

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

TOM XI, № 1, 2021

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

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

Редакционная коллегия

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

Свидетельство Роскомнадзора о регистрации СМИ *ПИ № ФС 77-76623 от 15.08.2019 г.*

Подписной индекс в Каталоге «Пресса России» ф 43720.

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

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

ISSN 2221-7789

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

Телефоны: (88662) 722313

E-mail: rio@kbsu.ru, <http://izvestia.kbsu.ru>

© Авторы, 2021

© Кабардино-Балкарский государственный
университет им. Х.М. Бербекова, 2021

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

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

Editorial board

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

Registration certificate Roskomnadzora *PI № FS 77-76623 from 15.08.2019*

Subscription index in the catalog «Russian Press» F 43720

Access to abstracts of articles of the magazine is carried out on the Scientific Electronic Library Online «eLIBRARY.RU» (<http://elibrary.ru>).

ISSN 2221-7789

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

Phone number: (88662)722313

E-mail: rio@kbsu.ru, <http://izvestia.kbsu.ru>

© Authors, 2021

© Kabardino-Balkarian State University, 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКА

Дышеков А.А., Хапачев Ю.П., Барашев М.Н., Савинцев А.П. Тензор Грина для векторного волнового уравнения и модифицированное первое борновское приближение теории рассеяния. II. Расчет амплитуды рассеянной волны для модифицированной кинематической теории рентгеновской дифракции	5
Тхабисимова М.М., Бечелова А.Р., Карданова М.Р., Реуцкая Н.С., Есанкулова М.Х. Исследование модели процесса теплопередачи в замерзающем и оттаивающем грунте ..	10
Хамхоев Б.М., Кунижев Б.И., Торшхоева З.С., Куготова А.М., Тешев Р.Ш. Электрооптические исследования монокристаллов некоторых сплавов соединений $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ ($0 \leq x \leq 0.015$)	15
Хамхоев Б.М., Кунижев Б.И., Торшхоева З.С., Куготова А.М., Тешев Р.Ш. Исследование спектра поглощения видимого света монокристаллами твердых растворов $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ ($0 \leq x \leq 0.015$)	19
Гусейнов М.К., Долбин И.В., Козлов Г.В., Атлуханова Л.Б. Формирование жгутов углеродных нанотрубок и их влияние на свойства нанокompозитов	26
Труженикова С.Е., Долбин И.В., Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В. Взаимосвязь структуры и степени агрегации нанонаполнителя для полимерных нанокompозитов	32

ХИМИЯ

Беева Д.А., Беев А.А., Балаева С.М., Гринева Л.Г., Сапаев Х.Х. Адгезионные свойства полигидроксиэфиров	37
Борукаев Т.А., Слонов А.Л., Шаов А.Х. Влияние углеродсодержащих наполнителей на электрические свойства полиэтилена высокой плотности	42
Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Кяров А.А., Кишева Ф.А. Исследование совместного электровосстановления ионов редкоземельных металлов (La, Ce) с фторсиликат-ионами на вольфрамовом электроде в расплаве K, Na/Cl при 973 К	49
Казанчева Л.А., Мирзоева А.А., Кумышева Ю.А., Тлупов Т.Х., Мирзоева А.Х., Сасиков Т.А. Некоторые особенности миграции бора в природных водах КБР	55
Мирзоева А.А., Казанчева Л.А., Кумышева Ю.А., Тлупов Т.Х., Кумышева К.А., Крымукова И.А. Процессы миграции комплексообразующих ионов марганца в водных экосистемах	58
Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»	62

CONTENTS

PHYSICS

Dyshekov A.A., Khapachev Yu.P., Barashev M.N., Savintsev A.P. The green's tensor for the vector wave equation and a modified first born approximation of scattering theory. II. The calculated amplitude of the scattered wave for the modified kinematical theory of x-ray diffraction	5
Thabisimova M.M., Bechelova A.R., Kardanova M.R., Reutskaya N.S., Yesankulova M.H. Investigation of the heat process modeltransfers in freezing and thawing ground	10
Khamkhoev B.M., Kunizhev B.I., Torshkhoeva Z.S., Kugotova A.M., Teshev R.Sh. Electro-optical studies of single crystals of some alloys of compounds $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ ($0 \leq X \leq 0,015$)	15
Khamkhoev B.M., Kunizhev B.I., Torshkhoeva Z.S., Kugotova A.M., Teshev R.Sh. Investigation of the absorption spectrum of visible light by single crystals of solid solutions $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ ($0 \leq X \leq 0,015$)	19
Guseinov M.K., Dolbin I.V., Kozlov G.V., Atlukhanova L.B. The formation of ropes of carbon nanotubes and their influence on properties of nanocomposites	26
Truzhenikova S.E., Dolbin I.V., Atlukhanova L.B., Kozlov G.V. The interconnection of structure and aggregation degree of nanofiller for polymer nanocomposites	32

CHEMISTRY

Beeva D.A., Beev A.A., Balaeva S.M., Grineva L.G., Sapaev Kh.Kh. Adhesive properties of polyhydroxyesters	37
Borukaev T.A., Slonov A.L., Shaov A.Kh. Effect of carbon-containing fillers on the electrical properties of High-density Polyethylene	42
Vindizheva M.K., Mukozheva R.A., Kyarov A.A., Kisheva F.A. Study of joint electroreduction of rare-earth metal ions (La, Ce) with fluorosilicate ions on the tungsten electrode in the K, Na/Cl MELT AT 973 K	49
Kazancheva L.A., Mirzoeva A.A., Kumysheva Yu.A., Tlupov T.Kh., Mirzoeva A.Kh., Sasikov T.A. Some features of boron migration in natural the waters of KBR	55
Mirzoeva A. A., Kazancheva L.A., Kumysheva Yu.A., Tlupov T.Kh., Kumysheva K.A., Krymukova I.A. Migration processes of complex-forming manganese ions in aqueous eco-systems	58
The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceedings of the Kabardino-Balkarian State University»	62

УДК 53(01); 539.26:539.3:548.7

ТЕНЗОР ГРИНА ДЛЯ ВЕКТОРНОГО ВОЛНОВОГО УРАВНЕНИЯ И МОДИФИЦИРОВАННОЕ ПЕРВОЕ БОРНОВСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ ТЕОРИИ РАССЕЯНИЯ. II. РАСЧЕТ АМПЛИТУДЫ РАССЕЯННОЙ ВОЛНЫ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КИНЕМАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

¹Дышеков А.А.*, ¹Хапачев Ю.П., ²Барашев М.Н., ¹Савинцев А.П.

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

²*Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет*

*dyshekov@yandex.ru

Проведен расчет амплитуды рассеянной рентгеновской волны для кинематического приближения теории дифракции. В отличие от стандартного подхода, использован тензор Грина векторного волнового уравнения Гельмгольца. Показано, что рассеянная волна в общем случае имеет разные компоненты, причем одна связана с условием Лауэ и соответствует классическому решению. Вторая волна, с волновым вектором рассеяния, несет прямую информацию не только о рассеивающей способности через фурье-компоненту поляризуемости кристалла, но и о его форме.

Ключевые слова: тензор Грина, уравнение Гельмгольца, борновское приближение.

THE GREEN'S TENSOR FOR THE VECTOR WAVE EQUATION AND A MODIFIED FIRST BORN APPROXIMATION OF SCATTERING THEORY. II. THE CALCULATED AMPLITUDE OF THE SCATTERED WAVE FOR THE MODIFIED KINEMATICAL THEORY OF X-RAY DIFFRACTION

¹Dyshekov A.A., ¹Khapachev Yu.P., ²Barashev M.N., ¹Savintsev A.P.

¹*Kabardino-Balkarian State University*

²*Saint-Peterburg State University of architecture and civil engineering*

The amplitude of the scattered X-ray wave was calculated for the kinematic approximation of the diffraction theory. In contrast to the standard approach, the Green tensor of the Helmholtz vector wave equation is used. It is shown that the scattered wave in the general case has different components, with one being associated with the Laue condition and corresponding to the classical solution. The second wave, with the wave scattering vector, carries direct information not only about the scattering ability through the Fourier component of the polarizability of the crystal, but also about its shape.

Keywords: Green tensor, Helmholtz equation, dyad, Born approximation.

Введение

В работе [1] было получено асимптотическое выражение для тензора Грина векторного волнового уравнения Гельмгольца:

$$\mathbf{G} \approx \frac{1}{4\pi} \begin{pmatrix} \frac{\exp(ikr)}{r} & & \\ & \frac{\exp(ikr)}{r} & \\ & & \frac{2}{k^2} \cdot \frac{\delta'(r)}{r} \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Воспользуемся (1) для расчета амплитуды рассеянной волны от кристалла в борновском приближении. Это соответствует кинематическому приближению теории рентгеновской дифракции [2, 3].

Расчет амплитуды рассеянной волны в борновском приближении

Предположение, что эффект рассеяния сравнительно мал, в кинематической теории реализуется следующим образом. Точное волновое уравнение для кристалла с периодическим изменением электронной плотности (поляризации) имеет вид [2]:

$$\hat{L}\mathbf{E} = (\text{rotrot} - k^2(1 + \chi(\mathbf{r}))\mathbf{E} = 0$$

или

$$\hat{L}\mathbf{E} = (\text{rotrot} - k^2)\mathbf{E} = k^2\chi(\mathbf{r})\mathbf{E}. \quad (2)$$

С помощью тензора Грина $\mathbf{G}$ это уравнение сводится к интегральному виду [4]:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + k^2 \int \mathbf{G}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\chi(\mathbf{r}')\mathbf{E}(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \quad (3)$$

Здесь $\mathbf{E}_0$ – падающая на кристалл волна (решение однородного уравнения); интегрирование подразумевается по всему пространству; $\mathbf{G}\mathbf{E}$ – тензорное умножение.

Как известно, самое простое (и самое важное) приближенное решение интегрального уравнения получается, когда вместо неизвестного вектора $\mathbf{E}$ в интеграл подставляется решение однородного уравнения $\mathbf{E}_0 = \mathbf{e} \cdot \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ – плоская волна. Это первое борновское приближение [5]:

$$\mathbf{E} \approx \mathbf{E}_0 + k^2 \int \mathbf{G}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\chi(\mathbf{r}')\mathbf{E}_0(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'. \quad (4)$$

Разумеется, чтобы решение работало, необходимо, чтобы $\chi(\mathbf{r}) \ll 1$.

Расчет интеграла состоит из следующих этапов.

- 1) выбор системы координат;
- 2) вычисление тензорного произведения для выбранного базиса;
- 3) непосредственное интегрирование в соответствии с конкретными условиями рассеяния (форма и размер рассеивающего кристалла).

Выбор системы координат обусловлен следующим. Нас интересует рассеяние в определенном направлении, которое, как известно, связано с геометрическим условием Лауэ [3]. Поэтому естественно считать ось z совпадающей с этим направлением. В зависимости от условий задачи это может быть полярная ось (если есть аксиальная или сферическая симметрия) или обычная декартова координата.

Используем, как это обычно делается, асимптотическое представление для компонент $G_{11} = G_{22}$ тензора Грина в случае, если расстояние до точки наблюдения много больше размеров кристалла. Это значит, что размер области интегрирования в свертке много меньше расстояния между кристаллом и детектором. Тогда имеем:

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \approx r - \mathbf{r}' \frac{\mathbf{r}}{r};$$

$$k|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \approx kr - k \frac{\mathbf{r}}{r} \mathbf{r}' = kr - \mathbf{k}_h \mathbf{r}'.$$

Вектор $\mathbf{k}_h$ равен по модулю волновому вектору падающей волны и направлен в точку наблюдения, т.е. это вектор рассеянной волны. Тогда компоненты G_{11} и G_{22} приближенно равны:

$$G_{11}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = G_{22}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \approx \frac{1}{4\pi r} \cdot \exp(ikr) \cdot \exp(-i\mathbf{k}_h \mathbf{r}'). \quad (5)$$

Поляризацию $\chi(\mathbf{r})$ для идеального кристалла как обычно представим в виде разложения в ряд Фурье по векторам обратной решетки $\mathbf{h}$:

$$\chi(\mathbf{r}) = \sum_h \chi_h \exp(i\mathbf{h}\mathbf{r}). \quad (6)$$

Плоскую волну, падающую на кристалл, представим в виде:

$$\mathbf{E}_0 = \mathbf{e} \cdot \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}).$$

Прежде чем подставлять эти выражения в свертку, необходимо привести их в соответствие с базисом, в котором записан тензор Грина. При выводе $\mathbf{G}$ мы ориентировали координату q_3 волнового вектора в сферическом базисе обратного пространства вдоль вектора $\mathbf{r}$. Преобразование Фурье связывает базисы прямого и обратного пространства известными формулами. Из этих формул следует, что базисы прямого и обратного пространств в нашем случае совпадают, т.к. сферическая система координат ортогональна. Поскольку разница между $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ на большом расстоянии от кристалла исчезает, ясно, что в свертке тензор $\mathbf{G}$ ориентирован таким образом, что «продольная» компонента соответствует оси z .

