями In–0.5 мас. % Na (1), In–0.3 мас. % Na(2)

С ростом температуры из-за разрушения оксидных пленок улучшается режим частичного смачивания и реализуется механизм Венцеля [13]. После пропитки расплавами пористой подложки реализуется смачивание гетерофазной подложки, поэтому угол смачивания оценивается по формуле:

$$\cos \theta_{\Pi} = (1 - \Pi) \cos \theta + \Pi, \tag{1}$$

где П – пористость; θ – угол смачивания по формуле Дюпре.

На *рис. 11* показана политерма углов смачивания пористого никеля расплавом Pb–0.49 ат.% Na. Натрий как и свинец окисляются. При температуре ≈ 500 °C, как видно из *рис. 7*, имеет место порог смачивания из-за разрушении оксидных пленок в капле.



Рис. 11. Пороги смачивания) расплавом Pb–0.49 ат.% Na пористого Ni (1) и пластины никеля HП-2 (2)

Из *рис. 11* следует, что порог смачивания подложки из НП-2 наблюдается при температуре более 550 °C, что связано с присутствием в никеле НП-2 примесей, образующих более устойчивые оксиды.

Выводы

1. Обнаружено резкое снижение углов смачивания оловом и эвтектической системой Sn–Al поверхности сплава Al–4 ат.% Li при температурах 810–820 К и 765 К соответственно.

Обнаружены пороги смачивания алюминия расплавами Sn–Pb при температурах выше 700 К.
 Малые примеси свинца к олову уменьшают температуру порогов смачивания. Вдоль границ зерен алюминиевой подложки обнаружены эвтектики. При смачивании расплавами Sn–Pb меди возникают микропирамиды, ограничивающие углы смачивания подложки до θ ≈ 30°.

3. Установлено, что пороги смачивания в вакууме 10^{-2} Па расплавом Pb–0.3 ат.% Ni пористых никелевых подложек наблюдаются при температуре 500 °C и выше. После кристаллизации капли расплава на ее поверхности образуются пирамидальные фазы интерметаллидов Pb_nNi_m, фазы кубической формы и эвтектики. Вдоль границ зерен возникают волокнистые структуры.

4. Определены температуры смачивания пористых никеля и меди расплавами Sn-Ba и пороги их смачивания расплавами In-Na. После кристаллизации расплавов на них обнаружены различные малоразмерные образования, включая интерметаллические.

Библиография

1. Дадашев Р.Х., Кутуев Р.А., Созаев В.А. Поверхностные свойства сплавов на основе свинца, олова, индия, кадмия. М: ФИЗМАТЛИТ, 2016. 208 с.

2. Plevachuk YU., Sklyarchuk V., Gerbert G. Eckert S., Novacovic R. Surface tension and density of liquid Bi–Pb, Bi–Sn and Bi–Pb–Sn eutectic alloys // Surface Sciens. 2001. V. 605. P. 1034–1042.

3. Директор Л.Б., Зайченко В.М., Майков В.Л. Усовершенствованный метод лежащей капли для определения поверхностного натяжения жидкостей // Теплофизика высоких температур. 2010. Т. 48, № 2. С. 193–197.

4. Губжоков М.М., Ибрагимов Х.И., Канчукоев В.З., Созаев В.А., Созаева А.Б., Хасанов А.И. Влияние малых примесей на поверхностное натяжение свинца // Расплавы. 2006. № 3. С. 76–79.

5. Stalder A.F., Kulik G., Sage D. Barbieri L, Hoffman P. A snake-based approach to accurate determination of both contact points and contact angels // Colloids and Surfaces A. Physicochem. Eng. Aspects. 2006. V. 286. P. 92–103.

6. Далакова Н.В., Елекоева К.М., Кашежев А.З., Манукянц А.Р., Прохоренко А.Д., Понежев М.Х., Созаев В.А. Политермы углов смачивания алюминия и алюминий-литиевого сплава расплавами на основе олова // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 4. С. 60–63.

7. Елекоева К.М., Кашежев А.З., Манукянц А.Р., Понежев М.Х.,. Прохоренко А.Д, Созаев В.А. Влияние фотонного отжига алюминиевых пленок на кремнии на их смачивание расплавами оловостронций и олово-барий // Вестник ТвГУ. Серия Физика. 2013. Вып. 19. С. 57–67.

8. Кашежев А.З., Кутуев Р.А., Манукянц А.Р., Понежев М.Х., Созаев В.А. Политермы углов смачивания пористых Ni и Cu расплавами Sn–Ba и In–Na // Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55, № 5. С. 850–853.

9. Елекоева К.М., Касумов Ю.Н., Кутуев Р.А., Манукянц А.Р., Понежев М.Х., Созаев В.А., Хасцаев Б.Д. Политермы углов смачивания цинком и сербской бронзой вольфрамо-кобальтовых твердых сплавов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2017. № 10. С. 48–51.

10. Камболов Д.А., Кашежев А.З., Кутуев Р.А., Коротков П.К., Манукянц А.Р., Понежев М.Х., Созаев В.А. Смачивание расплавами олово–свинец поверхности алюминия и меди // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. № 6. С. 95–99.

11. Елекоева К.М., Коротков П.К., Кутуев Р.А., Манукянц А.Р., Понежев М.Х., Созаев В.А., Шерметов А.Х. Политермы углов смачивания расплавом Pb–Ni (0.3 ат.%) никелевых подложек // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2017. № 12. С. 62–65.

12. Камболов Д.А., Кашежев А.З., Кутуев Р.А., Манукянц А.Р., Понежев М.А., Созаев В.А., Шерметов А.Х. Политермы углов смачивания меди расплавами на основе олова и цинка // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2016. № 12. С. 92–95.

13. Дмитриев А.С. Введение в нанотеплофизику. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. 790 с.

ТЕПЛОВОЕ РАЗРУШЕНИЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ИМПУЛЬСНО-ПЕРИОДИЧЕСКИМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Савинцев А.П.*, Дышеков А.А., Кяров А.Х.

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

*pnr@kbsu.ru

Изучено тепловое воздействие лазерного излучения значительной мощности на полиметилметакрилат. Рассмотрено возникновение тепловой линзы на поверхности полимера.

Ключевые слова: лазерное излучение, полиметилметакрилат, тепловое разрушение, тепловая линза.

HEAT DESTRUCTION POLYMETHYLMETHACRYLATE BY IMPULSE-PERIODIC LASER RADIATION

Savintsev A.P., Dyshekov A.A., Kyarov A.Kh.

Kabardino-Balkarian State University

The heat effect of a laser radiation large power on polymethylmethacrylate was studied. Beginnings of heat lens on the surface of polymer was made out.

Keywords: laser radiation, polymethylmethacrylate, heat destruction, heat lens.

Данная работа посвящена рассмотрению теплофизических явлений при воздействии излучения лазера на парах меди [1] на полиметилметакрилат ПММА (оргстекло). Изучалось действие достаточно большой световой мощности на некоторую область оптически прозрачного диэлектрика.

В различных обзорных монографиях и публикациях, посвященных лучевому разрушению оргстекла [2–9], рассматривается разрушение только импульсами неодимового и рубинового лазеров, но не лазером на парах меди. Среди оптических квантовых генераторов, пригодных для видимого изменения органических диэлектриков, лазер на парах меди практически не упоминается [3], хотя с помощью этого лазера на материалы можно воздействовать короткими мощными световыми импульсами с большой частотой следования и одновременно средней мощностью излучения значительной плотности.

Модели лазерного разрушения органических диэлектриков учитывают специфические свойства этих сред: высокое поглощение продуктов распада материала (углерода) [5]; взрывное газообразование, способствующее механическому разрушению полимерного материала в зоне интенсивного разогрева [2, 6]; зависимость характеристик материала от степени «пластичности» [7]; сильную температурную зависимость вязкоупругих свойств [8]; наличие плохо выводимых примесей [9]; возможность изменения молекулярного строения диэлектрика [10, 11] и т.д. При высокой интенсивности лазерного излучения и температурах выше температуры термического разложения в полимерах начинаются процессы термохимической и фотохимической деструкции [2].

В случае облучения вещества мощными импульсно-периодическими световыми потоками с большой частотой следования импульсов в образце устанавливается стационарный тепловой режим с

малыми колебаниями температур; при этом у органических диэлектриков в допороговой области развивается тепловая деформация среды со скоростью звука в данной среде. На гребне нестационарной волны расширения в полимерах и эластомерах могут происходить разрывы материала. При интенсивностях ниже порога одноимпульсного разрушения в веществе возникают нестационарные тепловые линзы [12].

При этом характер тепловых явлений в диэлектриках определяется интенсивностью лазерного излучения *I* [4], а также в большой степени химической природой и тепловыми свойствами материала.

Поглощение излучения зависит в значительной степени от шероховатости поверхности, пористости и других факторов, и поэтому характер поверхности определяет долю отраженной и поглощенной энергии [2].

Если термическое воздействие лазерного излучения на поверхность твердого тела может осуществляться в три стадии (недопустимые упругие искажения поверхности, пластическое течение материала с образованием остаточных напряжений и плавление поверхностного слоя), то в полимерах это выглядит так: при достижении некоторой пороговой плотности облучения в термопластичных диэлектриках наблюдается размягчение и переход в вязкотекучее состояние; дальнейшее повышение температуры вызывает термодеструкцию макромолекул и испарение образующихся молекулярных фрагментов.

При облучении поверхности такого органического диэлектрика в приповерхностном объеме может образовываться трехслойная структура: в первой зоне находится твердый диэлектрик, во второй – высокоэластичный (размягченный) материал и в третьей – жидкоподобный. В третьей зоне с ростом температуры идет пиролиз (термическое разложение). В жидком слое на одной границе фаз может происходить выброс капелек жидкости, а на другой границе фаз под давлением мономера, заполняющего поры материала в процессе термодеструкции полимера, в жидкость выбрасываются кусочки размягченного вещества. Что касается термореактивных диэлектриков, то они деструктируют, минуя стадию вязкотекучести.

Для ряда органических диэлектриков на поверхности образуется карбонизированный (обогащенный углеродом) слой, и тогда изменяется механизм деструкции диэлектрика: от деструкции под действием лазерного излучения он переходит к термодеструкции от нагретого излучением карбонизированного слоя.

При достаточно интенсивном облучении поверхности, когда идут процессы испарения, скорость перемещения фронта испарения может превысить скорость фронта диссоциации, что приведет к светотермическому травлению поверхности.

Для больших плотностей мощности излучения увеличение роли процессов испарения в кристаллических органических диэлектриках ведет к более выраженному травлению поверхности, обнажающему ее структуру. Могут наблюдаться участки с кристаллической структурой и участки некристаллического происхождения.

Часто в разрушении полимера главным действующим фактором оказывается именно тепловое движение атомов, порождающее энергетические флуктуации. За счет энергии тепловых флуктуаций происходят разрывы некоторых частей макромолекул, выделение газообразных продуктов, особенно по границам микроструктурных элементов, образование поглощающих дефектов.