Таким образом, амплитуда падающей волны должна быть разложена по направлению к точке наблюдения и ему перпендикулярной. Используем для этого известное представление вектора:

$$\mathbf{e} = \mathbf{n}(\mathbf{e}\mathbf{n}) + [\mathbf{n}[\mathbf{e}\mathbf{n}]].$$

Здесь $\mathbf{n}$ – единичный вектор, направленный вдоль $\mathbf{k}_h$: $\mathbf{n} = \mathbf{k}_h/k$.

Теперь примем во внимание, что поляризация падающей волны в общем случае может быть разложена на σ -поляризацию (амплитуда волны перпендикулярна плоскости дифракции) и π -поляризацию (амплитуда волны лежит в плоскости дифракции). Тогда вектор $\mathbf{e}$ в выбранном базисе будет иметь следующее представление:

$$e_j = \begin{pmatrix} 0 & [\mathbf{n}[\mathbf{e}\mathbf{n}]] & 0 \end{pmatrix}^T = \begin{pmatrix} 0 & e & 0 \end{pmatrix}^T \text{ для } \sigma\text{-поляризации}; \quad (7)$$

$$e_j = \begin{pmatrix} [\mathbf{n}[\mathbf{e}\mathbf{n}]] & 0 & (\mathbf{e}\mathbf{n}) \end{pmatrix}^T \text{ для } \pi\text{-поляризации}. \quad (8)$$

В результате тензорное умножение в свертке (3) имеет вид:

$$\mathbf{G}\mathbf{e} = G_{ij}e_j = \begin{cases} G_{22}e_2 - \sigma\text{-поляризация} \\ G_{11}e_1 + G_{33}e_3 - \pi\text{-поляризация}. \end{cases} \quad (9)$$

Ясно, что результат для разных поляризаций получается разным. В частности, для σ -поляризации участвует только компонента G_{22} , которая соответствует классическому результату. Однако в случае π -поляризации вклад в свертку дает компонента G_{33} , что существенно влияет на результат.

Предварительно напомним известные физические предпосылки, которые позволяют рассчитать амплитуду рассеянной волны в кинематическом приближении. При подстановке разложения $\chi(\mathbf{r})$ в свертку и последующей оценке интеграла оказывается, что его значение почти всюду будет близко к нулю ввиду быстрых осцилляций подынтегрального выражения. Заметно, что отличный от нуля результат получается лишь при значениях фазы, близких к нулю. Отсюда следует известное условие Лауэ. При этом можно рассматривать рассеянное излучение вблизи одного из максимумов интенсивности, что соответствует выбору из бесконечной суммы ряда Фурье одного слагаемого с конкретным значением вектора обратной решетки.

Рассмотрим отдельно каждый случай. Начнем с σ -поляризации. Собирая результаты, получим выражение для амплитуды дифрагированной волны в следующем виде:

$$\mathbf{E} = k^2 \mathbf{G} * (\chi \mathbf{E}_0) = \frac{ek^2}{4\pi r} \chi_h \exp(ikr) \int \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{h} - \mathbf{k}_h)\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (10)$$

Этот результат вполне соответствует (с точностью до поляризационного множителя) классической кинематической теории дифракции.

Теперь посмотрим более интересный случай π -поляризации. Тензорное произведение имеет вид:

$$\mathbf{G}\mathbf{e} = G_{11} + G_{33} = \frac{1}{4\pi r} \exp(ikr) \cdot \exp(-i\mathbf{k}_h \mathbf{r}') [\mathbf{n}[\mathbf{en}]] + \frac{1}{2\pi k^2} \cdot \frac{\delta'(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} (\mathbf{ne}). \quad (11)$$

Амплитуда рассеяния теперь представляется в виде суммы двух интегралов:

$$\begin{aligned} \mathbf{E} = k^2 \mathbf{G} * (\chi \mathbf{E}_0) = & \frac{k^2}{4\pi r} \chi_h [\mathbf{n}[\mathbf{en}]] \exp(ikr) \int \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{h} - \mathbf{k}_h)\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\ & \frac{\chi_h}{2\pi} (\mathbf{ne}) \int \frac{\delta'(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \exp(i\mathbf{k}_h \mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \end{aligned} \quad (12)$$

Первый интеграл в этом выражении по-прежнему имеет привычный вид, а вот второй выглядит необычно (производная дельта-функции). Рассмотрим этот интеграл.

Введем вектор $\mathbf{\rho} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ в качестве новой переменной. Тогда фаза примет вид: $\mathbf{k}_h \mathbf{r}' = \mathbf{k}_h \mathbf{r} - \mathbf{k}_h \mathbf{\rho}$. Интеграл от новой переменной уже не имеет вид свертки:

$$\int \frac{\delta'(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \exp(i\mathbf{k}_h \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = -\exp(i\mathbf{k}_h \mathbf{r}) \int \frac{\delta'(\rho)}{\rho} \exp(-i\mathbf{k}_h \mathbf{\rho}) d\mathbf{\rho}. \quad (13)$$

Выберем ось z вдоль направления волнового вектора $\mathbf{k}_h$, т.е. в точку наблюдения. Далее примем во внимание, что при $r \gg r'$ направления векторов $\mathbf{r}$ и $\mathbf{\rho}$ очень близки. Пренебрегая этим различием, будем считать, что

$$\frac{\mathbf{k}_h \mathbf{r}}{k_h r} \approx \frac{\mathbf{k}_h \mathbf{\rho}}{k_h \rho}.$$

При этих предположениях интеграл (13) в сферических координатах становится равным:

$$\begin{aligned} & -\exp(i\mathbf{k}_h \mathbf{r}) \int \frac{\delta'(\rho)}{\rho} \exp(-i\mathbf{k}_h \mathbf{\rho}) d\mathbf{\rho} = \\ & -\exp(i\mathbf{k}_h \mathbf{r}) \int \delta'(\rho) \rho \exp(-ik_h \cos(\theta)) \sin(\theta) d\rho d\theta d\varphi. \end{aligned} \quad (14)$$

Чтобы взять этот интеграл, необходимо свести его к повторным. Для этого область интегрирования разбивается на несколько правильных частей, и результат определяется как сумма:

$$\begin{aligned} & -\exp(i\mathbf{k}_h \mathbf{r}) \int \delta'(\rho) \rho \exp(-ik_h \cos(\theta)) \sin(\theta) d\rho d\theta d\varphi = \\ & -\exp(i\mathbf{k}_h \mathbf{r}) \sum_i \int_{\varphi_{1i}}^{\varphi_{2i}} d\varphi \int_{\theta_{1i}}^{\theta_{2i}} d\theta \int_{R_{1i}}^{R_{2i}} \delta'(\rho) \rho \exp(-ik_h \cos(\theta)) \sin(\theta) d\rho, \end{aligned} \quad (15)$$

где пределы интегрирования в общем случае зависят от аргументов.

Наличие производной от дельта-функции под интегралом дает возможность провести одно интегрирование:

$$\begin{aligned} & -\exp(i\mathbf{k}_h \mathbf{r}) \sum_i \int_{\varphi_{1i}}^{\varphi_{2i}} d\varphi \int_{\theta_{1i}}^{\theta_{2i}} d\theta \int_{R_{1i}}^{R_{2i}} \delta'(\rho) \rho \exp(-ik_h \cos(\theta)) \sin(\theta) d\rho = \\ & -\exp(i\mathbf{k}_h \mathbf{r}) \sum_i \int_{\varphi_{1i}}^{\varphi_{2i}} d\varphi \int_{\theta_{1i}}^{\theta_{2i}} \sin(\theta) (\theta(R_{1i}) - \theta(R_{2i})) d\theta. \end{aligned} \quad (16)$$

Наиболее просто задача решается для кристалла в форме шара радиуса R. В этом случае имеем один интеграл:

$$-\exp(i\mathbf{k}_h \mathbf{r}) \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta \int_r^{r-R\cos(\theta)} \delta'(\rho) \rho \exp(-ik_h \cos(\theta)) \sin(\theta) d\rho = 2\pi \exp(i\mathbf{k}_h \mathbf{r}). \quad (17)$$

Из (16), (17) получается интересный результат – амплитуда рассеяния в направлении точки наблюдения не зависит от размера кристалла, а только от его формы. Например, если взять кристалл в форме полусферы, амплитуда уменьшится в два раза. Можно предположить, что этот результат имеет общий характер.

Заключение

Совокупный результат подхода, развитого в [1] и примененного в данной работе, заключается в следующем. Рассеянная волна в общем случае имеет разные компоненты – одна связана с условием Лауэ и соответствует классическому решению, а вторая – плоская волна с волновым вектором $\mathbf{k}_h$, несет прямую информацию не только о рассеивающей способности (χ_h), но и о форме кристалла.

Развитый формализм имеет следующие особенности.

Поскольку не проводилась процедура усреднения волны по всем поляризациям, как это обычно делается в классической теории, то, очевидно, что в этом случае влияние «продольной» компоненты тензора Грина сохранится, и результат будет отличаться от обычного.

Далее, вероятно, необходимо провести дополнительное усреднение интенсивности рассеянной волны с учетом наличия быстро осциллирующей составляющей, связанной с $\exp(i\mathbf{k}_h \mathbf{r})$. Тогда, возможно, величина χ_h будет определяться непосредственно из рентгенодифракционного эксперимента.

Библиография

1. Дышеков А.А., Хапачев Ю.П., Барашев М.Н. Тензор Грина для векторного волнового уравнения и модифицированное первое борновское приближение теории рассеяния. I. Тензор Грина векторного уравнения Гельмгольца // Известия КБГУ. 2019. Т 9, № 1. С. 5–10.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.. Теоретическая физика. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 621 с.
3. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1978. 278 с.
4. Ахиезер А.И., Берестецкий В.Б. Квантовая электродинамика. М.: Наука, 1981. 428 с.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.. Теоретическая физика. Квантовая механика (Нерелятивистская теория). М.: Наука, 1989. 768 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ В ЗАМЕРЗАЮЩЕМ И ОТТАИВАЮЩЕМ ГРУНТЕ

Тхабисимова М.М.*, Бечелова А.Р., Карданова М.Р., Реуцкая Н.С., Есанкулова М.Х.

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

*tembotova.mari@mail.ru

Рассмотрена математическая теория комплексного метода граничных элементов, принимаемых к исследованию грунтовых вод. Построена двумерная модель процесса теплопередачи в замерзающем и оттаивающем грунте. Хорошая аппроксимация распределения температур получается с использованием комплексных полиномов.

Ключевые слова: фазовые превращения, теплопроводность, комплексные полиномы, теория потенциалов.

INVESTIGATION OF THE HEAT PROCESS MODEL TRANSFERS IN FREEZING AND THAWING GROUND

Thabisimova M.M., Bechelova A.R., Kardanova M.R., Reutskaya N.S., Yesankulova M.H.

Kabardino-Balkarian State University

The mathematical theory of the complex method of boundary elements accepted for the study of groundwater is considered. A two-dimensional model of the heat transfer process in freezing and thawing soil is constructed. A good approximation of the temperature distribution is obtained using complex polynomials.

Keywords: phase transformations, thermal conductivity, complex polynomials, potential theory.

Среди природных геологических ресурсов особое место принадлежит подземным водам, т.е. водам, которые залегают в свободном состоянии в горных породах земной коры ниже поверхности Земли. Эта особенность характеризуется тем, что некоторые разновидности подземных вод представляют собой геологические ресурсы, которые под влиянием естественных процессов круговорота влаги на земле постоянно возобновляются. Гидрогеологи называют грунтовыми подземные воды верхнего горизонта [1].

В настоящее время большой интерес представляет изучение фазовых превращений грунтовых вод. Процесс движения фронта промерзания в грунте приближенно можно определить из решения квазистационарной задачи о фазовых превращениях. Вообще говоря, в задачах о замерзании основной интерес представляет определение местонахождения фронта замерзания и оценка нормальных компонент потоков тепла и жидкости сквозь фронт замерзания. Предполагая, что месторасположение фронта замерзания в некоторый момент времени t известно, дальнейшее его движение определяется с помощью уравнения Лапласа с целью вычисления потока тепла на фронте замерзания за некоторый промежуток времени. Для определения скорости потока тепла на границе раздела замерзшего и оттаявшего грунта используется комплексный метод граничных элементов (КМГЭ) [2].

Метод граничных элементов – новый и весьма эффективный метод моделирования полей в вычислительной механике и гидравлике. Существенным для этого метода является использование интеграла Коши,

на основе которого построен метод граничных интегральных элементов. Среди факторов, обусловивших легкость освоения данного метода (простота использования, практичность и эффективность при решении задач моделирования разнообразных физических процессов), следует отметить также переход от уравнения для функций, задаваемых в области, к уравнениям для функций, задаваемых на границе этой области, а также применение методов теории функций комплексного переменного для решения двумерных задач теории потенциала и легкость реализации соответствующих алгоритмов.