В органическом диэлектрике с ростом температуры развиваются химические реакции деполимеризации по радикальному механизму. При этом протекает и обратный процесс, но равновесие сдвинуто в сторону образования мономера.

Процесс термического разложения полимера характеризуется дегидратизацией и термоокислительной деструкцией; лазерная обработка ведет и к резкому возрастанию содержания водорода в области воздействия.

Первоначально считалось, что лазерный нагрев почти ничем не отличается, кроме локальности, от других способов нагрева (например, в печи) [13]. Однако более поздние исследования [14] показали ряд принципиальных отличий лазерного нагрева вещества, которые обусловлены монохроматичностью, когерентностью и поляризацией лазерного излучения. Так, при лазерном облучении, например, может иметь место ряд селективных, резонансных термохимических реакций, а также явления самоорганизации. Возникает специфика лазерной макрокинетики.

Зная пороги видимого разрушения поверхности и приповерхностного объема прозрачных твердых тел, можно выяснить такие важные вопросы, как: условия подачи лазерного излучения в рабочую камеру (например, вакуумную) через входное окошко; критерии безопасного падения лазерных импульсов на кювету или подложку из оптически прозрачного полимера; условия эксплуатации активных и пассивных оптических элементов лазерных систем и т.д.

Таким образом, задачей исследования являлось изучение особенности теплового разрушения (пиролиза) ПММА излучением лазера на парах меди.

В работе использовался медный лазер на базе активного элемента на парах меди ГЛ-202. Лазерные импульсы длительностью 20 нс по полувысоте на длине волны 510.6 нм и 578.2 нм следовали с частотой f, равной 8.5 кГц.

Были задействованы различные оптические системы, например, использовалась схема внутрирезонаторной обработки материалов с одновременным визуальным контролем (BOM) на базе лазерного микропроектора с усилителем яркости изображения.

Использовался микрообъектив 5.5^x. С этим объективом в схеме ВОМ для ГЛ-202 средняя мощность излучения на поверхности материала может достигать 0.5 Вт, а импульсная 3 кВт.

Поверхностная плотность средней мощности излучения в работе \bar{I} могла доходить до 10⁶ Bт/см², а интенсивность излучения в импульсе 6.10⁹ Bт/см².

При таких интенсивностях для оптически прозрачного органического диэлектрика достижим широкий диапазон теплофизических процессов: нагрев, плавление, пиролиз и другие явления.

Образцы ПММА представляли собой бруски толщиной 5.0 ± 0.2 мм.

Рассмотрим особенности тепловых явлений в ПММА, создаваемых излучением лазера на парах меди.

Проходя сквозь среду, свет частично поглощается, вызывая нагрев вещества. Вследствие этого возникают локальное сжатие или расширение материала, появляются внутренние напряжения и пр. Повышение температуры прямо зависит от количества подведенной энергии и теплофизических свойств среды [2].

Полное описание теплового режима для нашего квазинепрерывного лазера на парах меди довольно сложно, хотя и проще случая импульсного нагрева [15, 16]. Можно считать, что при засветке вещества импульсно-периодическими световыми потоками с большой f в образце устанавливается стационарный тепловой режим с малыми колебаниями температур [12].

При достижении высоких температур у всех органических диэлектриков происходит глубокое терморазложение (пиролиз) с образованием летучих продуктов деструкции и твердого остатка [2]. Поэтому в случае фокусировки излучения в объем за счет тепловых эффектов с центра образца может начать расти зона термодеструкции. Протяженность зоны определяется величиной *I*, толщиной и геометрией образца, а также теплофизическими параметрами материала.

Поскольку коэффициент поглощения оргстекла составляет величину порядка 0.015 ± 0.005 см⁻¹, то термоэффекты отдельного импульса малы по величине, и поэтому достаточно ощутимые тепловые явления имеют место только в случае облучения материала с достаточно большой f.

Так как тепловой режим определяется у нас в первую очередь \bar{I} , то варьировался именно этот параметр лазера на парах меди.

Как показали опыты, при достижении на поверхности ПММА плотности средней мощности излучения $\bar{I}_0 = 10 \text{ kBt/cm}^2$ нагрев вещества лазерным лучом приводил к размягчению поверхности, и на ней формировалось прозрачное линзоподобное образование, которое фокусировало падающее излучение так, что за ним в объеме начинался пиролиз вещества (*puc. 1*).



Рис. 1. Линзоподобные образования на поверхности ПММА после облучения лазером на парах меди при Ī ≈ Ī₀: вид сбоку (А) и вид сверху (Б):
 1 – локальная область пиролиза; 2 – расширенная область пиролиза

Из *рис. 1* видно, что а) размер области пиролиза 15 мкм и более; б) пиролиз может затронуть линзоподобное образование (ЛО-2) или нет (ЛО-1). Диаметры линзоподобных образований, изображенных на *рис. 1*, варьируются от 40 до 450 мкм.

Как показывает *рис.* 1*A*, области пиролиза под поверхностью ПММА далеко не всегда совпадают с перетяжкой лазерного излучения. Это подтверждает влияние линзоподобного образования на концентрацию лазерной энергии.

Рост \bar{I} выше \bar{I}_0 ведет к пиролизу самой поверхности оргстекла; возникающее в таком случае линзоподобное образование являлось непрозрачным *(рис. 2)*. Такие непрозрачные линзоподобные образования имеют размер порядка 250 мкм.



Рис. 2. Линзоподобное образование на поверхности ПММА после облучения лазером на парах меди при $\bar{I} > \bar{I}_{o}$ (вид сверху)

Условия появления линзоподобного образования определяются и поверхностным натяжением размягченного вещества [17]. Снижение размеров пятна обработки затрудняет создание линзоподобного образования на поверхности.

При использовании обтюратора, снижающего среднюю мощность излучения, деформация поверхности, связанная с разогревом, происходила довольно медленно, и линзоподобное образование лишь намечалось, хотя искривление поверхности существовало. В этом случае при $I^{имп} = 6 \cdot 10^7 \text{ Br/cm}^2$ в объеме оргстекла могут возникать устойчивые тепловые линзы. Согласно [12], термооптические эффекты в виде тепловых линз среди стеклообразных полимеров максимальны именно в ПММА, где время формирования такой линзы – десятки нс, а время рассасывания ≈ 50 мс. Поскольку с дисковым ослабителем световой пучок прерывается обтюратором только на 3.3 мс, то процесс создания тепловой линзы за счет термооптических воздействий становится стационарным.

Необратимые тепловые процессы приводят к визуализации тепловой линзы так, что картинку линзоподобного образования можно видеть в объеме и после снятия облучения (*puc. 3*). Размер визуализированных тепловых линз внутри оргстекла (750 мкм) превышает диаметр линзоподобного образования на поверхности (*puc. 1*).



Рис. 3. Визуализированная тепловая линза с каналом лучевого разрушения в объеме ПММА (различная подсветка картинки)

Поскольку наличие линз внутри материала влияет на концентрацию лазерной энергии, то в области визуализированной тепловой линзы регистрировался также трек лучевого разрушения средним диаметром порядка 50 мкм и длиной 250 мкм, который немного расширялся со стороны фокуса. Возникающий канал окружало вещество, частично видоизмененное за счет расклинивающих напряжений (*puc. 3*).

Как указывается в [2], трек лучевого разрушения ПММА движется из области максимальной концентрации энергии назад к источнику света.

В нашем случае можно полагать, что трек, начинаясь в фокусе линзы, движется назад в сторону лазера и тепловой линзы, породившей трек. Дойдя до тепловой линзы, согласно *рис. 3*, трек начинает ее разрушать, тем самым кардинально меняя условия своего возникновения.

Можно определить параметры тепловой линзы по формуле линзы [18]. Выяснилось, что тепловая линза имеет радиус кривизны и фокусное расстояние порядка 250 мкм.

Таким образом, на всем протяжении трека имеет место значительная концентрация лазерной энергии, приводящая к наблюдаемым изменениям объема ПММА.

Из проведенных исследований по изучению тепловых явлений, наблюдаемых в полиметилметакрилате при воздействии на полимер излучения медного лазера, можно сделать такие выводы:

1) на поверхности ПММА квазинепрерывное излучение лазера на парах меди порождает прозрачное линзоподобное образование, за которым в объеме возникает локальная область деструкции;

2) снижение размеров перетяжки (пятна обработки) лазерного излучения затрудняет создание линзоподобного образования на поверхности;

3) для поверхностной плотности средней мощности лазера на парах меди 3.3 кВт/см² и поверхностной плотности импульсной мощности излучения порядка 6·10⁷ Вт/см² в объеме ПММА могла возникать устойчивая тепловая линза, наблюдаемая визуально после прекращения лазерного облучения;

 в области визуализированной тепловой линзы регистрировался трек лучевого разрушения, который немного расширялся со стороны фокуса линзы. Трек, зарождаясь в фокусе линзы, далее двигался к ней и, дойдя до линзы, начинал ее разрушение;

5) трек окружает вещество, частично видоизмененное за счет расклинивающих напряжений.

Библиография

1. Григорьянц А.Г., Казарян М.А., Лябин Н.А. Лазеры на парах меди: конструкция, характеристики и применение. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 312 с.

2. Виноградов Б.А., Перепелкин К.Е., Мещерякова Г.П. Действие лазерного излучения на полимерные материалы: Научные основы и прикладные задачи. Книга 1: Полимерные материалы. Научные основы лазерного воздействия на полимерные диэлектрики. СПб.: Наука, 2006. 379 с.

3. Виноградов Б.А., Перепелкин К.Е., Мещерякова Г.П. Действие лазерного излучения на полимерные материалы: Научные основы и прикладные задачи. Книга 2: Полимерные материалы. Практическое применение лазерных методов в изучении и обработке. М.: Наука, 2006. 443 с.

4. Рэди Дж. Действие мощного лазерного излучения / под ред. С.И. Анисимова. М.: Мир, 1974. 468 с.

5. Бутенин А.В., Коган Б.Я. Механизм лазерного разрушения полимерных материалов // Квантовая электроника. 1986. Т. 13, № 10. С. 2149–2151.

6. Новиков Н.П. Разрушение прозрачных аморфных полимеров под воздействием лазерного излучения с длиной световой волны 0.69 и 1.06 мкм // Сб. Структура и свойства полимерных материалов. Рига, 1979. С. 160–192.

7. Генкин В.Н., Извозчикова В.А., Китай М.С. и др. Лазерное разрушение пластифицированного ПММА // Квантовая электроника. 1985. Т. 12, № 11. С. 2282–2289.

8. Дюмаев К.М., Маненков А.А., Маслюков А.П. и др. Механизм оптического пробоя и разрушение прозрачных полимеров // Известия АН СССР. Сер. Физич. 1985, № 6. С. 1085–1095.

9. Маненков А.А., Прохоров А.М. Лазерное разрушение прозрачных твердых тел // УФН. 1986. Т. 148, № 1. С. 179–211.