Применение комплексных переменных позволяет проще и эффективнее по сравнению с вещественным вариантом моделировать физические процессы, однако область его применимости – лишь двумерные задачи.

Если в грунте имеется медленно движущийся фронт промерзания, то уравнение теплопроводности можно в первом приближении заменить уравнением Лапласа для температуры. Для малых промежутков времени можно предположить, что применима теория потенциала, и, следовательно, температуру можно моделировать аналитической функцией. Процесс движения фронта промерзания в грунте приближенно можно определять из решения квазистационарной задачи о фазовых превращениях [3].

В данной работе строится простейшая двумерная модель процесса теплопередачи в замерзающем и оттаивающем грунте. КМГЭ использует для определения скорости потока тепла на границе раздела замерзшего и оттаявшего грунта. Перемещение фронта непосредственно связано с изменением полного количества теплоты и объемной скрытой теплотой плавления (таяния).

Численный метод, используемый в данной работе, основан на идее «склеивания» потенциала в виде некоторого комплексного полинома и функции тока с функциями, заданными в граничных условиях [4]. Данная комплексно-полиномиальная модель обладает тем преимуществом по сравнению с КМГЭ, что объем вычислений здесь значительно меньше вследствие уменьшения размера переформируемой на каждом шаге по времени (из-за эволюции фронта промерзания) глобальной матрицы системы [5].

В рассматриваемой задаче с подвижной границей, в которой эффекты, определяемые скрытой теплотой плавления, доминируют над эффектами теплопередачи, уравнение баланса тепла можно заменить уравнением Лапласа, дополненным граничными условиями, позволяющими учесть фазовые превращения. Это упрощение означает, что динамическая составляющая классического уравнения теплопроводности пренебрежимо мала по сравнению с величинами, определяющими процесс замерзания и оттаивания. В простейшей модели материал области считается однородным и изотропным.

Заметим, однако, что с помощью некоторого преобразования координат для областей со сравнительно несложной геометрией анизотропию (и иногда даже неоднородности) можно исключить, переходя к некоторым областям, для которых применима теория потенциала. Вообще говоря, в задачах о замерзании основной интерес представляет задача о местонахождении фронта замерзания и оценки нормальных компонент потоков тепла и жидкости сквозь фронт замерзания. Представленная модель ориентирована на решение именно таких задач. Основные гипотезы, относящиеся к модели фазовых превращений влажного грунта, состоят в следующем.

1. Для всей системы (замерзший и оттаявший грунт) применимо классическое уравнение теплопроводности.
2. Эффекты, определяемые скрытой теплотой фазовых переходов в системе грунт–вода, доминируют над эффектами теплопередачи, и вклад динамической составляющей в уравнение теплопроводности пренебрежимо мал. Это допущение можно использовать в задачах о медленном движении фронта замерзания (оттаивания) тонкозернистых грунтов, таких, как ил.
3. Объемная скрытая теплота плавления L является постоянной в диапазоне температур, соответствующих обычно наблюдаемым сезонным изменениям фронта замерзания (оттаивания).
4. Все функции являются однозначными и кусочно-непрерывными.
5. Эффекты переноса солей грунтовыми водами пренебрежимо малы. Фронт замерзания имеет постоянную температуру около 0°C .
6. Эффекты, определяемые влиянием покрывающих пластов и дополнительной силовой нагрузкой, пренебрежимо малы.
7. Фронт замерзания разделяется областью с полностью замерзшей и полностью оттаявшей областями.
8. Влиянием потоков грунтовых вод можно пренебречь.

9. Материал в области, в которой решается задача, однороден и изотропен. Неоднородные и анизотропные области изменением масштаба (в простых случаях) можно преобразовать в некоторые другие области, являющиеся однородными и изотропными.

10. Уравнение теплопроводности можно считать моделью квазистационарного процесса на небольшом временном интервале. Все зависящие от времени (динамические) составляющие можно считать пренебрежимо малыми по сравнению со слагаемыми, определяемыми фазовыми превращениями.

Уравнения теплопроводности в частных производных как в области замерзания, так и в области оттаивания можно привести к уравнениям Лапласа:

$$\begin{aligned} k_f \nabla^2 \varphi(x, y = 0), (x, y) \in \Omega_f; \\ k_t \nabla^2 \varphi(x, y = 0), (x, y) \in \Omega_t, \end{aligned} \quad (1)$$

где k_f, k_t – коэффициенты теплопроводности соответственно в зоне замерзания и зоне оттаивания; Ω_f и Ω_t – соответствующие подобласти Ω ; потенциал φ – температура. Заметим, что области Ω_f и Ω_t разделяют контур C фронта замерзания, и все эффекты неоднородности, определяемые различием коэффициентов теплопроводности k_f и k_t , сведены к двум отдельным подзадачам для уравнений (1). Контур C фронта замерзания задается соотношением:

$$C = \{(x, y): \varphi(x, y) = 0\}. \quad (2)$$

Процесс движения фронта C в области Ω определяется основным уравнением баланса тепла:

$$L \frac{dS}{dt} = \sum_C q_n, \quad (3)$$

в котором производная $\frac{dS}{dt}$ определяет эволюцию контура C (изменение координат его точек) вследствие изменения полного количества тепла, равного сумме нормальных тепловых потоков q_n на контуре C ; коэффициент L – объемная скрытая теплота плавления.

Применение КМГЭ в данной модели приводит к необходимости на каждом шаге по времени заново формулировать глобальную матрицу системы вследствие движения фронта замерзания C . Однако хорошая аппроксимация распределения температур получается с использованием комплексных полиномов [6]. Это приводит к значительной экономии объема вычислений вследствие того, что размерность матрицы, переформируемой на каждом шаге по времени, значительно уменьшается.

Для иллюстрации данного подхода будем искать аналитическую функцию $\omega(z)$ как в области замерзания, так и в области оттаивания в виде полинома степени k :

$$\omega(z) = (\alpha_0 + i\beta_0) + (\alpha_1 + i\beta_1)z + \dots + (\alpha_k + i\beta_k)z^k. \quad (4)$$

Применяя полярную систему координат, формулу Эйлера и теорему Муавра:

$$z^m = R^m e^{im\theta}, \quad m = 0, 1, \dots, k, \quad (5)$$

на основании разложения (4) приходим к следующим выражениям для функции $\varphi(z)$ и $\psi(z)$ в произвольных точках областей Ω_f и Ω_t :

$$\begin{aligned} \varphi = T = \alpha_0 + \alpha_1 R \cos \Theta - \beta_1 R \sin \Theta + \alpha_2 R^2 \cos 2\Theta - \beta_2 R^2 \sin 2\Theta + \dots + \\ + \alpha_k R^k \cos k\Theta - \beta_k R^k \sin k\Theta; \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \psi = \beta_0 + \beta_1 R \cos \Theta + \alpha_1 R \sin \Theta + \beta_2 R^2 \cos 2\Theta + \alpha_2 R^2 \sin 2\Theta + \dots + \\ + \beta_k R^k \cos k\Theta + \alpha_k R^k \sin k\Theta. \end{aligned} \quad (7)$$

Следовательно, введенный полином комплексной переменной степени k будет полностью определен, если будут заданы $2(k+1)$ значений функций $\bar{\varphi}$ или $\bar{\psi}$ в каждой подобласти.

В данной модели подвижной границы, по предположению, известны значения функций $\bar{\varphi}$ или $\bar{\psi}$ в контурах C , Γ_t и Γ_f . В соответствии с этим для определения коэффициентов α_m и β_m комплексного полинома можно применить дискретизацию контуров Γ_f и C , когда в каждом узле задаются значения $\bar{\eta}_j$ (равные значениям $\bar{\varphi}_j$ или $\bar{\psi}_j$). В частности, значения функции φ и потока тепла q_n определяются по соотношениям Коши – Римана для точек $(x, y) \in C$:

Уравнение справедливо тогда, когда контур C является изотермой; знак градиента зависит от направления касательной к контуру C при обходе областей Ω_f или Ω_t ; n и s – соответственно координаты по нормали и контуру C .

Таким образом, первая часть глобальной матрицы, соответствующая области Ω_f , получается из выражений (6), (7), записанных на элементах границы, а комплексный полином степени k определяется следующей системой уравнений:

$$\begin{Bmatrix} \bar{\zeta}_1 \\ \bar{\zeta}_2 \\ \bar{\zeta}_3 \\ \bar{\zeta}_4 \\ \dots \\ \bar{\zeta}_{2(k+1)} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \mu_1 & v_1 & H_{1,1} & F_{1,1} & H_{1,2} & F_{1,2} & \dots & F_{1,k} \\ \mu_2 & v_2 & H_{2,1} & F_{2,1} & H_{2,2} & F_{2,2} & \dots & F_{2,k} \\ \mu_3 & v_3 & H_{3,1} & F_{3,1} & H_{3,2} & F_{3,2} & \dots & F_{3,k} \\ \mu_4 & v_4 & H_{4,1} & F_{4,1} & H_{4,2} & F_{4,2} & \dots & F_{4,k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \mu_{2(k+1)} & v_{2(k+1)} & H_{2(k+1),1} & F_{2(k+1),1} & H_{2(k+1),2} & F_{2(k+1),2} & \dots & F_{2(k+1),k} \end{bmatrix} \times \begin{Bmatrix} \alpha_0 \\ \beta_0 \\ \alpha_1 \\ \beta_1 \\ \dots \\ \beta_k \end{Bmatrix}, \quad (8)$$

в которой

$$\mu_j = \begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases}, \quad v_j = \begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases}, \quad H_j = \begin{cases} G_{j,m} \\ S_{j,m} \end{cases}, \quad F_j = \begin{cases} -S_{j,m} \\ C_{j,m} \end{cases}$$

при

$$\bar{\zeta}_j = \begin{cases} \bar{\varphi}_j \\ \bar{\psi}_j \end{cases};$$

$$C_{j,m} = R_j^m \cos m\Theta_j; \quad S_{j,m} = R_j^m \sin m\Theta_j; \\ j = 1, 2, \dots, 2(k+1), \quad m = 1, 2, \dots, k.$$

Подставляя в выражения для $\bar{\zeta}_j$ заданные значения в узлах $\bar{\eta}_j$ (равные $\bar{\varphi}_j$ или $\bar{\psi}_j$) и решая систему (8), находим коэффициенты α_m и β_m и тем самым определяем искомый комплексный полином степени k . Подставляя далее в выражение для $\bar{\zeta}_j$ неизвестные узловые значения $\bar{\xi}_j$ (равные $\bar{\varphi}_j$ или $\bar{\psi}_j$), вместо величин μ_j , v_j , $H_{j,m}$, $F_{j,m}$ – их неиспользованные пока (альтернативные) значения и подставляя уже найденные коэффициенты α_m и β_m в систему (8), можно найти искомые значения $\bar{\xi}_j$.

Аналогичное построение комплексного полинома можно произвести и для области Ω_t .

Полную матричную систему уравнений можно записать в такой форме:

$$K(\bar{\varphi}, \bar{\psi}) = 0,$$

где K – полностью заполненная матрица, коэффициенты которой определены системой (8); $(\bar{\varphi}, \bar{\psi})$ – совокупность значений $(\bar{\varphi}_j, \bar{\psi}_j)$. Заметим, что в массив значений $(\bar{\varphi}_j, \bar{\psi}_j)$ входят значения в узлах на подвижной границе.

Заключение

Применение КМГЭ в данной модели приводит к необходимости на каждом шаге по времени заново формулировать глобальную матрицу системы вследствие движения фронта замерзания. Однако хорошая аппроксимация распределения температур получается с использованием комплексных полиномов. Это приводит к значительной экономии объема вычислений вследствие того, что размерность матрицы, переформируемой на каждом шаге по времени, значительно уменьшается.

Для данной модели составлен краткий алгоритм программы, который определяет скорость потока тепла на этой границе, а также границу раздела замерзшего и оттаявшего грунта.

Библиография

1. Громадка Т.П. Комплексный метод граничных элементов. М.: Мир, 1990. 303 с.
2. Полубаринова-Кочина П.Я. Теория движения грунтовых вод. М.: Наука, 1977. 664 с.
3. Темботова М.М. Численная калибровка модели течения грунтовых вод. Инновации в природообустройстве // Природоустройство. 2012. С. 166–169.
4. Кармоков М.М., Темботова М.М. Оптимальное распределение ресурсов природопользования. Инновации в природообустройстве // Природоустройство. 2012. С. 145–151.
5. Самарский А.А., Гулин А.В. Численные методы. М.: Наука, 1989. 431 с.
6. Нахушев А.М. Уравнения математической биологии. М.: Высшая школа 1995. 301 с.

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ НЕКОТОРЫХ СПЛАВОВ СОЕДИНЕНИЙ $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ ($0 \leq X \leq 0.015$)

¹Хамхоев Б.М., ²Кунижев Б.И., ¹Торшхоева З.С.*, ²Куготова А.М., ²Тешев Р.Ш.