10. Веттергень В.И., Еронько С.Б., Еремеева Е.П. и др. Распад молекулярных цепей при нерезонансном взаимодействии полимера с оптическим излучением // Журн. прикладной спектроскопии. 1984. № 1. С. 125–128. 11. Чмель А.Е., Кондырев А.М., Смирнова З.А. Влияние молекулярной массы полимеров на их устойчивость к действию лазерного излучения // Высокомол. соединения (сер. А). 1986. № 2. С. 251–253.

12. Бондар М.В., Пржонская О.В., Тихонов Е.А. Особенности лазерного разрушения эластичных полимеров // ЖТФ. 1988. Т. 58, № 3. С. 514–519.

13. Ораевский А.Н. Лазеры в химии // Вестник АН СССР. 1982. № 6. С. 132–139.

14. Бункин Ф.В., Кириченко Н.А., Лукъянчук Б.С. Неравновесные процессы в лазерной макро-кинетике // Вестник АН СССР. 1987. № 12. С. 58–72.

15. Андреев В.Г., Уляков П.И. Термоупругое разрушение прозрачных сред излучением оптических квантовых генераторов // ИФЖ. 1968. № 6. С. 1093–1099.

16. Białkowski Stephen E. Accounting for the acoustic energy produced by pulsed laser exitation of optically thin samples: a small perturbation in photothermall experiments // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 151. N 1–2. P. 88–92.

17. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. М.: Наука, 1976. 478 с.

18. Сивухин Д.В. Общий курс физики: учебное пособие: в 5 т. Т. IV. Оптика. М.: ФИЗМАТЛИТ; МФТИ, 2002. 792 с.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ В СПЛАВАХ МЕТАЛЛОВ ПО ВЕЛИЧИНЕ РАБОТЫ ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНОВ

Алчагиров Б.Б.*, Дышекова Ф.Ф., Латипов А.Л., Хоконов Х.Б., Таова Т.М.

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

*boris@alchagirov.ru

В настоящей работе рассмотрен метод определения активности компонентов в сплавах металлов по величине работы выхода электронов.

Ключевые слова: адсорбция, активность, работа выхода электронов, сплавы, компоненты.

A METHOD FOR DETERMINING THE ACTIVITY OF COMPONENTS BY THE WORK FUNCTION OF AN ELECTRON IN METAL ALLOYS

Alchagirov B.B., Dyshekova F.F., Latipov A.L., Khokonov Kh.B., Taova T.M.

Kabardino-Balkarian State University

In present work a method for determining the activity of components in metallic alloys by their of electron work function of systems – values is proposed.

Keywords: adsorption, activity, electron work function, alloys, components.

One of the most highly sensitive energy characteristics of the surfaces of condensed phases are the surface tension and the work function of the electron closely related to it. For this reason, the study of photoelectric phenomena and the work function of an electron in melts has now taken a worthy place among the effective methods for studying segregation and adsorption processes at the phase boundary, due to the difference in the force fields of the solvent and the solute. Of particular interest is the study of the photoelectric properties of alloys containing surface-active additives, since, thanks to the currently available highly sensitive electronic equipment for measuring extremely small electrical signals, photocurrents and photoelectric work functions are determined with high accuracy and reliability.

Surface tension (ST) – electron work function (EWF) relation is discussed in many works [1-3]. Experimental measurement of ST of metals and alloys in solid state is very difficult [4], whereas there are many methods of measuring EWF in both liquid and solid states [5].

When forming metallic alloys of *A*–*B* binary system by adding the second component *B* at concentrations x_2 from 0 to 1.0 at. fractions, it is formed in the surface layer an excess of concentration of the added component $B \Delta x_2^{\omega} = x_2^{\omega} - x_2$, where x_2^{ω} is concentration of the component *B* on the alloy's surface. This excess is caused with adsorption of the added component and results in deviation of the ST-isotherm $\sigma(x_2)$ from additive isotherm for ideal system. The deviation of ST $\Delta \sigma(x) = \sigma(x) - \sigma_{add}(x)$ and $\sigma_{add}(x) = \sigma(a)$, where a = fx; *a* and *f* is the activity and the activity coefficient, respectively.

Thus, the activity of the added component can be determined by value of $\Delta \sigma(x)$. Both theoretically and experimentally it is established that $\varphi(x)$ and $\sigma(x)$ of pure metals and alloys change symbatically depending on concentration of the added component.

In the case of A-B system in solid state we replace the $\sigma(x)$ -isotherm by $\varphi(x)$ -isotherm. It is shown in [6], that x_2^{ω} is determined by equation:

$$x_2^{\omega} = \frac{F \cdot x_2}{1 + (F) - x_2},$$
(1)

where x_2 is volume concentration of B.

Taking into account that $1 - x_2 = x_1$, we get:

$$\Delta x_2^{\omega} = x_2^{\omega} - x_2 = \frac{(F-1)x_1x_2}{1 + (F-1)x_2}.$$
(2)

The product of x_1 and x_2 in (2) includes in EWF-isotherm equation of binary system in the form of additional term:

$$\varphi(x) = \varphi_A x_1 + \varphi_B x_2 + \alpha \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x}.$$
(3)

In the general case, substituting x_2 , x_1 by x and (1-x), respectively, we obtain:

$$\varphi(x) = \varphi_A(1-x) + \varphi_B x + \alpha \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x},$$
(4)

where φ_A and φ_B are the EWF of pure components, *F* and α are constant values at constant pressure and temperature.

As an example, we consider Na–Cs system. It is shown in figure the EWF-isotherm of Na–Cs system built according to our experimental data [7].

To determine values of *F* and α , it needs to make up two equations of (4)-type for two values of EWF $\varphi(x_1)$ and $\varphi(x_2)$ and solve them simultaneously for *F* and α . If $\varphi_A(Na) = 2.40 \text{ eV}$, $\varphi_B(Cs) = 1.948 \text{ eV}$, $\varphi(x_1) = \varphi(0,1) = 2.001 \text{ eV}$, $\varphi(x_2) = \varphi(0,5) = 1.951 \text{ eV}$ then we obtain *F* = 58.067 and $\alpha = -0.4629$.



Figure. a) 1 – Experimental electron work function isotherm of Na–Cs system at 298 K [7]; 2 – additive isotherm; b) activity of Cs-component

To determine values of *F* and α , it needs to make up two equations of (4)-type for two values of EWF $\varphi(x_1)$ and $\varphi(x_2)$ and solve them simultaneously for *F* and α . If

Introducing F and α into (4) gives the EWF-isotherm equation for Na–Cs system:

$$\varphi(x) = (a + bx + cx^2)/(1 + \beta x),$$
(5)

where a = 2.40; b = 110.09; c = 0.650; $\beta = 57.07$.

When x = 0.1; 0.4 and 0.8 we obtain $\varphi = 2.001$ eV; 1.944 eV and 1.930 eV, respectively. The experimental data on EWF at x = 0.1; 0.4 and 0.8 equal to 2.001 eV, 1.950 eV and 1.948 eV, accordingly.

The activities of Cs-component can be determined by excess values $\Delta \varphi = \varphi_{add} - \varphi_{exp}(Cs)$, where

 $\varphi_{exp}(x_{Cs})$ are calculated by equation (5). The calculating data by equation (5) are in a satisfactory agreement with the experimental results.

References

1. Zadumkin S.N., Ibragimov Kh.I., Khokonov Kh.B. Equation relating the work function of an electron to the surface tension of metallic solutions // Phys. Chem. 1977. V. 51, N 1. P. 133–137.

2. Alchagirov B.B. Relationship between surface energy and the work function of an electron in binary metal solutions // Phys. Chem. 1990. V. 64, N 11. P. 2983–2987.

3. Ibragimov Kh.I., Korol'kov V.A. Electron work function in the physico-chemical studies. M.: INTERMET ENGINEERING, 2002. 526 p.

4. Taova T.M., Unezhev B.Kh. Methods of measuring the surface energy and surface tension of metals and alloys in solid state. Nalchik: KBSU, 2007. 53 p.

5. Alchagirov B.B., Lazarev V.B., Khokonov Kh.B. Electron work function of alkali metals and alloys on the basis of them // Reviews on thermophysical properties of substances. 1989. N 5 (79). P. 76–146.

6. Zadumkin S.N., Khokonov Kh.B. Physics of interface phenomena. Adsorption. Nalchik: KBSU, 1982. 45 p.

7. Alchagirov B.B., Arkhestov R.Kh., Khokonov Kh.B. The work function of the electron of the binary system sodium-cesium // Rasplavi. 1993. N 3. P. 22–27.

ХИМИЯ

УДК 54.05; 66.095.261.2

СИНТЕЗ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА НА ОСНОВЕ ДИХЛОР-, ДИБРОМБЕНЗОЛА

Ламашвили Л.С.*, Такова Д.Х., Хаширова С.Ю.

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

*luki-786.90@mail.ru

Накоплен большой экспериментальный материал по синтезу полифениленсульфида. Рассмотрен синтез полифениленсульфида на основе п-дихлорбензола, п-дибромбензола в среде апротонного полярного растворителя. Структура полученного полимера подтверждена методом инфракрасной спектроскопии.

Ключевые слова: полифениленсульфид, ПФС, п-дихлорбензол, п-дибромбензол, апротонный полярный растворитель, ик-спектроскопия.

SYNTHESIS OF POLYPHENYLENE SULFIDE BASED ON DICHLORO -, DIBROMOBENZENE

Lamashvili M.S., Takova D.Kh., Khashirova S.Yu.

Kabardino-Balkarian State University

A large amount of experimental material on the synthesis of polyphenylene sulfide has been accumulated. The synthesis of polyphenylene sulfide based on p-dichlorobenzene and p-dibromobenzene in an aprotic polar solvent is considered. The structure of the resulting polymer was confirmed by infrared spectroscopy.

Keywords: polyphenylene sulfide, PPS, p-dichlorobenzene, p-dibromobenzene, aprotic polar solvent, IR-spectroscopy.

Введение. Многочисленные исследования полифениленсульфида (ПФС), проводимые в настоящее время, побуждаются не только теоретическими, но и практическими потребностями [1]. С этой точки зрения ПФС представляет собой несомненный интерес как суперконструкционный термопласт, также являющийся полимером с высокой степенью кристалличности. Изделия из данного материала могут работать постоянно в интервале температур от -60 °C до +220 °C и выдерживать кратковременный нагрев до 260–270 °C. Он успешно заменяет не только другие пластики, но также реактопласты и металлы [2].

На данный момент накоплен большой экспериментальный материал по синтезу ПФС, область практического применения которого активно расширяется [3].

Целью нашей работы является синтез ПФС на основе дихлорбензола и дибромбензола.

Эксперементальная часть. Для синтеза ПФС использовались химически чистые вещества отечественного производства.

Синтез полифениленсульфида проводили поликонденсацией сульфида натрия и п-дихлорбензола (п-дибромбензола) по механизму нуклеофильного замещения при эквимольном соотношении в среде апротонного полярного растворителя при температуре 160–180 °C по схеме [4]:



Кристаллизационную воду из кристаллогидрата сульфида натрия удаляли путем предварительной отгонки из реакционной массы.

Процесс отгона азеотропы из реакционной среды является одним из важных моментов данного синтеза, так как лишняя вода влияет на температуру реакции. Обезвоживание среды позволяет исключить побочные процессы деструкции, следовательно, получить ПФС с большим выходом.

Синтез проводили без катализатора на протяжении 12 часов, далее подкисляли соляной кислотой и промывали до нейтральной среды. Сушили при 70 °С в течение 8 часов.

Структура синтезированного ПФС подтверждена ИК-спектроскопией.

Результаты и их обсуждение. Для получения полимеров с лучшей растворимостью в процессе поликонденсации используются ароматические соединения с различными заместителями, и в связи с этим авторы [5] провели исследования синтеза полифениленсульфидов на основе 1,4-дибромдурола и 1,3,5-три-(4-бром-фенил)бензола, п-дихлор- и п-дибромбензола. Со ссылкой на литературные источники был проведен синтез на основе п-дихлор- и п-дибромбензола. Выход данного продукта в первом случае составил 95 %, во втором гораздо меньше [6].

Полученный таким способом полифениленсульфид был исследован методом ИК-спектроскопии. Было выявлено, что основная полимерная молекула состоит из ароматических циклов, скелетным колебаниям связей (-C=C-) которых соответствуют найденные на ИК полосы поглощения в области 1580, 1480 и 1400 см⁻¹. Также были обнаружены пики полос в области 1080 и 1020 см⁻¹, соответствующие деформационным колебаниям (C-H). Пик, обнаруженный в области 750 см⁻¹, соответствует валентным колебаниям связей фенил–хлор, фенил–бром, а пик в области 1095 см⁻¹ – валентным колебаниям связи фенил–сера (*puc. 1 и 2*).



Выводы. Исходя из литературных данных и результатов проведенных исследований можно сделать вывод, что полученные авторами полимеры имеют линейное строение. Синтез полифениленсульфида на основе п-дихлорбензола является самым простым и экономически выгодным, но требует временных затрат, поэтому для сокращения времени процесса синтеза ПФС будут подобраны оптимальные каталитические условия.

Библиография

1. Сергеев В.А., Неделькин В.И., Шитиков В.К. Полиариленсульфиды: способы получения, строение и свойства // Успехи химии. 1978. Т. 47, № 11. С. 2065–2095.

2. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Неделькин В.И. Полиариленсульфиды – новый класс гетероцепных полимеров // Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М: ВИНИТИ, 1977. Т. 11. С. 53–83.

3. Шляхтер Р.А. Полисульфидные каучуки // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 3. С. 45–50.

4. Пат. США 5364928. Способ получения полиариленсульфидов / Carlton1. F. РЖХим. 1998. 24. С. 503П.

5. Пат. США 3919177. Поли-п-фениленсульфиды / Campbell R.W. РЖХим. 1976. 3. С. 368.

6. Пат. США 5328980. Способ получения полиариленсульфидов и смесей на их основе / О.Н. Decker, М.С. Yu // РЖХим. 1998. 24. С. 503П.

СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНОВ БЛОЧНОГО СТРОЕНИЯ

²Парчиева М.М., ²Ялхороева М.А., ¹Бажева Р.Ч.*, ²Инаркиева З.И., ¹Барокова Е.Б., ¹Хараев А.М.

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова ²Ингушский государственный университет

r.bazheva@mail.ru

Синтезированы модифицированные ароматические полиэфирсульфоны, содержащие дихлорэтиленовые и арилатные группы в основной цепи. Изучена кинетика синтеза полиэфирсульфонов методом акцепторно-каталитической поликонденсации. Показано, что свойство полученных полимеров зависит от соотношения исходных мономеров.

Ключевые слова: олигосульфон, полиэфирсульфон, бисфенол А, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилен, дихлорэтиленовая группа, акцепторно-каталитическая поликонденсация.

SYNTHESIS OF AROMATIC POLYETHERSULFONES BLOCK STRUCTURE

²Parchieva M.M., ²Yalkhoroeva M.A., ¹Bazheva R.Ch., ²Inarkieva Z.I., ¹Barokova E.B., ¹Kharaev A.M.

¹Kabardino-Balkarian State University ²Ingush State University

Synthesized modified aromatic polyethersulfones containing dichloroethylene and arylate groups in the main chain. The kinetics of the synthesis of polyethersulfones by the method of acceptor-catalytic poly-condensation was studied. It is shown that the property of the obtained polymers depends on the ratio of the starting monomers.

Keywords: oligosulfone, polyethersulfone, bisphenol A, 1,1-dichloro-2,2-di (4-hydroxyphenyl) ethylene, dichloroethylene group, acceptor-catalytic polycondensation.

Быстрые темпы развития техники требуют создания новых синтетических полимерных материалов, способных эксплуатироваться при достаточно жестких термических, механических и иных нагрузках. Одним из наиболее ценных свойств полисульфонов является хорошее сопротивление ползучести, особенно при высоких температурах. При комнатной температуре в пределах 1000 ч нагружения характеристики ползучести полисульфонов значительно лучше, чем у других конструкционных термопластов. Длительная прочность их при высоких температурах также выше, чем у других термопластов.

Полисульфоны устойчивы к термодеструкции как в инертной среде, так и в атмосфере воздуха, стойки в кислых и щелочных средах, растворах солей, спиртов, алифатических углеводородов, масел, эфиров, смазок, однако в хлорированных углеводородах и амидных растворителях они растворяются. Указанные свойства полисульфонов делают их незаменимыми в электротехнике, химической промышленности, в автомобилестроении. Из-за гидролитической стойкости, стерилизуемости и нетоксичности они широко применяются в медицине [1–6]. Цель настоящей работы – получение полиэфирсульфонов (ПЭС) с температурой длительной эксплуатации 200 °С и выше, обладающих высокой огнестойкостью и морозостойкостью, устойчивых к УФ-излучению.

Многочисленными исследованиями показано, что полимеры, содержащие дихлорэтиленовые группы, кроме огнестойкости, обладают высокими механическими и термическими свойствами [7–15].

Главным условием производства и применения полимерных материалов является дешевизна исходных материалов. Достаточно доступными для применения мономерами являются некоторые галогенсодержащие ненасыщенные производные хлораля и ДДТ, такие как 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилен (ДХДОФЭ), 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилен, хлорангидрид 1,1-дихлор-2,2-ди(4-карбоксифенил)этилена, дигалогенбензофеноны и другие. В ряде работ [12–15] показано, что бисфенол 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилен легко получается из хлораля и фенола, и полимеры на его основе характеризуются ценным комплексом эксплуатационных свойств. Наличие в мономере двух атомов хлора в сочетании с ненасыщенной связью обеспечивает полиэфирам на его основе высокую огнестойкость и хорошие показатели физико-химических свойств.

Предварительно методом высокотемпературной поликонденсации в среде диметилсульфоксида синтезирован олигосульфон ОАСО-10Д, взаимодействием динатриевой солью бисфенола и дихлордифенилсульфона (ДХДФС.) Для получения олигомера со средней степенью конденсации 10 мономеры брали в мольных соотношениях: бисфенол А: ДХДФС –11:10.

Синтез олигосульфонов осуществляли по следующей схеме:

I стадия:



При синтезе олигосульфонов поликонденсацией динатриевых солей бисфенолов с ДХДФС в среде диметилсульфоксида (ДМСО) необходимо строго соблюдать стехиометрическое соотношение исходных веществ. Для синтеза используется динатриевая (или дикалиевая) соль бисфенола, и при недостатке щелочи или наличия следов воды в ДМСО возможно присутствие самих бисфенолов или их мононатриевых солей в продукте реакции. Причиной торможения реакции в присутствии фенольных гидроксильных групп является сольватация феноксидных ионов на концах растущей цепи гидроксильными группами посредством образования водородных связей, приводящая к понижению реакционной способности нуклеофильных центров.

Избыток NaOH сверх теоретически необходимого в условиях синтеза олигомеров будет усиливать щелочной гидролиз галоидпроизводного компонента – дихлордифенилсульфона, нарушая тем самым эквимольное соотношение между феноксидными анионами и «активированными» галогенпроизводными, что приведет к образованию олигомеров с большим разбросом по молекулярной массе, т.е. различной степени конденсации. Не отрицая возможности образования и других продуктов щелочного гидролиза, отметим, что нарушение эквимольного соотношения фенолятов и галогенпроизводных будет происходить за счет образования малоактивного (за счет взаимной дезактивации) компонента, содержащего обе функциональные группы (феноксидную и галогенароматическую). С учетом вышесказанного авторами синтезированы модифицированные полиэфирсульфоны по следующей схеме:



Синтез полиэфирсульфонов проводили методом акцепторно-каталитической поликонденсации в среде 1,2-дихлорэтана. Соотношение бисфенолов менялось от 0 до 100 мольных процентов. Количество олигосульфона со степенью поликонденсации n=10 (ОАСО-10Д) бралось постоянным и составляло 10 масс. % от общего количества бисфенолов.

Полиэфиры получены с высокими вязкостными показателями (0,90–1,25 дл/г) и количественным выходом. Строение полученных сополиэфиров подтверждено ИК-спектроскопией и элементным анализом. Наличие на спектрах соответствующих полос поглощения и отсутствие полос для гидроксильных групп подтверждают получение полимеров указанной структуры. В ИК-спектрах полимеров присутствуют полосы поглощения, соответствующие: сложноэфирным связям (1200–1250, 1735, 1740 см⁻¹); изопропилиденовой группе в остатке бисфенола A (1290–1365, 1385, 1415–1465, 2930–2980 см⁻¹), группе> C=CCl₂ (980 см⁻¹), сульфонильным группам олигосульфонов (560–570, 1150–1170, 1290, 1300, 1320 см⁻¹), что свидетельствует об образовании полимеров заданной структуры. Рентгеноструктурный анализ пленочных образцов полимеров, полученных методом полива из раствора, показал, что они имеют аморфную структуру. Исследования проводились с помощью дифрактометра ДРОН-6 в режиме шагового сканирования с длиной волны 1,54051 Å.

Исследование полидисперсности сополимеров показало, что порог коагуляции полиэфиров на основе бисфенола ДХДОФЭ и бисфенола А возрастает с увеличением содержания хлорсодержащего компонента, что связано с полярностью > C=CCl₂-групп, и соответственно, лучшей растворимостью данных полимеров.

Таким образом, исследована возможность получения высокомолекулярных полиэфирсульфонов блочного строения с использованием различных методов поликонденсации: высокотемпературной и акцепторно-каталитической. Методами ИК-спектроскопии, элементного, рентгенофазового анализов доказано образование полимеров заданной структуры.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-18063.

Библиография

1. Болотина Л.М, Чеботарев В.П. Развитие исследований в области химии и технологии ароматических полисульфонов // Пластические массы. 2003. № 11. С. 3–7.

2. Альперн В.Д., Каграманов З.Г. Сульфоновые полимеры фирмы SOLVAY. Свойства и применение // Пластические массы. 2006. № 11. С. 3–6.