¹Ингушский государственный университет

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

*torshhoeva.zina@yandex.ru

В работе исследуется электрооптический эффект в $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ ($0 \leq X \leq 0.015$). Измерения проводились в переменных и постоянных электрических полях с использованием He–Ne-лазера на образцах с размерами $3 \times 2 \times 1 \text{ мм}^3$. Монокристаллы из состава $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ ($0 \leq X \leq 0.015$ мол.%) – слоистые с зеркальной поверхностью и, соответственно, их поверхность не требует обработки. Исследования показали, что в кристаллах $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ ($0 \leq X \leq 0.015$) имеет место линейный ЭО-эффект. При измерениях индуцированного двулучепреломления замечено, что пропускание системы поляризатор–кристалл–анализатор (П–К–А) отлично от нуля, что связано с наличием внутренних полей, возникающих в кристаллах в процессе роста.

Ключевые слова: монокристаллы, электрооптический эффект, двулучепреломление.

ELECTRO-OPTICAL STUDIES OF SINGLE CRYSTALS OF SOME ALLOYS OF COMPOUNDS $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ ($0 \leq X \leq 0.015$)

¹Khamkhoev B.M., ²Kunizhev B.I., ¹Torshkhoeva Z.S., ²Kugotova A.M., ²Teshev R.Sh.

¹Ingush State University

²Kabardino-Balkarian State University

In paper, we investigate the electro-optical effect in $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ ($0 \leq X \leq 0.015$). The measurements were carried out in alternating and constant electric fields using a He–Ne-laser on samples with dimensions $3 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3$. Single crystals of the composition $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ ($0 \leq X \leq 0.015$ mol.%) are layered with a mirror surface and, accordingly, their surface does not require processing. These studies have shown that a linear EO effect takes place in $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ ($0 \leq X \leq 0.015$) crystals. When measuring the induced birefringence, it was noted that the transmission of the polarizer–crystal–analyzer (P–K–A) system is nonzero, which is associated with the presence of internal fields that arise in the crystals during growth.

Keywords: single crystals, electro-optical effect, birefringence.

Исследование электрооптического эффекта в $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ ($0 \leq X \leq 0.015$) проводилось по следующей методике, при комнатной температуре Измерения проводились в переменных и постоянных электрических полях с использованием He–Ne лазера ($\lambda = 0,6328 \text{ мкм}$) в качестве источника монохроматического излучения на образцах с размерами $3 \times 2 \times 1 \text{ мм}^3$. Поверхность монокристаллов из состава $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ ($0 \leq X \leq 0.015$ мол.%) слоистая и зеркальная и не требовала обработки. Свет распространялся перпендикулярно слоям, а электрическое поле прикладывалось вдоль слоев (рисунок).

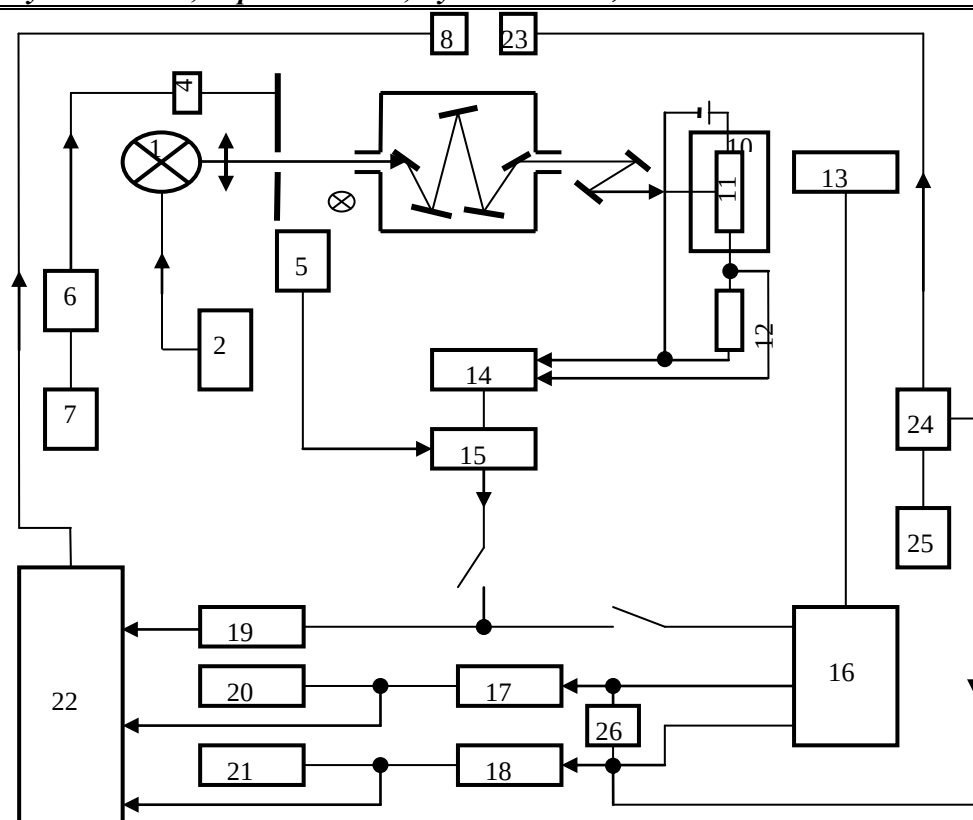


Рисунок. Блок-схема установки для исследования спектров поглощения, отражения и фотопроводимости: 1 – источник излучения, лампа СИРШ-200; 2 – стабилизатор тока; 3 – линза; 4 – двигатель с обтюратором; 5 – фотодиод; 6, 25 – усилители мощности У101; 7, 24 – генераторы; 8 – блок управления монохроматором; 10 – криостат; 11 – образец; 12 – сопротивление нагрузки; 13 – ФЭУ; 14 – фазочувствительный нановольтметр Unipan-237; 15 – преобразователь напряжения В9-2; 16 – распределитель сигналов; 17, 18 – усилители-преобразователи УПИ-1; 19, 20, 21 – графопостроители Н-306; 22 – ЭРУ – электронно-регистрирующее устройство установки СДЛ-2; 23 – устройство для модуляции света; 26 – удвоитель частоты

В этом случае индуцированная разность фаз представится в виде:

$$\Gamma = 2\pi \frac{d}{\lambda} n_{ij}^3 r_{ijk} E_k, \quad (1)$$

где λ – длина волны падающего излучения;

d – длина оптического пути;

n_{ij} – показатель преломления вдоль соответствующих кристаллографических направлений;

r_{ijk} – линейные ЭО-коэффициенты;

E_k – напряженность приложенного поля.

В случае нашего эксперимента $ij = 1,2$, $k = 3$.

Исследования показали, что в кристаллах $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ ($0 \leq x \leq 0,015$) имеет место линейный ЭО-эффект. При этом зависимость индуцированного двулучепреломления от напряженности имеет аналитический вид для исследованных кристаллов:

$$\Delta n = (E + 0,16) \cdot 10^{-5}, \quad (2)$$

где E – напряженность приложенного поля в кВ/см.

С помощью зависимости $\Delta n \sim f(\vec{E})$ определено значение $n_{ij}^3 r_{ijk}$, которое оказалось равным $1,3 \times 10^{-7}$ ед. СГСЭ для $\beta\text{-TlInS}_2$.

При измерениях индуцированного двулучепреломления замечено, что пропускание системы поляризатор–кристалл–анализатор (П–К–А) отлично от нуля и в случае $E=0$.

Скорее всего, это связано с наличием внутренних полей, возникающих в кристаллах в процессе роста ($E_{\text{внутр}} \neq 0$). Для оценки их влияния на вид статической характеристики можно предположить, что двулучепреломление, обусловленное внутренними полями (Δn), распределено по объему кристалла от нуля до некоторого максимального значения. Тогда пропускание системы П–К–А будет:

$$I = I_0 \sin 2\pi \frac{d}{\lambda} (n_{ij}^3 r_{ijk} E_k + \Delta n_{\text{внутр}}).$$

При определении с помощью этого соотношения $\Delta n_{\text{внутр}}$ и величины внутреннего поля получается для $\beta\text{-TlInS}_2$ величина $\Delta n_{\text{внутр}} = 1,8 \cdot 10^{-6}$ ед. СГСЭ, а $E_{\text{внутр}} = 9,8$ кВ/см. Для твердых растворов $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ величины $\Delta n_{\text{внутр}}$ и $E_{\text{внутр}}$ по порядку величины совпадают с данными для $\beta\text{-TlInS}_2$, однако растут с ростом X (таблица).

Таблица

Индукционное двулучепреломление $\Delta n_{\text{внутр}}$ и внутренние поля в монокристаллах $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$

X	0	0,01	0,015
$\Delta n_{\text{внутр}}$, ед. СГСЭ	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$1,92 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
$E_{\text{внутр}}$, кВ/см	9,8	9,9	9,95

Кристаллы типа TlGaSe_2 имеют псевдотетрагональную структуру с точечной группой $P2_1/m$. Линейный ЭО-эффект может проявляться в кристаллах, не имеющих центра симметрии. Поэтому, исходя из полученных результатов и учитывая влияние внутренних полей на ЭО-эффект, мы должны предположить, что соединения типа TlGaSe_2 не имеют центра симметрии и обладают моноклинной структурой, что хорошо согласуется с многочисленными данными авторов других работ [1–4].

Однако, как следует из результатов исследования ЭО-эффекта, в кристаллах типа TlGaSe_2 в зависимости от геометрии эксперимента наблюдаются линейный и квадратичный ЭО-эффекты, которые не могут быть объяснены, если отнести кристаллы типа TlGaSe_2 к пространственной группе Cc . Так как в кристаллах типа TlGaSe_2 обнаружены фазовые переходы в более низкие симметрии, то следует учитывать позиционную симметрию в кристалле или согласиться с мнением авторов [5] о существовании в кристаллах типа TlGaSe_2 более высокой симметрии, чем Cc .

Выводы

1. Исследования показали, что в кристаллах $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ ($0 \leq X \leq 0.015$) имеет место линейный электрооптический эффект. При этом зависимость индуцированного двулучепреломления от напряженности имеет аналитический вид для исследованных кристаллов $\Delta n = (E + 0,16) \cdot 10^{-5}$.

2. Соединения типа TlGaSe_2 не имеют центра симметрии и обладают моноклинной структурой, что хорошо согласуется с многочисленными данными авторов других работ.

Библиография

1. Карпович И.А., Червова А.А., Демидова А.И. Ширина запрещенной зоны TlGa(S, Se)_2 и TlIn(S, Se)_2 // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1974. Т. 10, № 12. С. 2216–2218.
2. Ахмедов А.М., Бахышев А.А., Рзаева Л.А. Оптические и фотоэлектрические свойства твердых растворов $\text{TlInS}_x\text{Se}_{2-x}$ // ФТП. 1978. Т. 12, № 3. С. 520–523.

3. Бахышев А.Э., Ахмедов А.М., Самедов С.Р. Температурная зависимость края полосы поглощения $\text{TlInS}_x\text{Se}_{2-x}$ // Известия вузов. Физика. Рук. деп. в ВИНТИ. № 404-77 от 1 февраля 1977. 6 с.

4. Хищенко К.В., Ломоносов И.В., Фортов В.Е. Физико-химические превращения и уравнения состояния органических соединений при высоких плотностях энергии // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2017. Т. 7, № 4. С. 6–12.

5. Червова А.А. Фотопроводимость и термостимулированная проводимость TlGaSe_2 и TlInSe_2 // Рук. депон. в ВИНТИ. № 53–67 от 7 января 1976. 10 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ ВИДИМОГО СВЕТА
МОНОКРИСТАЛЛАМИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ β -Tl_{1-x}Cu_xInS₂ ($0 \leq X \leq 0.015$)**

¹Хамхоев Б.М., ²Кунижев Б.И., ¹Торшхоева З.С.*, ²Куготова А.М., ²Тешев Р.Ш.

¹*Ингушский государственный университет*

²*Кабардино-Балкарский государственный университет им.Х.М. Бербекова*

*torsshhoeva.zina@yandex.ru

В работе проводились исследования края собственного поглощения монокристаллов твердых растворов β -Tl_{1-x}Cu_xInS₂ ($0 \leq X \leq 0.015$) в интервале температур $77 \div 300$ К, а также исследование частотной зависимости коэффициента поглощения при значениях $20 \div 200$ см⁻¹.

Ключевые слова: энергетическая зона, полоса поглощения, прямой переход, экситон, твердый раствор, спектр, монокристалл, диапазон, кристаллическая решетка.

**INVESTIGATION OF THE ABSORPTION SPECTRUM OF VISIBLE LIGHT
BY SINGLE CRYSTALS OF SOLID SOLUTIONS β -Tl_{1-x}Cu_xInS₂ ($0 \leq X \leq 0.015$)**

¹Khamkhoev B.M., ²Kunizhev B.I., ¹Torshkhoeva Z.S., ²Kugotova A.M., ²Teshev R.Sh.