3. Снесаревский В.П. Применение материалов фирмы «ПОЛИПЛАСТИК» в производстве автомобильного электрооборудования // Пластические массы. 2001. № 6. С. 36–38.

4. Kharaev A.M., Bazheva R.Ch., Barokova E.B., Umerova T.R. Block-copolysulfonarilates of polycondensational type // Modern Tendencies in Organic and Bioorganic Chemistry: Today and Tomorrow. Chapter 17. 2008. P. 211–214.

5. Зенитова Л.А. Полисульфон как функциональный полимерный материал и его производство // Международный научно-исследовательский журнал. 2012. № 6 (6). С. 23–28.

6. Штейнберг Е.М., Сергеева Е.А., Зенитова Л.А., Абдуллин И.Ш. Применение и производство полисульфона. Обзор // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15, № 20. С. 168–171.

7. Kharaev A.M., Shaov A.Kh., Bazheva R.Ch. The synthesis and stabilization of polymers. Saarbrücken, 2013. 300 p.

8. Kharayev A.M., Bazheva R.C., Chayka A.A. Aromatic block-copolyethers as prospective heat resistant constructive materials: Polymers, Polymer Blends // Polymer Composites and Filled Polymers: Synthesis, Properties and Applications. 2006. C. 115–120.

9. Barokova E.B., Bazheva R.Ch., Haraev A.M. Oligosulphones on the basis of 1,1-dichlor-2,2-di(4-oxyphenyl)-Ethylene and 4,4'-dichlordiphenyl-sulphone obtained by high-temperatur e polycondensation // J. of the Tribological Association. V. 16, N 2. 2010. P. 284–287.

10. Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Инаркиева З.И., Бесланеева З.Л. Сополикарбонаты, содержащие дихлорэтиленовые группы в основной цепи // Пластические массы. 2017. № 3-4. С. 32–35.

11. Kharayev A.M., Mikitaev A.K., Bazheva R.C., Zaikov G.E. The synthesis and properties of unsaturated halogen-containing poly (arylene ether ketone)s // Monomers, Oligomers, Polymers, Composites and Nanocomposites Research synthesis Properties and Applications. USA. 2009. C. 103–114.

12. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Лукожев Р.В., Инаркиева З.И., Барокова Е.Б. Синтез и свойства полиариленэфиркетонов на основе некоторых производных хлораля // Пластические массы. 2014. № 5-6. С. 24–28.

13. Barokova E.B., Kharaev A.M., Bazheva R.C., Umerova T.R. Block-copolysulfonarilates of polycondensational type // Modern Tendencies in Organic and Bioorganic Chemistry: Today and Tomorrow Mikitaev A., Ligidov M.K., Zaikov G.E. New York: 2008. P. 211–214.

14. Kharaev A.M., Bazheva R.C., Barokova E.B., Istepanova O.L., Kharaeva R.A., Chaika A.A. Fireproof aromatic block copolymer resin on the basis of 1,1-dichlor-2,2 di(n-oxyphenyl) ethylene // Modern Tendencies in Organic and Bioorganic Chemistry: Today and Tomorrow Mikitaev A., Ligidov M.K., Zaikov G.E. New York: 2008. P. 219–222.

15. Bazheva R. Ch., Borodulin A.S., Kalinnikov A.N., Charaev A.M. Polymer composites based on halogen-containing oligoethers // IOP Conference Series: materials science and engineering, V. 683. 012051 [Электронный ресурс]. – Режим оступа: https://doi.org/10.1088/1757-899X/683/1/012051.

СИНТЕЗ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДОВ С РАЗЛИЧНЫМ МОЛЬНЫМ СООТНОШЕНИЕМ ИСХОДНЫХ МОНОМЕРОВ

Такова Д.Х.*, Ламашвили Л.С., Хаширова С.Ю.

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

*d.tackova@yandex.ru

Приведен процесс поликонденсации полифениленсульфида в среде апротонного полярного растворителя. Строение полученных полимеров подтверждено методом инфракрасной спектроскопии. Обнаружено, что синтезированные полимеры обладают достаточной термостабильностью.

Ключевые слова: полифениленсульфиды, n-дихлорбензол, девятиводный сульфид натрия, Nметилпирролидон, синтез.

SYNTHESIS OF POLYPHENYLENESULFIDES WITH DIFFERENT MOLE RATIO OF INITIAL MONOMERS

Takova D. Kh., Lamashvili M.S. Khashirova S.Yu.

Kabardino-Balkarian State University

The process of polycondensation of polyphenylene sulfide in an aprotic polar solvent is described. The structure of the obtained polymers was confirmed by infrared spectroscopy. It was found that the synthesized polymers have sufficient thermal stability.

Keywords: polyphenylene sulfides, n-dichlorobenzene, sodium sulfide, N-methylpyrrolidone, synthesis.

Введение. Развитие науки и техники ставит перед исследователями в области химии высокомолекулярных соединений задачу создания полимеров и материалов на их основе, предназначенных для работы в условиях повышенных температур, механических воздействий, агрессивных сред и других неблагоприятных факторов. Гетероцепные полимеры по своей научной и практической значимости занимают особое место среди синтетических полимерных материалов, таких как полифениленсульфиды, полиэфирсульфоны, полиэфиркетоны и полиэфиримиды. На мировом рынке особое место занимает полифениленсульфид (ПФС) – полимер линейного строения, в молекуле которого чередуются бензольные кольца, связанные в параположении с атомами серы.

В настоящее время в РФ композиции на основе полифениленсульфида используются исключительно импортного производства, в связи с чем в рамках импортозамещения целесообразным является необходимость освоения производства композиций ПФС со свойствами на уровне зарубежных прототипов. Полифениленсульфид обладает высокой стойкостью к гидролизам. Из-за наполнения стекловолокном прочность в горячей воде падает в течение первых 6–8 недель примерно до 50 % изначального значения. Это состояние стабилизируется и может быть заранее конструктивно учтено. Максимальное впитывание воды при 23 °С составляет примерно 0,05 %.

Изменения массы не происходит. ПФС не рекомендуется применять в качестве подшипникового материала. Благодаря отличным электрическим, механическим и термическим свойствам этот материал находит широкое применение в области электротехники и электроники [1–2]. Технология получения полифениленсульфида разнообразна, как за рубежом, так и в отечественном производстве, но все они в одинаковой степени имеют ряд технологических, ресурсных, экологических ограничений.

Впервые ПФС был получен в 1897 г. [3], но из-за низкой текучести он не был использован. В 1947 г. синтез ПФС был проведен в Канаде [4]. Отмечена высокая химическая стойкость и высокая термостабильность полимера, полученного в реакции смеси п-дихлорбензола, серы и углекислого натрия. Реакцию проводили при температуре 300–340 °C в запаянной трубке, и она носила ярко выраженный экзотермический характер, в связи с чем было довольно трудно осуществить контроль реакции [5]. Другим способом проводят самоконденсацию бром- (или хлор) тиофенолятов щелочных металлов в растворе пиридина в атмосфере аргона при температуре около 250 °C под давлением. Оба этих способа практически не применялись: первый из-за технических трудностей, а второй, очевидно, из-за малодоступности сырья [6].

Экспериментальная часть. Благодаря работам Эдмондса и Хилла [7], проведенным в лабораториях фирмы Phillips Petroleum, стало возможным освоение производственного процесса получения полифениленсульфидов. Процесс фирмы Phillips заключался в проведении реакции п-дихлорбензола с сернистым натрием в полярном растворителе N-метилпирролидоне (N-MII). Таким образом, наиболее промышленно освоенным методом получения полифениленсульфида считается высокотемпературная поликонденсация n-дихлорбензола с сульфидом натрия [8–9]:

$$Cl \longrightarrow Cl + Na_2S \longrightarrow [-(O) - S -]_n - + 2NaCl$$

Синтез проводили в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой. Предварительно заливали N-метилпирролидон, нагревали до определенной температуры и добавляли девятиводный сульфид натрия. Полученную смесь нагревали при перемешивании в токе азота в течение 1–1,5 часов, отгоняя воду из реакционной массы. После отгона воды в реакционную смесь добавляли n-дихлорбензол, и далее реакцию поликонденсации проводили при 180–200 °C в течение 6 часов. Смесь охлаждали до 80 °C, добавляли дистиллированную воду и перемешивали еще 20 минут при температуре 100 °C. Полученную смесь подкисляли соляной кислотой, а затем отфильтровывали и промывали полученный порошок. После очистки полимер сушили в вакуумном шкафу.

Обсуждение результатов. Синтезированные порошки ПФС представляют собой вещества светло-серого цвета, не растворимые в органических растворителях при нормальных условиях.

Таблица

N⁰	Исходное мольное соотношение	Тпл	т, час	Выход, %
п/п	n-дихлорбензола и девятиводного			
	сульфида натрия			
1	1:1	210–235	6	24
2	1:1,02	215–255	6	54,4
3	1,2:1	180–200	6	17
4	1,02:1	190–210	6	22
5	1:1,2	185–205	6	26,3

Зависимость температуры и выхода продукта от соотношения исходных мономеров

Исходя из приведенных в *таблице* данных можно обнаружить, что выход продукта ПФС в значительной степени зависит от соотношения исходных мономеров. Об этой зависимости говорят и авторы в работе [5]. Как показали исследования, именно при эквимолекулярном соотношении 1:1,02 1,4-дихлорбензола и сульфида натрия соответственно нами получен полифениленсульфид с высокими значениями молекулярной массы, о чем свидетельствует высокое значение температуры плавления полимера. Важно отметить нецелесообразность проведения синтеза ПФС при более высоких температурах (выше 200 °С). В работе [10] авторы отмечают негативное влияние повышения температуры на конечный продукт синтеза – ПФС. Строение полученного таким способом ПФС подтверждали методом ИК-спектроскопии (*puc. 1*). Было выявлено, что основная полимерная молекула состоит из ароматических циклов.



Рис. 1. ИК-спектр полифениленсульфида

Расшифровка спектров проводилась исходя из предположения, что они включают в себя полосы поглощения, относящиеся к мономерному звену цепи:



Как видно из *рис.* 1, спектр линейного ПФС включает в себя полосу поглощения 1095 см⁻¹, соответствующую валентным колебаниям связи фенил–сера. Внеплоскостные деформационные колебания (С–Н) дипаразамещённого бензольного кольца соответствуют ярко выраженной полосе 820 см⁻¹. Плоскостные деформационные колебания (С–Н) наблюдаются при 1080 и 1020 см⁻¹. Полосы поглощения 1580, 1480 и 1400 см⁻¹ соответствуют скелетным колебаниям связей (–С=С–) в ароматическом кольце. Наличие полосы при 750 см⁻¹ (валентные колебания связи фенил–хлор) говорит о присутствии атома хлора в макромолекуле ПФС. Полученные результаты показывают, что строение ПФС соответствует литературным данным [11–14].