¹*Ingush State University*

²*Kabardino-Balkarian State University*

In paper the self-absorption edge of single crystals of solid solutions of β -Tl_{1-x}Cu_xInS₂ ($0 \leq X \leq 0.015$) was studied in the temperature range of $77 \div 300$ K, as well as the frequency dependence of the absorption coefficient at values of $20 \div 200$ cm⁻¹. For β -Tl_{1-x}Cu_xInS₂ crystals ($0 \leq X \leq 0.015$), the parameter of the studied region practically does not depend on the temperature.

Keywords: energy zone, absorption band, direct transition, exciton, solid solution, spectrum, single crystal, range, crystal lattice.

Монокристаллы, полученные нами на основе β -TlInS₂, имеют слоистую структуру и удельное сопротивление $\sim 10^6 \div 10^8$ Ом·см. Образцы для измерений получены скалыванием кристаллов по плоскостям спайности с зеркальными поверхностями. Сами кристаллы для исследования устанавливали перпендикулярно оптической оси установки. Вектор $\vec{E}$ световой волны был параллелен плоскости скола [1–3].

Необходимо отметить, что большую роль играют локальные уровни, возникающие при выращивании монокристаллов [4–5].

Можно ожидать, что по сравнению с исходными компонентами в смешанных кристаллах будут существовать различного рода нарушения кристаллической решетки, а следовательно, плотность состояния локальных уровней будет больше.

Для выяснения влияния локальных уровней на длинноволновый край полосы поглощения было целесообразно использовать толстые образцы твердых растворов β -Tl_{1-x}Cu_xInS₂ ($0 \leq X \leq 0.015$). Толщина образцов менялась в интервале $0,1 \div 1$ мм. Расчет коэффициента поглощения проводился с учетом многократного отражения света в кристалле.

На рис. 1 и 3 представлены результаты исследования длинноволнового края полосы поглощения $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ ($0 \leq x \leq 0,015$) в температурном интервале $77 \div 300$ К. Частотная зависимость коэффициента поглощения при значениях $20 \div 200 \text{ см}^{-1}$ хорошо описывается экспоненциальной функцией. Параметр, характеризующий экспоненциальное распределение уровней в хвосте состояния E_0 в зависимости от состава твердого раствора меняется в интервале $21 \div 30$ мэВ, что на два порядка меньше ширины запрещенной зоны.

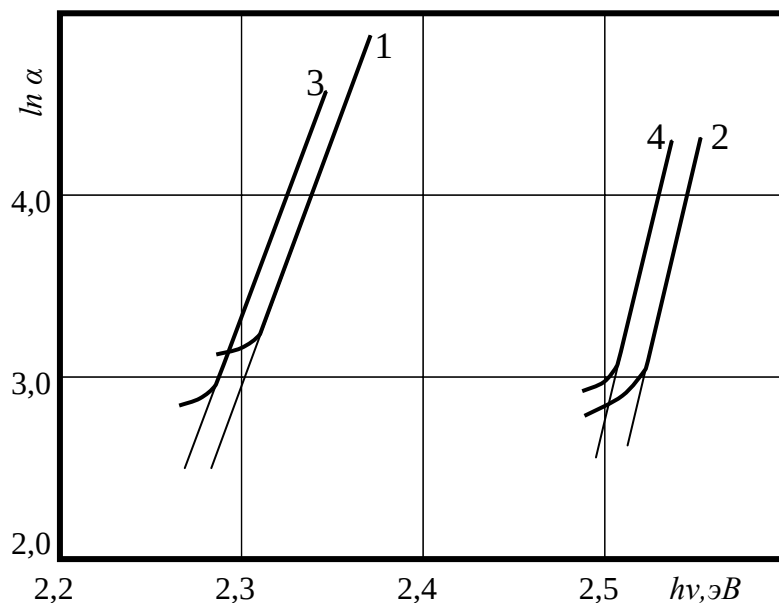


Рис. 1. Длинноволновый край полосы поглощения $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$: Т: 1,3 – 300 К; 2,4 – 77 К; X: 1,2 – 0,01; 3,4 – 0,015

Для монокристаллов твердых растворов $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ ($0 \leq x \leq 0,015$) параметр E_0 приблизительно в два раза меньше, чем для исходного компонента $\beta\text{-TlInS}_2$. Для кристаллов $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ ($0 \leq x \leq 0,015$) параметр E_0 исследуемой области практически не зависит от температуры. В качестве примера это показано на рис. 2 для монокристалла $\beta\text{-Tl}_{0,985}\text{Cu}_{0,015}\text{InS}_2$.

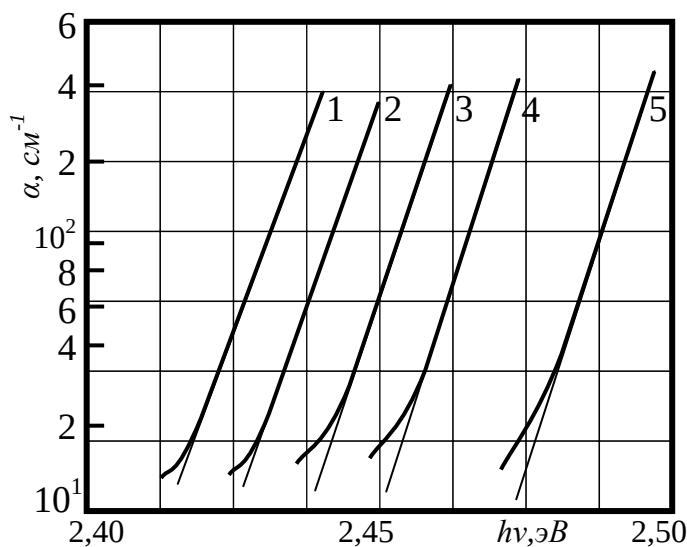


Рис. 2. Зависимость края полосы поглощения от энергии в монокристаллах $\beta\text{-Tl}_{0,985}\text{Cu}_{0,015}\text{InS}_2$ Т:
1 – 300 К; 2 – 252 К; 3 – 190 К; 4 – 134 К; 5 – 77 К

На краю полосы собственного поглощения твердых растворов $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ ($0 \leq x \leq 0,015$) при толщине $10 \div 20$ мкм при 77 К виден пик поглощения (рис. 3).

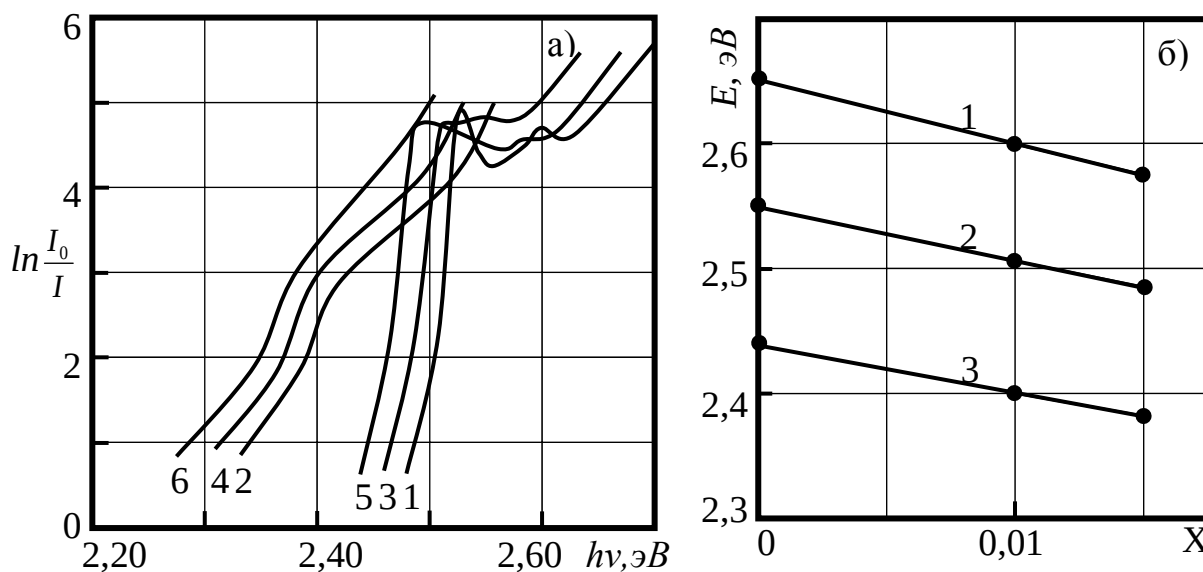


Рис. 3: а. Спектр поглощения $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ X: 1, 2 – 0,0; 3, 4 – 0,01; 5, 6 – 0,015; T: 1, 2, 3 – 300 К; 2, 4, 6 – 77 К; б. Зависимость E_g (1) и энергии максимума экситонной полосы поглощения (2,3) от состава. T: 1, 2 – 77 К; 3 – 300 К

Следует отметить, что при исследованиях в поляризованном свете при $\vec{E}$ параллельном плоскости слоя, образцы вращались вокруг направления падения света, но при этом спектре поглощения никаких изменений не наблюдалось. Это свидетельствует о том, что свет падает вдоль направления оптической оси кристалла.

Максимумы полос поглощения в твердых растворах составов с $x = 0.01; 0.015$ при 77 К соответственно равны 2.52 и 2.58 эВ. Полоса хорошо воспроизводима во всех образцах, имеющих различные удельные сопротивления, а коэффициент поглощения полосы $> 10^2 \text{ см}^{-1}$. Поэтому ее можно считать экситонной полосой поглощения. Зависимость энергии максимума полосы поглощения от состава подчиняется линейному закону (рис. 3б). Наклон этих зависимостей, равный $0.30 \text{ мэВ/мол.}\%$, почти не зависит от температуры.

Исследование температурной зависимости энергетического положения экситонных линий поглощения в монокристаллах $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ ($0 \leq x \leq 0.015$) показывает, что при понижении температуры полоса смещается в сторону больших энергий. В исследуемых температурных областях температурный коэффициент экситонной линии почти не зависит от состава. Энергии экситонных линий при температуре T можно выразить эмпирическим законом:

$$E_{\text{экс.}}(T) = E_{\text{экс.}}(77) - 4,6 \cdot 10^{-4} T.$$

Измерения спектров поглощения твердых растворов $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ ($0 \leq x \leq 0.015$) показали, что в интервале температур $77 \div 300 \text{ К}$ (рис. 3, 4) при значениях коэффициента поглощения $\leq 10^3 \text{ см}^{-1}$ краю собственной полосы поглощения соответствуют разрешенные оптические переходы.

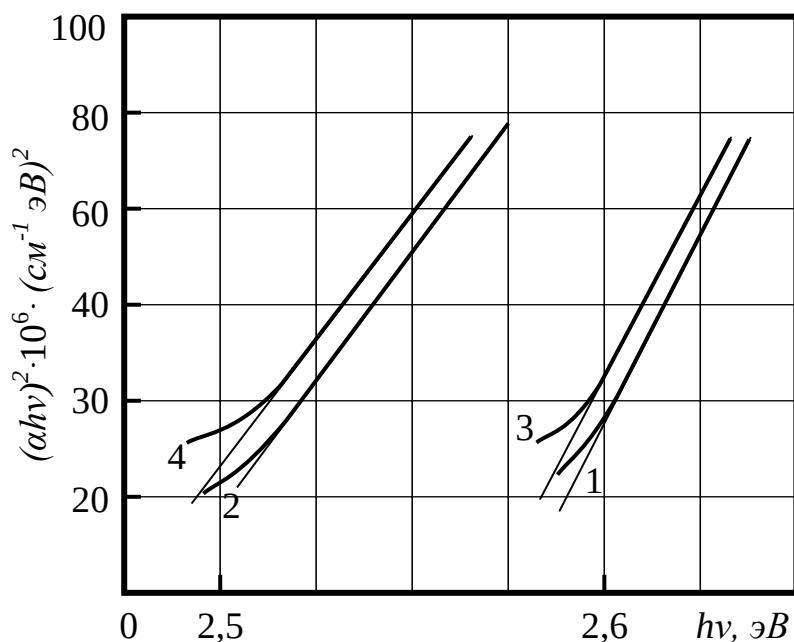


Рис. 4. Спектральное распределение коэффициентов поглощения $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$: X: 1, 2 – 0,01; 3, 4 – 0,015; T: 2, 4 – 300 K; 1, 3 – 77 K

Учет электронно-дырочного взаимодействия приводит к тому, что при $h\nu \gg E + E_{\text{экс}}^0$ $\alpha \sim (h\nu - E_g)^{1/2}$, но с приближением к пороговой энергии разрешенных прямых оптических переходов (E_g), коэффициент поглощения стремится не к нулю, а к постоянному значению, пропорциональному энергии связи ($E_{\text{экс}}^0$).

Экспериментальные данные по поглощению в монокристаллах $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ при $\geq 10^3 \text{ см}^{-1}$ проанализированы по закону $\alpha^2 \sim h\nu$.