Термогравиметрический анализ (ТГА) полимерных материалов позволяет прогнозировать их поведение при действии соответствующих температур. Полученный авторами ПФС стабилен до 300 °C; интенсивная потеря массы происходит при 398 °C, а температура 620 °C дает коксовый остаток 5 %. Как показал ТГА, синтезированный полимер в процессе термического воздействия подвергается значительным изменениям (*puc. 2*).



Рис. 2. ТГА полифениленсульфида

Выводы. Полифениленсульфид принадлежит к классу полиариленов – теплостойких термопластов. Наряду с высокой теплостойкостью, прочностью, гидролизо-химической стойкостью и хорошими диэлектрическими и антифрикционными свойствами он имеет также и неудовлетворительные технологические свойства. Технология получения ПФС имеет определенные сложности, решением которых и поиском новых способов получения данного полимера занимаются зарубежные и отечественные исследователи. В работе высокотемпературным способом получен ПФС, содержащие низкомолекулярные фракции, которые влияют на термостойкость полимера. Проведенные исследования показали, что высокая термическая и термоокислительная устойчивость композиций ПФС может быть эффективно достигнута за счет комплексного подхода. Дальнейшая работа будет направлена на поиск классических антиоксидантов, катализаторов и реакционноспособных модификаторов.

Библиография

1. Виноградова С.В., Васиев В.А. Поликонденсационные процессы и полимеры. – М.: Наука, 2000. 373 с.

2. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. – СПб.: Профессия, 2006. 624 с.

3. Grenvesse P. Polymer / Bulletin de la Société Chimique. 1897. V. 17. P. 599-605.

4. Пат. США 2513188. Mixed phenylene sulfide resins / Macallum A.D. 1950. V. 41. P. 457-460.

5. Пат. США 3354129. Production of polymers from aromatic compounds / Edmonds J.J., Hill H.H. 1967. V. 22. P. 406–410.

6. Пат. США 2538941. Process for producing aromatic sulfide and the resultant products / Macallum A.D. 1948. № 13. Р. 154–159.

7. Пат. США 3274165. Method for preparing linear polyarylene sulfide / Carrington W.K., Handovits C.E., Lenz R.W. 1966. V. 41. P. 333–358.

8. Пат. SU 816134. Способ получения полифениленсульфидов / Сергеев В.А., Неделькин В.И., Андрианова О.Б., Денисова М.С., Ливен А.В., Юнников В.В. 1985. Т. 49, № 6. С. 3–10.

9. Short I.N., Hill H.W. Polyphenylene sulfide coating and molding resins // Chemical Technology. 1976. V. 16, N 12. P. 831–835.

10. Пат. США 3786035. Alkali metal sulfide-arylene sulfide polymer process // Scoggin J.S. РЖХим. 1974. № 23. С. 451–456.

11. Коршак В.В. Термостойкие полимеры. М., 1978. 418 с.

12. Коршак В.В. Исследование свойств соолигополифениленсульфидов // Высокомолекулярные соединения А. 1981. Т. 23, № 3. С. 814-818.

13. Коршак В.В. О закономерностях термодеструкции ПФС // Высокомолекулярные соединения А. 1980. Т. 22, № 9. С. 2121–2126.

14. Сергеев А.В. Структурирование ПФС на воздухе // Высокомолекулярные соединения. 1979. Т. 21, № 5. С. 396–398.

УДК 678.674(043)

КОНДЕНСАЦИОННЫЕ МОНОМЕРЫ И ПОЛИЭФИРКЕТОНЫ НА ИХ ОСНОВЕ

¹Чуков Н.А.*, ¹Бородулин А.С., ²Керефов Т.О., ²Козлова Е.Е., ²Хашхожева Р.Р.

¹Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана ²АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (АО «ВНИИХТ»)

*chucov83@mail.ru

В рамках настоящего исследования получены новые ароматические диоксисоединения, на основе которых получены полиэфиркетоны. Предложены методы и условия синтеза мономеров и полиэфиркетонов. Изучены некоторые свойства полиэфиркетонов.

Ключевые слова: полиэфиркетон, акцепторно-каталитическая поликонденсация, высокотемпературная поликонденсация, теплостойкость, огнестойкость.

CONDENSATION MONOMERS AND POLYETHERKETONES BASED ON THEM

¹Chukov N.A., ¹Borodulin A.S., ²Kerefov T.O., ²Kozlova E.E., ²Khashkhozheva R.R.

¹Moscow State Technical University ²JSC «VNIIKhT»

Within the framework of this study, new aromatic dioxy compounds were obtained, on the basis of which polyether ketones were obtained. Methods and conditions for the synthesis of monomers and polyether ketones are proposed. Some properties of polyether ketones have been studied.

Keywords: polyether ketone, acceptor-catalytic polycondensation, high-temperature polycondensation, heat resistance, fire resistance.

В настоящее время наиболее перспективными являются полимерные композиционные материалы, используемые в авиастроении, автомобилестроении, машиностроении. В ряде случаев полимерные материалы обеспечивают не только замену металлов и сплавов, но повышают надежность и долговечность изделий. Однако в настоящее время ассортимент таких материалов, выпускаемых промышленностью, незначителен.

Полиэфиркетон на основе гидрохинона считается суперконструкционным полимером, что делает его достаточно дорогим, поэтому сферы применения этого материала существенно ограничиваются, и применяется он только в самых необходимых случаях. Практически все ПЭК обладают высокой степенью кристалличности, зависящей от соотношения простых эфирных связей и кетонных групп. Чем выше содержание кето-групп по отношению к эфирной, тем более жесткой становится полимерная цепь и, как следствие, возрастает температура переработки полимера [1–6].

Одним из направлений настоящей работы явилось расширение ассортимента полиариленэфиркетонов за счет использования новых мономеров, в том числе с целью улучшения растворимости ПЭК в органических растворителях и улучшения перерабатываемости.

Полиэфиркетоны, полученные методом высокотемпературной поликонденсаций реакцией нуклеофильного замещения, нашли широкое применение в промышленных масштабах. Основным преимуществом данного метода производства ПЭК является использование в синтезе бисфенолов и дигалогенароматических соединений различной структуры, что позволяет варьировать свойства в широком диапазоне. Существуют также многочисленные способы получения полиэфиркетонов, заключающиеся в усовершенствовании существующих. Синтез проводится в различных растворителях и температурных режимах, при разных соотношениях исходных мономеров и олигомеров, в одну или несколько стадий [7–10].

Как известно, условия синтеза подобных полимеров определяются рядом факторов: химической природой функциональных групп, химическим строением нуклеофильного и электрофильного реагентов, природой растворителя, концентрацией и соотношением реагирующих веществ, температурой реакции, характером возможных побочных реакций и др.

С целью получения новых полиэфиркетонов, обладающих хорошими физико-механическими, термическими показателями, высокой огнестойкостью в сочетании с хорошей перерабатываемостью авторами синтезированы новые мономеры, содержащие карбонатные группы, для дальнейшего синтеза полиэфиркетонов на их основе. В частности, синтезированы 2 новых мономера по следующей схеме:



где х=H в случае получения 2,2-ди-[4,4'{1'1'-дихлор-2'-(4''-оксифенил)этиленил}фенилкарбонат]пропана (I); х = Br в случае получения 2,2-ди-[4,4'{1,1'-дихлор-2'-(4''-окси-3'',5''-дибромфенил)-этиленил}2',6'-ди-бромфеноксифенилкарбонат]пропана (II):

Диоксисоединения 2,2-ди-[4,4'{1'1'-дихлор-2'-(4"-оксифенил)этиленил}-фенилкарбонат]пропан (мономер I) синтезирован взаимодействием бисхлорформиата 4,4'-диоксидифенилпропана с 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этиленом; 2,2-ди-[4,4'{1,1'-дихлор-2'-(4"-окси-3",5"-дибромфенил)-этиленил}2',6'-дибромфеноксифенилкарбонат]пропан (мономер II) синтезирован взаимодействием бисхлорформиата 4,4'-диоксидифенилпропана с 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этиленом. Реакцию проводили методом акцепторно-каталитической поликонденсации.



Для данных мономеров методом элементного состава, ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа изучен состав и строение. Так, на ИК-спектрах (ИК-спектрометр «SPECTRUM TWO» фирмы Perkin Elmer с использованием порошкообразных образцов в диапазоне от 4000 до 450 см⁻¹) обнаружены полосы, соответствующие изопропилиденовой группе в остатке бисхлорформиата бисфенола А 2960–2980 см⁻¹; гидроксильным группам 3300–3600 см⁻¹; группе Ar₂ – C = CCl₂ в области 980 см⁻¹, группе С– Вг в области 600–500 см⁻¹. Рентгеноструктурный анализ, проведенный на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6.0 на медном K_{α} -излучении с длиной волны 1,54051A в интервале углов θ –7÷45° с заданным шагом 1° в минуту при точности измерения углов дифракции 0,030 градуса, показал аморфность данных соединений.

Основные характеристики и условия синтеза данных диоксисоединений представлены в табл. 1.

Таблица 1

Moulo	т			Co		0/		т
IVIOHO-	синтеза,	kat	т мин	содержание, %				разм
мер	°C	Nat	ς, ινινιτι	С	Н	OH	теперасч	°C
I	20_25	ТЭА	50–60	64,1/65,0	3,8/3,7	4,04/4,08	842,5	83–85
II	20-25	104	45–50	63,2/63,3	3,4/3,5	2,32/2,28	1467,7	78–79

Некоторые характеристики мономеров

*- в числителе - вычислено, в знаменателе - найдено

В рамках данного исследования синтез новых полиэфиркетонов на основе синтезированных мономеров осуществлялся методом высокотемпературной поликонденсации по реакции нуклеофильного замещения по следующей схеме:



Получены сополиэфиркетоны с различным соотношением исходных мономеров. Синтез сополиэфиров осуществляли постадийно, что предполагало возможность остановки реакции на стадиях образования форполимера. При совместном использовании обоих диоксисоединений получали сополиэфиркетоны двухэтапно: сначала реакцию проводили с n-дигидроксибензолом при 200–320 °C, затем с мономером I (II) при 180 °C. Общая продолжительность синтеза во всех случаях составляла 5–6 часов. ПЭК получены с относительно высокими показателями приведенной вязкости (от 0,5 до 0,8 дл/г). Наиболее высокие вязкости дает мономер I (*табл. 2*).

Таблица 2

Растворимость полиэфиркетонов в некоторых органических растворителях

Растворимость	ГХ:І состава	ГХ:II состава	ПЭК на	основе
при 20 °С	50:50% моль	50:50% моль	C-2	ТБС-2
Хлороформ	Р	Р	Р	Р
Диоксан	НБ	НБ	НБ	НБ
Этанол	Н	Н	Н	Н
MX	Р	Р	Р	Р
ДМСО	Р	Р	Р	Р
τΓΦ	Р	Р	Р	Н
ТХЭ	Р	Р	Р	Р
CCl ₄	НБ	НБ	Р	Р
ДМФА	Р	Р	Р	Р
ДМА	Р	Р	Р	Р
ДХУК	Р	P	P	Р

Как видно из *табл.* 2, ПЭК хорошо растворимы в ряде органических растворителей, и методом полива из этих растворителей получены прозрачные и прочные пленки. Для сравнения также приведены растворимость ПЭК на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена (С-2) и 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена (ТБС-2). Данное обстоятельство дает основание для возможного использования данных полиэфиркетонов не только в традиционных, но и в совершенно новых областях.