Экспериментальные точки на графике $(\alpha^2 h\nu) = f(h\nu)$ (рис. 4) хорошо ложатся на прямую линию. Определены пороговые энергии разрешенных прямых оптических переходов монокристаллов $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ при X= 0.0; 0.01; 0.015 2.543, 2.539, 2.532 эВ при 77 K и средние температурные коэффициенты, которые равны соответственно $-5.6 \cdot 10^{-4}$, $-5.5 \cdot 10^{-4}$, $-5.4 \cdot 10^{-4}$ эВ/K.

Зависимость пороговой энергии прямых разрешенных переходов от состава твердых растворов $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ (X = 0-0,15) подчиняется линейному закону (рис. 3б).

Учитывая вышесказанное, можно сделать вывод, что в твердых растворах $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ ($0 \leq X \leq 0.015$) абсолютный максимум валентной зоны и минимум зоны проводимости находятся при одном и том же значении $\vec{K}$. Структура энергетической зоны, соответствующая краю полосы поглощения в твердых растворах, такая же, как и в $\beta\text{-TlInS}_2$.

Таким образом, край полосы собственного поглощения твердых растворов $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ ($0 \leq X \leq 0.015$) также формируется прямыми переходами при участии экситонного поглощения.

На рис. 5 представлены спектры поглощения монокристаллов $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ (X = 0.0; X = 0.01; X = 0.015) с толщиной K = 20–30 мкм. При T = 300K и T = 5K коэффициент поглощения определялся по формуле:

$\alpha = -\frac{1}{K} \ln \frac{I}{I_0}$. Здесь также I_0 – спектры лампы и приемника излучения через свободное окошечко с той же площадью, что и площадь измеряемого кристалла; I – интенсивность света, прошедшего через кристалл.

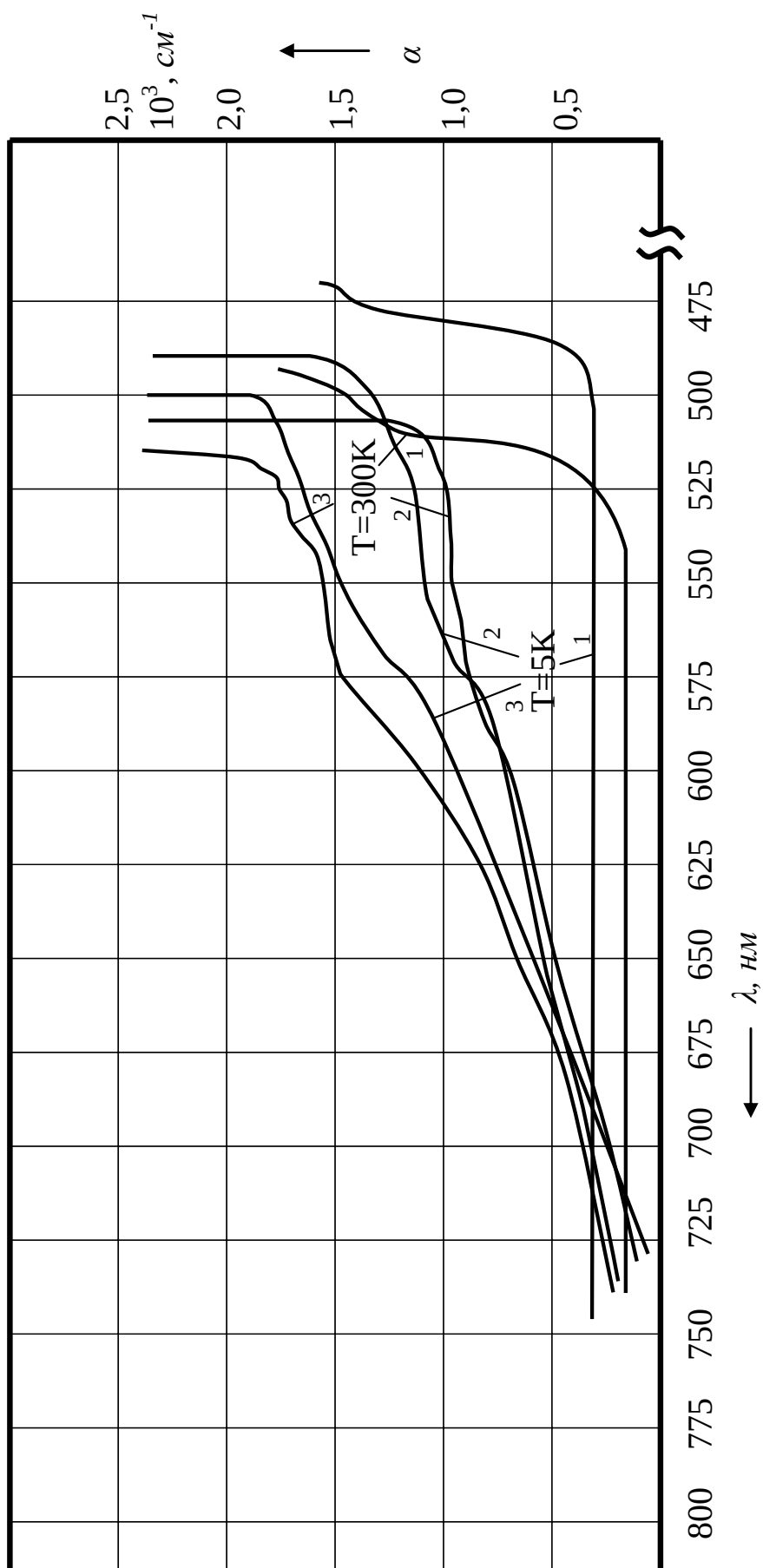


Рис. 5. Спектры поглощения монокристаллов $Tl_{1-x}Cu_xInS_2$;

1- $x=0$; 2- $x=0,01$ 3 - $x=0,015$

Графики на данном рисунке охватывают широкий диапазон длин волн от 470 нм до 1150 нм.

Как видно из графиков, вид спектров поглощения монокристаллов твердых растворов на основе β -TlInS₂ совершенно отличается от спектров β -TlInS₂. Так, если для кристалла TlInS₂ коэффициент поглощения вблизи полосы фундаментального поглощения имеет резко возрастающий характер, то для кристаллов β -Tl_{1-x}Cu_xInS₂ (X=0.01; 0.015) начинает плавно возрастать уже в ближней ИК-области спектра. Следует отметить, что в кристаллах β -Tl_{1-x}Cu_xInS₂ (X=0 ÷ 0.015) с понижением температуры край фундаментального поглощения смещается в сторону коротких волн, как и для β -TlInS₂.

Для кристаллов β -TlInS₂ форма спектра поглощения с понижением температуры почти сохраняется, а для β -Tl_{1-x}Cu_xInS₂ (X=0.01; 0.015) наблюдается тенденция сближения к линейному характеру. Спектры поглощения кристаллов β -Tl_{1-x}Cu_xInS₂ при 300 К имеют «горбовый» характер, однако с понижением температуры эти «горбы» заметно выпрямляются.

На спектрах поглощения кристаллов β -Tl_{1-x}Cu_xInS₂ (X = 0.01; 0.015) можно выделить два четко выраженных участка. Первый из них, отвечающий наиболее низким значениям коэффициента поглощения ($\alpha < 0,75 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$), отражает длинноволновый участок спектра. В этом участке происходит медленное нарастание коэффициента поглощения.

Второй участок ($\alpha > 0,75 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$) является более крутым. Здесь происходит резкое возрастание коэффициента поглощения.

Исходя из вышеизложенного, можно предположить, что частичное замещение талия атомами меди в кристаллах β -TlInS₂ приводит к появлению примесной полосы в его запрещенной зоне. С увеличением концентрации меди растет и потолок примесной полосы. Следует отметить, что концентрация электронов у потолка намного меньше, чем в глубине примесной полосы.

Начиная со значений энергий фотонов $h\nu = 1,08 \text{ эВ}$ и $1,15 \text{ эВ}$ в кристаллах β -Tl_{1-x}Cu_xInS₂ (для X=0.015 и X=0.01, соответственно) начинается переброс электронов из потолка примесной полосы в зону проводимости. С ростом энергии в этом переходе начинают участвовать также электроны, которые находятся в глубине примесной полосы. В глубине примесной полосы концентрация электронов больше, что проявляется в спектрах поглощения как медленное нарастание коэффициента поглощения. При значении энергии, равной ширине запрещенной зоны, происходит прямой переход электронов из валентной зоны в зону проводимости. Этим и можно объяснить резкое возрастание коэффициента поглощения.

Выводы

1. Впервые изучен край собственной полосы поглощения монокристаллов β -Tl_{1-x}Cu_xInS₂ ($0 \leq X \leq 0.015$) в температурном интервале 4.2 ÷ 300 К как стационарным, так и модуляционным методом.
2. Установлен механизм формирования края собственной полосы поглощения в монокристаллах твердых растворов β -Tl_{1-x}Cu_xInS₂ ($0 \leq X \leq 0.015$). Установлено существование экситонных переходов в кристаллах твердых растворов β -Tl_{1-x}Cu_xInS₂ ($0 \leq X \leq 0.015$). Показано, что длинноволновый край собственной полосы поглощения твердых растворов подчиняется правилу Урбаха. Определена концентрационная зависимость энергии прямых разрешенных переходов, которая показывает, что прямые переходы в твердых растворах на основе β -TlInS₂ имеют одинаковую природу.
3. Установлено, что смещение края собственной полосы поглощения в монокристаллах β -Tl_{1-x}Cu_xInS₂ ($0 \leq X \leq 0.015$) обусловлено образованием примесной полосы у потолка валентной зоны.

Библиография

1. Хамхоев Б.М., Торшхоева З.С., Мартазанова Л.М., Евлоева З.Д., Ажигова А.А. Термостимулированная проводимость и деполяризация монокристаллов β -TlInS₂ // Естественные и технические науки. 2021. № 7. С. 18–24.

2. Хамхоев Б.М., Торшхоева З.С., Нальгиева М.А., Евлоев А.В., Ажигова А.А. Диаграммы состояния систем $\text{CuInS}_2\text{-TlInS}_2$, $\text{AgInS}_2\text{-TlInS}_2$ и твердых растворов на основе TlBiIC_2VI // Естественные и технические науки. 2021. № 7. С. 25–31.

3. Matiev A., Uspazhiev R.T., Khamkhoev B., Torshkhoeva Z., Blagina L., Gachaev A., Martazanova L., Evteeva R. Anomalous character of temperature dependences of some aginse 2 pframeters // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020 V. 2020. Art. Num. 012046.

4. Грибковский В.П. Теория поглощения и испускания света в полупроводниках. Минск: Наука и техника. 1975. 460 с.

5. Кунижев Б.И. Исследование процессов структурообразования и молекулярной подвижности в двухоснорастянутых полимерах: дисс. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1982. 160 с.

ФОРМИРОВАНИЕ ЖГУТОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ

¹Гусейнов М.К., ²Долбин И.В.*, ²Козлов Г.В., ³Атлуханова Л.Б.

¹*Дагестанский государственный технический университет*

²*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

³*Дагестанский государственный медицинский университет*

*i_dolbin@mail.ru

Как известно, нанонаполнители в полимерных нанокompозитах обладают сильной склонностью к агрегации, что существенно влияет на конечные свойства этих наноматериалов. Для углеродных нанотрубок (УНТ) типичным процессом агрегации является формирование жгутов коллинеарно расположенных нанотрубок. В настоящей работе исследован структурный аспект этого процесса и его влияние на свойства нанокompозитов полиамид-6/УНТ в рамках фрактального анализа и теории перколяции.

Показано, что УНТ в полимерной матрице образуют кольцеобразные структуры указанных жгутов, и число отдельных УНТ в таком жгуте определяется уровнем взаимодействий между ними.

Ключевые слова: нанокompозит, углеродные нанотрубки, агрегация, жгут, структура, степень усиления, фрактальная размерность.

THE FORMATION OF ROPES OF CARBON NANOTUBES AND THEIR INFLUENCE ON PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES

¹Guseinov M.K., ²Dolbin I.V., ²Kozlov G.V., ³Atlukhanova L.B.

¹*Dagestan State Technical University*

²*Kabardino-Balkarian State University*

³*Dagestan State Medical University*

As it is known, a nanofillers in polymer nanocomposites have strong tendency to aggregation, that influences essentially on final properties of these nanomaterials. For carbon nanotubes (CNT) the formation of ropes of collinearly disposed nanotubes is typical process of aggregation. In present paper the structural aspect of this process and its influence on properties of nanocomposites polyamide-6/CNT was studied within the frameworks of fractal analysis and percolation theory. It has been shown that CNT in polymer matrix formed annular structures of the indicated ropes and number of separate CNT per one such rope is defined by level of interactions between them.

Keywords: nanocomposite, carbon nanotube, aggregation, rope, structure, reinforcement degree, fractal dimension.