Проведено детальное изучение условий синтеза новых ПЭК. Некоторые свойства синтезированных сополиэфиркетонов приведены в *табл. 3*.

Таблица 3

Соотношение ди	оксисоединений	Выход,	Т _с .,	Т _{разл} .,	δ _{разр.,}	ΚИ,
I	ГХ	%	°C	2%, ⁰ C	МПа	%
-	100	94	151	470	105	34
50	50	96	165	427	79	41
100	-	98	170	415	75	44
II	ГХ					
50	50	95	185	402	124	49
100	-	97	195	386	136	53

Свойства ПЭК

Как показали исследования, сополиэфиркетоны на основе мономеров I и II по температуре стеклования существенно отличаются от широко известного ПЭЭК на основе гидрохинона, что связано с наличием в структурах данных ПЭК большого количества ненасыщенных полярных дихлорэтиленовых групп и особенно объемных атомов брома (в случае мономера II).

Однако ПЭК на основе I и II значительно уступают ПЭЭК на основе гидрохинона по термоокислительной стойкости. Здесь уже существенно сказывается роль термически неустойчивых сложноэфирных связей, содержащихся в данных ПЭК.

Следует обратить внимание на высокие прочностные свойства сополиэфиркетонов, содержащих остатки мономера II. Эти результаты не являются неожиданностью. Ранее в ряде работ было показано, что полимеры подобной структуры с дихлорэтиленовой группой и атомами брома характеризуются высокими показателями разрывной прочности (до 160 МПа), и это объяснялось затруднением движения макромолекул относительно друг друга за счет зацепления полярными объемными боковыми атомами брома [11–17].

Как и следовало ожидать, сополиэфиркетоны, содержащие атомы галогена, особенно брома, показывают высокие показатели КИ. Данное свойство в сочетании с высокой прочностью на разрыв дает полагать, что синтезированные в объеме настоящей работы сополиэфиркетоны могут найти широкое применение в различных областях техники в качестве негорючих конструкционных и пленочных материалов.

Таким образом, в ходе работы в условиях низкотемпературной поликонденсации получены не описанные ранее ароматические диоксисоединения, которые в условиях высокотемпературной поликонденсации легко вступают в реакцию с дифторбензофеноном, вводимых в реакционную систему в различной последовательности, с образованием высокомолекулярных ПЭК. Особенностью синтезированных ПЭК, по сравнению с ПЭЭК, является значительная разница в температурах стеклования и хорошая растворимость в ряде органических растворителей, что открывает широкие возможности для их переработки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-18075 мк «Создание методов синтеза и исследование влияния структуры и соотношения компонентов на свойства теплостойких не менее 200 °С термопластичных связующих классов полиариленэфиркетонов и полиэфиримидов, в том числе, на основе дихлорбензофенона (при пониженных температурах) для создания связующих для пропитки стеклянных и углеродных армирующих наполнителей»

Библиография

1. Mullins M.J., Woo E.P. The synthesis and properties of poly(aromatic ketones) // Journal of Macromolecular Science. 1987. V. 27, N 2. P. 313–341.

2. Lakshman R.V. Polyether ketones // Journal of Macromolecular Science. 1995. V. 35, N 4. P. 661-712.

3. Mohanty D.K., Lin T.S., Ward T.C., McGrath J.E. Novel synthesis of thermoplastic semicrystalline poly(arylene ether ketone) // Int. SAMPESymp. Exp. 1986. V. 31. P. 945–955.95.

4. Kricheldorf H.R., Bier G. New polymer syntheses: II. Preparation of aromatic poly(ether ketone)s from silylated bisphenols // Polymer. 1984. V. 25, N 8. P. 1151–1156.

5. Хараев А.М., Бажева Р.Ч. Полиэфирэфиркетоны: синтез, свойства, применение (обзор) // Пластические массы. 2018. № 7-8. С. 15–23.

6. Borodulin A.S., Kalinnikov A.N., Bazheva R.Ch., Kharaev A.M., Beshtoev B.Z. Receipt and investigation of performance characteristics of super constructions polyesters // International Journal of Mechanical Engineering and Technology. 2018. V. 9, № 13. P. 1117–1127.

7. Borodulin A., Kalinnikov A., Tereshkov A., Kharaev A. New polymeric binders for the production of composites // Proceedings: materials today. 2019. P. 139–143.

8. Borodulin A.S., Kharaev A.M., Kalinnikov A.N., Bazheva R.Ch., Kvashin V.A., Beshtoev B.Z. Synthesis and performance characteristics of superstructure polyethers // Key Engineering Materials. 2019. P. 307–311.

9. Kharaev A.M., Bazheva R.Ch., Borodulin A.S., Salamov A.Kh. Synthesis and properties of soluble aromatic polyetheretherketones // Systematic Reviews in Pharmacy. 2020. V. 11, N 6. P. 315–321.

10. Bazheva R.C., Charaev A.M., Borodulin A.S., Kalinnikov A.N. Polymer composites based on halogen-containing oligoethers: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 1-st International Conference on Composites // Advances in Composite Science and Technologies. 2019. P. 012051.

11. Kharaev A., Oshroeva R., Bazheva R., Sakhtueva L., Kumykov V., Zaikov G. Synthesis and properties of halogen containing simple and complex block copolyethers // Chemistry and Chemical Technology. 2017. V. 11, N 2. P. 166–170.

12. Bazheva R.Ch., Borodulin A.S., Kalinnikov A.N., Kharaev A.M. Polymer composites based on halogen-containing oligoethers: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering // Collection of materials of the international conference. 2019. P. 012051.

13. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Бегиева М.Б., Шаов А.Х. Синтез и свойства ароматических полиэфирсульфокетонов // Пластические массы. 2018. № 9–10. С. 22–25.

14. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Хараева Р.А., Лукожев Р.В., Инаркиева З.И. Синтез и свойства ненасыщенных блок-сополиэфиркетонов // Пластические массы. 2016. № 1–2. С. 24–27.

15. Kalinnikov A.N., Borodulin A.S., Kharaev A.M., Bazheva R.C., Balkarova S.B., Kharaeva R.A. Polyetherketones based on 1,1-dichloro-2,2-di(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl) ethylene // Key Engineering Materials. 2019. V. 816 KEM. P. 302–306.

16. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Лукожев Р.В., Инаркиева З.И., Барокова Е.Б. Синтез и свойства полиариленэфиркетонов на основе некоторых производных хлораля // Пластические массы. 2014. № 5-6. С. 24–28.

17. Kharaev A.M., Bazheva R.Ch., Begieva M.B., Nelyub V.A., Borodulin A.S. Polyethersulfones with improved thermophysical properties // Polymer Science. Series D. 2019. V. 12, N 1. P. 24–28.

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНЫ С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

²Ялхороева М.А., ²Парчиева М.М., ¹Конгапшев А.А., ²Инаркиева З.И., ¹Бажева Р.Ч., ¹Хараев А.М.

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова ²Ингушский государственный университет

*asker.kongapshev.93@bk.ru

Синтезированы модифицированные ароматические полиэфирсульфоны. Показано, что свойство полученных полимеров зависит от соотношения исходных мономеров. Наличие в исходном мономере двух атомов хлора в сочетании с ненасыщенной связью обеспечивает полиэфирсульфонам на его основе высокую огнестойкость и хорошие показатели физико-химических свойств, в том числе и морозостойкость.

Ключевые слова: полиэфирсульфоны, морозостойкость, бисфенол А, 1,1-дихлор-2,2-ди(4оксифенил)этилен, огнестойкость, дихлорэтиленовая группа.

AROMATIC POLYETHERSULPHONES WITH IMPROVED PERFORMANCE CHARACTERISTICS

²Yalkhoroeva M.A., ²Parchieva M.M., ¹Kongapshev A.A., ²Inarkieva Z.I., ¹Bazheva R.Ch., ¹Kharaev A.M.

> ¹Kabardino-Balkarian State University ²Ingush State University

Modified aromatic polyethersulfones are synthesized. It is shown that the property of the obtained polymers depends on the ratio of the starting monomers. The presence of two chlorine atoms in the initial monomer in combination with an unsaturated bond provides the polyethersulfones based on it with high fire resistance and good physical and chemical properties, including frost resistance.

Keywords: polyethersulfones, frost resistance, bisphenol A, 1,1-dichloro-2,2-di (4-hydroxyphenyl)ethylene, fire resistance, dichloroethylene group.

Быстрое развитие техники требует создания новых полимеров с заранее заданным комплексом ценных свойств и работающих под воздействием различных внешних условий. Таковыми являются ароматические полисульфоны и полиэфирсульфоны, обладающие комплексом ценных эксплуатационных свойств. При этом себестоимость и энергетические затраты на их синтез сравнительно невысоки [1–7].

Однако полисульфоны не лишены и недостатков, одним из которых является частичная или полная потеря эксплуатационных свойств при низких температурах, то есть ограниченная морозостойкость.

Морозостойкость полимеров – способность материалов сохранять свои эксплуатационные свойства при низких (отрицательных) температурах. Проблема морозостойкости актуальна практически для всех сфер применения полимерных материалов: бытовой сферы, строительства и ЖКХ, в транспортных отраслях (автомобильной, судостроительной, космической и авиационной промышленности). Химическое строение, а также физическое состояние полимерного материала может существенно сказываться на показателях морозостойкости материалов. Возможность применения в условиях Севера достаточно хорошо зарекомендовавших себя в умеренном климате полимерных материалов является актуальной проблемой современного материаловедения.

Основными путями повышения морозостойкости аморфных полимеров является пластификация низкомолекулярными и полимерными пластификаторами, а кристаллических – сополимеризация и модификация, то есть изменение свойств полимеров путем химического взаимодействия их с низкомолекулярными модификаторами.

Цель настоящей работы – получение полиэфирсульфонов (ПЭС) с температурой длительной эксплуатации 200 °С и выше, обладающих высокой огнестойкостью и морозостойкостью, устойчивых к УФ-излучению.

Многочисленными исследованиями показано, что полимеры, содержащие дихлорэтиленовые группы, кроме огнестойкости, обладают высокими механическими и термическими свойствами [8–10].

С учетом вышесказанного нами синтезированы модифицированные полиэфирсульфоны по следующей схеме:



Синтез олигосульфона проводили методом высокотемпературной поликонденсации в среде диметилсульфоксида [8]. Синтез полимеров проводили методом акцепторно-каталитической поликонденсации в среде 1,2-дихлорэтана. Соотношение бисфенолов менялось от 0 до 100 мольных процентов. Количество олигосульфона со степенью поликонденсации n=10 (ОАСО-10Д) бралось постоянным и составляло 10 масс. % от общего количества бисфенолов.

Строение полученных сополиэфиров подтверждено ИК-спектроскопией, проведен рентгенофазовый анализ, изучена полидисперсность. Исследование полидисперсности сополимеров показало, что порог коагуляции полиэфиров на основе бисфенола ДХДОФЭ и бисфенола А возрастает с увеличением содержания хлорсодержащего компонента, что связано с полярностью> C=CCl₂–групп и в связи с этим лучшей растворимостью данных полимеров.

Наличие на дифференциальных кривых турбидиметрического титрования сополимеров одного максимума подтверждает образование сополимеров, а не смеси гомополимеров (*puc. 1*). Полидисперсность сополимеров определяли методом турбидиметрического титрования на фотокалориметре ФЭК 56М. В качестве растворителя использовали 1,2-дихлорэтан, осадителя – изопропиловый спирт.

На дифференциальных кривых титрования, построенных из интегральных путем графического дифференцирования, имеется только по одному максимуму.



Рис. 1. Интегральная и дифференциальная кривые турбидиметрического титрования полиэфирсульфонов на основе эквимольных количеств исходных мономеров

Этот метод основан на измерении оптической плотности среды при помощи фотоэлектроколориметра и является очень удобным и быстрым методом для отличия гомополимеров и их смесей от сополимеров различного строения (регулярной и нерегулярной структуры, блок- и привитых сополимеров). Кроме того, по кривым осаждения можно судить о растворимости полимеров.

Все полученные сополимеры хорошо растворимы в ряде органических растворителей: дихлорэтане, тетрахлорэтане, тетрагидрофуране, хлороформе, метиленхлориде и др. Молекулярные массы сополиэфиров лежат в интервале 40000–70000.

Результаты термомеханических испытаний синтезированных сополимеров на основе бисфенола A и ДХДОФЭ показали, что последние обладают относительно невысокими термомеханическими свойствами. В зависимости от соотношения исходных бисфенолов в ряду БСП, температура стеклования меняется только на 10 °C. С увеличением доли бисфенола ДХДОФЭ температура текучести изменяется с 250 до 350 °C (*таблица*).

Таблица

Полиэфирсульфоны на основе бисфенолов, моль. %		η _{пр.}	T _c , ⁰C	σ _{p,} ΜΠα	ε _{ρ,}	А _{р,} кДж/м ² по Изоду
Бисфенол А	ДХДОФЭ	длит	Ŭ	ivii ia	70	(с надрезом)
100	0	1,20	207	93,7	13,5	8,0
75	25	1,25	210	97,4	20,4	8,5
50	50	1,06	210	124,2	25,0	8,5
25	75	1,02	215	113,1	20,1	9,0
0	100	0,90	217	87,0	15,0	9,5

Некоторые свойства полиэфирсульфонов

В полимерах, где содержание сульфоновых O=S=O групп преобладает над сложноэфирными арилатными –C(O)–O–, термостойкость выше. Увеличение термостойкости в этом случае связано с тем, что в области относительно низких температур деструкции (250–400 °C) для поликонденсационных ароматических полимеров характерно протекание процессов ветвления и сшивания, приводящих

в конечном итоге к образованию трехмерной структуры и изменению эксплуатационных характеристик полимеров.

В ряду сополимеров наиболее высокие значения деформационно-прочностных характеристик проявляет сополимер на основе эквимольных количеств исходных бисфенолов. Дальнейшее увеличение содержания указанной не приводит к росту показателей разрывной прочности (σ_p) и относительного удлинения (ϵ_p), что вероятнее всего связано с уменьшением приведенной вязкости, а следовательно, и молекулярной массы данных полимеров.

Для данного *ряда* полиэфирсульфонов была определена ударная вязкость в зависимости от температуры. Показано, что для образцов с различным содержанием дихлорэтиленовой группы получена хорошая корреляция между *величиной* пика потерь при низкотемпературном *γ*-переходе и ударной вязкостью. При этом заметных понижений последнего показателя не обнаружено.

Исследования показали, что синтезированные полиэфирсульфоны после выдержки в течение 48 ч при температуре –50 °C сохраняют свои основные физико-механические характеристики, что позволяет рекомендовать данные полиэфирсульфоны в качестве огнестойких, термо- и морозостойких конструкционных и пленочных материалов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-18063.

Библиография

1. Болотина Л.М, Чеботарев В.П. Развитие исследований в области химии и технологии ароматических полисульфонов // Пластические массы. 2003. № 11. С. 3–7.

2. Зенитова Л. А. Полисульфон как функциональный полимерный материал и его производство // Международный научно-исследовательский журнал. 2012. № 6 (6). С. 23–28.

3. Снесаревский В.П. Применение материалов фирмы «ПОЛИПЛАСТИК» в производстве автомобильного электрооборудования // Пластические массы. 2001. № 6. С. 36–38.

4. Kharaev A.M., Bazheva R.Ch., Barokova E.B., Umerova T.R. Block-copolysulfonarilates of Polycondensational Type // Modern Tendencies in Organic and Bioorganic Chemistry: Today and Tomorrow. Chapter 17. 2008. P. 211–214.

5. Штейнберг Е.М., Сергеева Е.А., Зенитова, Л.А., Абдуллин И.Ш. Применение и производство полисульфона. Обзор // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15, № 20. С. 168–171.

6. Баранов А.Б., Пексимов О.Е., Прудскова Т.Н., Андреева Т.И., Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л. Исследование технологических характеристик материалов на основе полисульфона // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11, № 5. С. 87–90.

7. Пексимов О.Е., Балабанова В.А., Динзбург И.Л., Казаков С.И. Термостойкие конструкционные термопласты-полисульфоны марки ПСФ-190, UDEL P-1700. Теплофизические, диэлектрические, физико-механические свойства в широком диапазоне температур и скоростей испытаний // Пластические массы. 2013. № 11. С. 20–21.

8. Barokova E.B., Bazheva R.Ch., Haraev A.M. Oligosulphones on the basis of 1,1-Dichlor-2,2-di(4-oxyphenyl)-Ethylene and 4,4'-dichlordiphenyl-sulphone obtained by high-temperature polycondensation // Journal of the Ttibological Association. V. 16, N 2. 2010. P. 284–287.

9. Kharayev A.M., Mikitaev A.K., Bazheva R.C., Zaikov G.E. The synthesis and properties of unsaturated halogen-containing poly (arylene ether ketone)s: Monomers, Oligomers, Polymers, Composites and Nanocomposites Research synthesis Properties and Applications. USA, 2009. P. 103–114.

10. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Лукожев Р.В., Инаркиева З.И., Барокова Е.Б. Синтез и свойства полиариленэфиркетонов на основе некоторых производных хлораля // Пластические массы. 2014. № 5-6. С. 24–28.

11. Bazheva R. Ch., Borodulin A.S., Kalinnikov A.N., Charaev A. M. Polymer composites based on halogen-containing oligoethers // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. V. 683. 012051 URL: https://doi.org/10.1088/1757-899X/683/1/012051.

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 A4, интервал – 1,5, размер шрифта Times New Roman Cyr 14 пт; поля страницы: слева – 3 см, справа – 1 см, сверху – 2,0 см, снизу – 2,5 см.

Краткие сообщения – в пределах 4 машинописных страниц, включающих не более 2 рисунков и 2 таблиц. 2.2. Статья должна включать:

• индекс УДК (универсальная десятичная классификация) в верхнем левом углу;

• название статьи (на русском и английском языках);

• фамилия, имя, отчество автора (авторов) (на русском и английском языках);

• реферат статьи (до 500 знаков) (на русском и английском языках);

• ключевые слова (5–7 слов на русском и английском языках);

• текст статьи, отражающий цель исследования, методы работы, собственно исследования, конкретные выводы;

• Литература (в библиографическом списке нумерация источников должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте; номер источника в тексте указывается в квадратных скобках – автоматическая нумерация ссылок не допускается);

• подпись автора (авторов).

2.3. Иллюстрации к статье (рисунки, фотографии) должны быть черно-белыми, четкими (разрешение не менее 300 dpi, расширение *jpg) и вставлены в текст. Обычный размер иллюстраций – не более половины листа А4. Формулы и символы помещаются в текст с использованием редактора формул Microsoft Education. Таблицы вставляются в текст; ссылки на рисунки и таблицы обязательны; названия таблиц и подрисуночных подписей обязательны.

2.4. Нумерация страниц обязательна.

2.5. Тип файла в электронном виде – RTF.

Образцы оформления литературы:

книга

Самарский А.А., Гулин А.В. Устойчивость разностных схем. М.: Наука, 1973. 210 с.

Интегральные схемы: Принципы конструирования и производства / под ред. А.А. Колосова. М.: Сов. радио, 1989. 280 с.

статья из книги, сборника, журнала

Петренко В.И., Доготь А.Я. Пневмогидравлический кавитационный процесс // Геодинамические основы прогнозирования нефтегазоносности недр: тезисы докладов 1-й Всесоюзной конференции. М., 1988. Ч. 3. С. 616-617.

Хлынов В.А. Общегосударственное планирование рыночной экономики: Опыт Японии // Экономист. 1994. № 4. С. 89–94.

Базаров А.Ж. О некоторых нелокальных краевых задачах для модельных уравнений второго порядка // Известия вузов. Математика. 1990. Т. 2, № 3. С. 11–15.

диссертации и авторефераты диссертаций

Ерков С.А. Формирование художественного восприятия произведений изобразительного искусства на уроках изобразительного искусства в 5, 6 классах средней общеобразовательной школы: 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: <u>rio@kbsu.ru</u>, <u>izvestia_kbsu@mail.ru</u>. E-mail-адрес защищен от спам-ботов, для его просмотра у вас должен быть включен Javascript.

Ответственный секретарь редакции – Долбин Игорь Викторович.

После положительного решения редколлегии о публикации статьи в журнале «Известия КБГУ» автор (или авторы) статьи перечисляет на р. сч. КБГУ плату из расчета 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 OKOHX 92110 ОГРН 1020700739234 от 22.07.11 г. ОКОГУ 13240 OKATO 8340100000 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 P/c 40501810100272000002 КБК 000000000000000130

Копия платежного документа передается или высылается в редакцию журнала по электронной почте.

Стоимость журнала по подписке, согласно Каталогу «Пресса России», с учетом расходов по доставке журнала по территории России, составляет 378 руб. (в т.ч. НДС).

Копия платежного документа передается или высылается в редакцию журнала по электронной почте.

ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

PROCEEDINGS OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

TOM X, № 3, 2020

Редактор **Т.П. Ханиева** Компьютерная верстка **Е.Л. Шериевой** Корректоры **Т.П. Ханиева, Л.А. Скачкова**

В печать 22.09.2020. Формат 60х84 ¹/₈. Печать трафаретная. Бумага офсетная. 9,30 усл.п.л. 9,0 уч.-изд.л. Тираж 1000 экз. Заказ № 8810. Дата выхода в свет 25.09.2020.

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.