Введение

В настоящее время углеродные нанотрубки (УНТ) наряду со своей аллотропической формой (графеном) являются наиболее перспективным нанонаполнителем для создания высокомодульных и высокопрочных полимерных нанокompозитов [1], что обусловлено их высокой жесткостью, прочностью, электро- и теплопроводностью и другими свойствами [2]. Например, недавно были получены нанокompозиты бисма-

леимид/УНТ, чьи модуль упругости и прочность сопоставимы с соответствующими показателями для стали [1]. Однако УНТ имеют ряд отрицательных свойств (например, сильную тенденцию к агрегации), для устранения которых необходимо применение специальных технологических операций [1, 3, 4].

Так, УНТ обладают сильными вандерваальсовыми связями между отдельными нанотрубками, что приводит к формированию их жгутов уже на стадии изготовления [5]. В настоящее время нет даже общего мнения относительно того, является этот эффект положительным или отрицательным [6–8]. Тем не менее необходимо отметить два важных обстоятельства. Во-первых, сейчас разрабатываются методы химической сшивки отдельных нанотрубок между собой [7]. Во-вторых, разработка высокомодульных и высокопрочных полимерных нанокомпозитов предполагает создание жгутов нанонаполнителя, состоящих из большого числа нанотрубок [1, 3, 4].

Поэтому целью настоящей работы является исследование условий формирования жгутов УНТ в полимерной матрице нанокомпозитов и их влияния на структуру нанонаполнителя и свойства этих наноматериалов на примере нанокомпозита полиамид-6/углеродные нанотрубки с малым содержанием нанонаполнителя (до 1,5 масс. % включительно).

Эксперимент

Для рассматриваемых нанокомпозитов полиамид-6/углеродные нанотрубки (ПА-6/УНТ) в качестве нанонаполнителя использованы однослойные УНТ, функционализированные карбоксильной кислотой (УНТ-СООН) производства фирмы Carbon Solutions, Inc. (США). Нанотрубки этой марки обладают специфическими окончаниями для химической функционализации – они содержат 3–4 % карбоксильных кислотных групп и имеют относительную чистоту по углероду 80–90 %. Все остальные необходимые химические реагенты получены от фирмы Aldrich (США) и использованы в состоянии поставки [9].

Для получения нанокомпозитов на основе полиамида-6 (ПА-6) полимеризацией *in situ* применялась следующая процедура. УНТ и капролактамы загружали в колбу, и смесь подвергалась обработке ультразвуком при температуре 353 К в течение 2 часов для получения гомогенной дисперсии УНТ. Затем колбу помещали в нагретую до 373 К масляную ванну, и к суспензии добавляли 6-аминокапроидную кислоту. Суспензия нагревалась в течение 6 часов при 523 К при механическом перемешивании в атмосфере азота. Далее полученная смесь выливалась в воду, где высаждался очень жесткий полимерный наноматериал. Осадок разрезали на небольшие куски и промывали горячей водой при 353 К в течение 1 часа для удаления непрореагировавшего мономера и низкомолекулярных олигомеров [9].

Волокна нанокомпозитов ПА-6/УНТ получены экструзией нагретого до 523 К в атмосфере азота материала через отверстие диаметром 0,40 мм и последующим охлаждением на воздухе до комнатной температуры. Механические испытания на одноосное растяжение полученных указанным способом волокон с использованием образцов диаметром ~ 1 мм и длиной ~ 40 мм выполнены на приборе Instron Universal Testing Machine (UTM, модель 4455, США) при температуре 293 К и скорости деформации ~ 10⁻³ с⁻¹ [9].

Результаты и обсуждение

Определить число углеродных нанотрубок в одном жгуте $n_{жг}$ можно с помощью следующего соотношения [10]:

$$(2R_{УНТ})^3 = \frac{\pi r_{УНТ}^2 n_{жг} L_{УНТ}}{\varphi_n}, \quad (1)$$

где $R_{УНТ}$ – радиус кольцеобразных формирований УНТ; $r_{УНТ}$ и $L_{УНТ}$ – радиус и длина углеродной нанотрубки (для рассматриваемых УНТ $r_{УНТ}=30$ нм и $L_{УНТ}=1100$ нм [9]); φ_n – объемное содержание УНТ [9].

Величина $R_{УНТ}$ определена с помощью следующего уравнения [11]:

$$b_\alpha = 5,6(R_{УНТ}^2 - 0,022), \quad (2)$$

где $R_{УНТ}$ дается в мкм, а b_α – безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии в полимерных нанокомпозитах и определяемый с помощью перколяционного соотношения [12]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(2,8b_\alpha \varphi_n)^{1,7}, \quad (3)$$

где E_n и E_m – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокомпозита), которые приняты согласно данным работы [9].

Величина φ_n рассчитана согласно хорошо известной формуле [12]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (4)$$

где W_n и ρ_n – массовое содержание и плотность нанонаполнителя.

В случае углеродных нанотрубок величину ρ_n можно оценить следующим образом [12]:

$$\rho_n = 188(D_{\text{УНТ}})^{1/3}, \text{ кг/м}^3, \quad (5)$$

где $D_{\text{УНТ}}$ – наружный диаметр углеродной нанотрубки, выраженный в нанометрах. Для рассматриваемых УНТ величина $D_{\text{УНТ}}$ равна 30 нм [9].

Следует ожидать, что число углеродных нанотрубок в одном жгуте $n_{\text{жг}}$ будет связано с их взаимодействием в полимерной матрице [8]. Моделируя УНТ как макромолекулярные клубки разветвленных полимерных цепей, можно определить степень их взаимодействия [13]:

$$\varepsilon = \frac{2}{D_f} - 1, \quad (6)$$

где ε – параметр, характеризующий степень взаимодействия макромолекулярных клубков (или кольцеобразных формирований УНТ), который определяется согласно соотношению [14]:

$$\langle \bar{h}^2 \rangle \sim M^{1+\varepsilon}, \quad (7)$$

где $\langle \bar{h}^2 \rangle$ – среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы; M – ее молекулярная масса.

В рамках модели необратимой агрегации величина фрактальной размерности кольцеобразного формирования УНТ D_f определяется с помощью следующего уравнения [15]:

$$R_{\text{УНТ}} = 3,4(\varphi_n)^{-1/(d-D_f)}, \quad (8)$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$).

Поскольку вариация величины D_f составляет 1–3 [14], то согласно уравнению (6) получен интервал изменения $\varepsilon=1 \div -1/3$. При $D_f=2,0$, т.е. размерности клубка в идеальном θ -растворителе, $\varepsilon=0$. В этом состоянии взаимодействия между отдельными элементами макромолекулы, а также между макромолекулой и растворителем полностью сбалансированы. При $D_f < 2$ величины ε положительны, что соответствует взаимодействиям отталкивания, а при $D_f > 2$ значения ε отрицательны, что соответствует взаимодействиям притяжения [14].

На рис. 1 приведена зависимость числа нанотрубок в одном жгуте $n_{\text{жг}}$ от уровня взаимодействия между кольцеобразными формированиями УНТ ε для рассматриваемых нанокомпозитов ПА-6/УНТ. Как и следовало ожидать из самых общих соображений, тенденция к усилению взаимодействий притяжения или снижение параметра взаимодействия ε приводит к повышению $n_{\text{жг}}$, что аналитически можно описать следующим уравнением:

$$n_{\text{жг}} = 15,4 - 24(\varepsilon + 0,333). \quad (9)$$

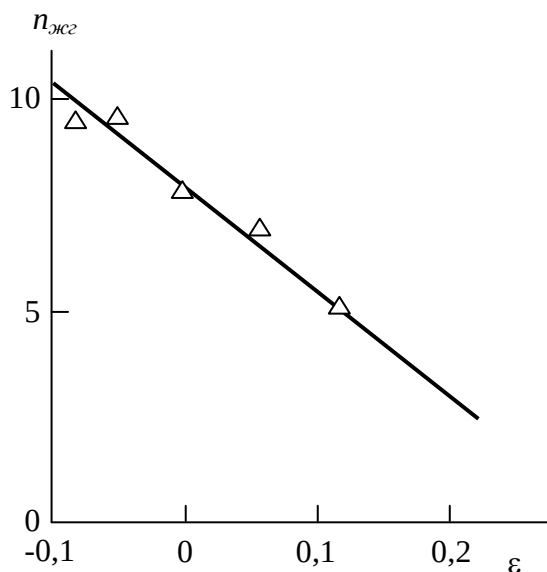


Рис. 1. Зависимость числа углеродных нанотрубок в одном жгуте $n_{жг}$ от уровня взаимодействий между ними ϵ для нанокompозитов ПА-6/УНТ

Согласно уравнению (9), предельные значения $n_{жг}$ достигаются при следующих условиях. Величина $n_{жг}=1$, т.е. отсутствие образования жгутов, реализуется при $\epsilon=0,267$, что согласно уравнению (6) соответствует размерности кольцеобразных формирований УНТ $D_f \approx 1,58$. Величина D_f близка к размерности протекаемого макромолекулярного клубка или кольцеобразного формирования УНТ $D_f=1,50$ [16]. Протекаемые макромолекулярные клубки или кольцеобразные формирования УНТ могут свободно проходить друг через друга, что исключает возможность взаимодействий притяжения между ними. При $D_f=3,0$ величина ϵ составляет $-0,333$, и согласно уравнению (9), $n_{жг}=15,4$. Однако на практике спонтанное образование кольцеобразных формирований УНТ с $D_f=3,0$, т.е. плотноупакованных, недостижимо, и максимальная величина D_f в этом случае равна соответствующему значению размерности макромолекулярного клубка с компенсированными взаимодействиями или $D_f \approx 2,28$ [11, 14]. Это означает, что максимальное значение $n_{жг}$ для спонтанного образования жгутов УНТ составляет $\sim 10,4$. Следовательно, для получения таких жгутов с большими величинами $n_{жг}$ порядка десятков и сотен отдельных нанотрубок необходимы специальные технологии их выстраивания, что и применяется на практике [1, 3, 4].

Как известно [17], структура углеродных нанотрубок в полимерной матрице нанокompозита, характеризующая ее размерностью D_f , определяет степень усиления этих наноматериалов согласно уравнению:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n)^{1/D_f}. \quad (10)$$

Из уравнения (10) следует, что в силу обязательного условия $\varphi_n < 1$ рост D_f приводит к повышению степени усиления нанокompозитов. В свою очередь, уравнение (6) демонстрирует, что повышение D_f определяет снижение величины ϵ , т.е. усиление взаимодействий притяжения кольцеобразных формирований УНТ. Это обстоятельство позволяет записать следующий аналог уравнения (10):

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + \varphi_n^\epsilon. \quad (11)$$

На рис. 2 приведено сравнение полученной экспериментально и рассчитанной согласно уравнению (11) зависимостей степени усиления E_n/E_m от массового содержания нанонаполнителя W_n для нанокompозитов ПА-6/УНТ, которое показало хорошее соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение составляет $\sim 10\%$). Следовательно, приведенный выше анализ объясняет улучшение свойств нанокompози-

тов полимер/углеродные нанотрубки, использующих в качестве нанонаполнителя не отдельные нанотрубки, а их жгуты [6, 7].

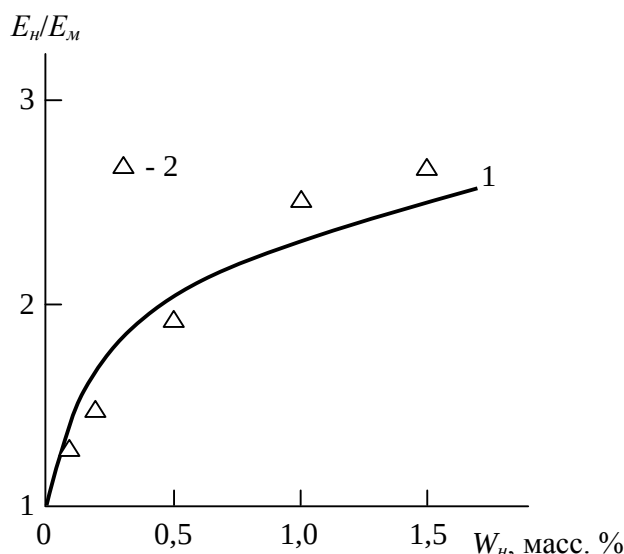


Рис. 2. Сравнение рассчитанной согласно уравнению (11) (1) и полученной экспериментально (2) зависимостей степени усиления E_n/E_m от массового содержания нанонаполнителя W_n для нанокомпозитов ПА-6/УНТ

Выводы

Таким образом, результаты настоящей работы показали, что углеродные нанотрубки в полимерной матрице нанокомпозита спонтанно образуют жгуты вследствие сильных вандерваальсовых взаимодействий между ними. Протекаемые («прозрачные») кольцеобразные формирования УНТ не могут образовать жгуты нанотрубок, что обусловлено отсутствием контактов (взаимодействий) между ними. Спонтанное образование жгутов УНТ ограничено предельной фрактальной размерностью их кольцеобразных формирований. Повышение уровня взаимодействий притяжения между углеродными нанотрубками, количественно характеризуемое параметром ε , определяет повышение степени усиления нанокомпозитов.

Библиография

1. Wang X., Yong Z.Z., Li Q.W., Bradford P.D., Liu W., Tucker D.S., Cai W., Wang H., Yuan F.G., Zhu Y.T. Ultrastrong, stiff and multifunctional carbon nanotube composites // *Mater. Res. Lett.* 2013. V. 1, № 1. P. 19–25.
2. Moniruzzaman M., Winey K.I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes // *Macromolecules*. 2006. V. 39, №16. P. 5194–5205.
3. Cheng Q.F., Wang J.P., Wen J.J., Liu C.H., Jiang K.L., Li Q.Q., Fan S.S. Carbon nanotube/epoxy composites fabricated by resin transfer molding // *Carbon*. 2010. V. 48, № 1. P. 260–266.
4. Kobashi K., Nishino H., Yamada T., Futaba D.N., Yumura M., Hata K. Epoxy composite sheets with a large interfacial area from a high surface area-supplying single-walled carbon nanotube scaffold filler // *Carbon*. 2011. V. 49, № 19. P. 5090–5098.
5. Baughman R.H., Zakhidov A.A., De Heer W.A. Carbon nanotubes – the route toward applications // *Science*. 2002. V. 297, № 5582. P. 787–792.
6. Sato Y., Ootsubo M., Yamamoto G., Van Lier G., Terrones M., Hashiguchi S., Kimura H., Okubo A., Motomiya K., Jeydevan B., Hashida T., Tohji K. Super-robust, lightweight, conducting carbon nanotube blocks cross-linked by de-fluorination // *ACS Nano*. 2008. V. 2, № 2. P. 348–356.
7. Gao Y., Chen H., Ge J., Zhao J., Li Q., Tang J.-X., Cui Y., Chen L. Direct intertube cross-linking of carbon nanotubes at room temperature // *Nano Letters*. 2016. V. 16, № 10. P. 6541–6547.

8. Kozlov G.V., Dolbin I.V., Karnet Yu.N., Vlasov A.N. Interactions between polymers and carbon nanotubes and their impact on the properties of nanocomposites // *Composites: Mech., Comp., Appl: An Intern. J.* 2018. V. 9, № 3. P. 239–246.
9. Gao J., Itkis M.E., Wu A., Bekyarova E., Zhao B., Hasson R.C. Continuous spinning of a single-walled carbon nanotube-nylon composite fiber // *J. Amer. Chem. Soc.* 2005. V. 127, № 11. P. 3847–3854.
10. Bridge B. Theoretical modelling of the critical volume fraction for percolation conductivity in fibre-loaded conductive polymer composites // *J. Mater. Sci. Lett.* 1989. V. 8, № 2. P. 102–103.
11. Yanovsky Yu.G., Kozlov G.V., Zhirikova Z.M., Aloev V.Z., Karnet Yu.N. Specific features of the structure of carbon nanotubes in polymer composite media // *Nanomechanics Sci. Techn.* 2012. V. 3, № 2. P. 99–124.
12. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
13. Schaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites? // *Macromolecules.* 2007. V. 40, № 24. P. 8501–8517.
14. Kozlov G.V., Dolbin I.V., Zaikov G.E. *The Fractal Physical Chemistry of Polymer Solutions and Melts.* Toronto, New Jersey, Apple Academic Press, 2014. 316 p.
15. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Зависимость степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки от размерности нанонаполнителя // *Доклады АН.* 2015. Т. 462, № 1. С. 41–44.
16. Баранов В.Г., Френкель С.Я., Бресткин Ю.В. Мерность различных состояний линейной макромолекулы // *Доклады АН СССР.* 1986. Т. 290, № 2. С. 369–372.
17. Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В., Долбин И.В. Взаимосвязь структуры нанонаполнителя и свойств полимерных нанокомпозитов: фрактальная модель // *Материаловедение.* 2019. № 7. С. 19–22.

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ И СТЕПЕНИ АГРЕГАЦИИ НАНОПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

¹Труженикова С.Е., ²Долбин И.В.*, ¹Атлуханова Л.Б., ²Козлов Г.В.

¹*Дагестанский государственный медицинский университет*

²*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

*i_dolbin@mail.ru

Исследована взаимосвязь двух наиболее важных для полимерных нанокмпозитов факторов, а именно – степени агрегации и структуры нанополнителя в полимерной матрице на примере представителей двух классов этих наноматериалов: полимер/углеродные нанотрубки и полимер/графен; показано, что усиление агрегации указанных нанополнителей определяет повышение фрактальной размерности их агрегатов, характеризующей их структуру. Предложенная теоретическая модель дает хорошее соответствие с экспериментальными данными.

Ключевые слова: нанокмползит, углеродные нанотрубки, графен, структура, кольцеобразное формирование, тактоид, фрактальный анализ, степень усиления.

THE INTERCONNECTION OF STRUCTURE AND AGGREGATION DEGREE OF NANOFILLER FOR POLYMER NANOCOMPOSITES

¹Truzhenikova S.E., ²Dolbin I.V., ¹Atlukhanova L.B., ²Kozlov G.V.

¹*Dagestan State Medical University*

²*Kabardino-Balkarian State University*

The interconnection of two the most important for polymer nanocomposites factors, namely, aggregation degree and structure of nanofiller in polymer matrix was studied on the example of representatives of two classes of these nanomaterials: polymer/carbon nanotube and polymer/graphene. It has been shown that the enhancement of aggregation of the indicated nanofillers defines increasing of fractal dimension of their aggregates, characterizing their structure. The proposed theoretical model gives good correspondence with experimental data.

Keywords: nanocomposite, carbon nanotube, graphene, structure, ring-like formation, tactoid, fractal analysis, reinforcement degree.

Введение

Для полимерных нанокмползитов процесс агрегации нанополнителя является наиболее важным фактором, определяющим конечную структуру и свойства полученных наноматериалов [1]. Очевидно, что усиление или ослабление агрегации нанополнителя каким-то образом должно влиять на структуру нанополнителя в полимерной матрице нанокмползита. Это соотношение важно по той причине, что указанная структура в конечном итоге определяет свойства нанокмползита [2].

Исходя из сказанного выше, необходимо получить количественные соотношения, связывающие степень агрегации, структуру нанополнителя в полимерной матрице и свойствами нанокмползитов. Это позволяет целенаправленно изменять структуру и свойства нанокмползитов, прогнозировать эти характеристики и установить предельно достижимые свойства. Целью настоящей работы является решение постав-

ленных выше задач с использованием методов фрактального анализа на примере нанокомпозитов, наполненных углеродными нанотрубками и оксидом графена.

Эксперимент

В случае нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки в качестве матричного полимера использован полипропилен (ПП) промышленного производства «Каплен» марки 01030. Эта марка ПП имеет показатель текучести расплава 2,3–3,6 г/10 мин, средневесовую молекулярную массу $\sim (2-3) \times 10^5$ и индекс полидисперсности 4,5.

В качестве нанонаполнителя применялись углеродные нанотрубки (УНТ) марки «Таунит», имеющие наружный диаметр 20–70 нм, внутренний диаметр 5–10 нм и длину 2 мкм и более. В исследуемых нанокомпозитах ПП/УНТ содержание нанонаполнителя варьировалось в пределах 0,25–3,0 масс. %.

Нанокомпозиты ПП/УНТ получены смешиванием компонентов в расплаве на двухшнековом экструдере Thermo Haake модели Reomex RTW 25/42 производства ФРГ. Смешивание выполнено при температуре 463–503 К и скорости вращения шнека 50 об/мин в течение 5 мин. Образцы для испытаний получены методом литья под давлением на литьевой машине Test Sample Molding Apparate RR/TS MP фирмы Ray-Ran (Великобритания) при температуре 503 К и давлении 43 МПа.

Механические испытания на одноосное растяжение нанокомпозитов ПП/УНТ выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62-80. Испытания проводились на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000 производства Тайвань при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Для нанокомпозитов поливиниловый спирт/оксид графена пластины нанонаполнителя были получены из порошкообразного графита по методу Хаммера [3]. Сначала порошок графита очищался диализом для удаления остаточных металлических примесей, затем фильтровался и сушился под вакуумом при температуре 333 К в течение суток. Полученный порошкообразный оксид графена (ОГ) обрабатывался в деионизированной воде ультразвуком для образования гомогенной дисперсии [3].

В качестве матричного полимера использован поливиниловый спирт (ПВС) с молекулярной массой повторяющегося звена 2400–2500 г/моль марки 122 со степенью гидролиза 98–99 % производства фирмы Beijing Chem (Китай). Пленки нанокомпозитов ПВС/ОГ с содержанием ОГ 1–5 масс. % получены вакуумной фильтрацией дисперсии ПВС и ОГ в деионизированной воде через поликарбонатные мембраны с размером пор 0,2 мкм производства фирмы Nuclearpore (Великобритания) и подвергались сушке при указанных выше условиях. Перед испытаниями пленки нанокомпозитов ПВС/ОГ дополнительно сушились при 333 К в течение часа [3].

Механические испытания нанокомпозитов ПВС/ОГ выполнены на машине для растяжения модели WDW 3020 Autograph производства фирмы Changchun Xinke Co. (Китай). В качестве образцов использованы пленки толщиной 78–120 мкм с шириной 2–3 мм и длиной 20–25 мм. Испытания выполнены при температуре 293 К, скорости ползуна 1 мм/мин и предварительной нагрузке 1 Н [3].

Результаты и обсуждение

Структуру нанонаполнителя (точнее, его агрегатов) в полимерной матрице нанокомпозита можно охарактеризовать его фрактальной размерностью D_f , которая является физически строгой структурной характеристикой, поскольку она описывает распределение элементов структуры в пространстве [4]. Методы оценки величины D_f для углеродных нанотрубок (точнее, их кольцеобразных формирований) и тактоидов оксида графена изложены в работах [5, 6] и [7–9] соответственно. Что касается оценки степени агрегации нанонаполнителя, то для этой цели использован параметр χ , определяемый следующим образом [10]:

$$\chi = \frac{\varphi_n}{\varphi_n + \varphi_{mf}}, \quad (1)$$

где φ_n и φ_{mf} – относительное объемное содержание нанонаполнителя и межфазных областей соответственно.

Величина φ_n определена согласно хорошо известной формуле [11]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (2)$$

где W_n и ρ_n – соответственно массовое содержание нанонаполнителя и его плотность, которая для углеродных нанотрубок определяется следующим образом [11]:

$$\rho_n = 188(d_{\text{УНТ}})^{1/3}, \quad \text{кг/м}^3, \quad (3)$$

где $d_{\text{УНТ}}$ – наружный диаметр углеродных нанотрубок, который задается в нанометрах, а для оксида графена $\rho_n = 1600 \text{ кг/м}^3$ [3].

Выполненные в работах [5, 7] расчеты показали, что величина D_f для нанокompозитов ПП/УНТ варьируется в пределах 1,88–2,28; для нанокompозитов ПВС/ОГ – в пределах 1,75–2,13; значения φ_{mf} можно определить с помощью следующего перколяционного соотношения [11]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{mf})^{1,7}, \quad (4)$$

где E_n и E_m – модули упругости нанокompозита и матричного полимера соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокompозита).

На рис. 1 приведена зависимость параметра χ от фрактальной размерности D_f для нанокompозитов ПП/УНТ и ПВС/ОГ, которая показала рост величины D_f по мере усиления агрегации нанонаполнителя, характеризуемой параметром χ . Эту корреляцию можно описать аналитически следующим уравнением:

$$\chi^{-1} = 58 - 43(D_f - 1). \quad (5)$$

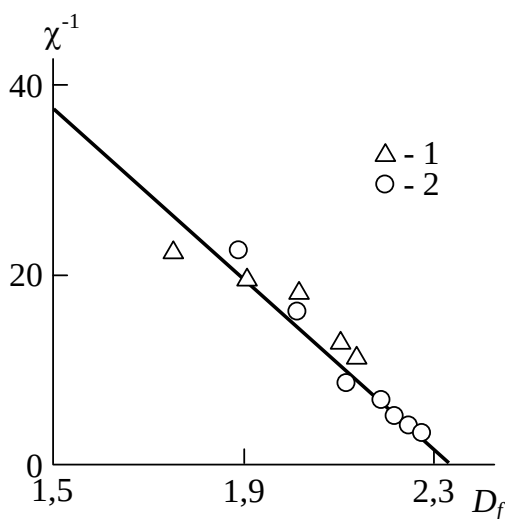


Рис. 1. Зависимость степени агрегации нанонаполнителя, характеризуемой параметром χ , от структуры нанонаполнителя, характеризуемой фрактальной размерностью его агрегатов D_f , для нанокompозитов ПП/УНТ (1) и ПВС/ОГ (2)

Одним из достоинств фрактального анализа является то, что величина D_f имеет четко определенные пределы. Так, в случае углеродных нанотрубок минимальное значение $D_f = 1,0$ (полностью вытянутая прямолнейная нанотрубка), а максимальное $D_f = 2,28$ [12]. С учетом этого обстоятельства при $D_f = 1,0$ получим минимальную степень агрегации $\chi = 0,0172$, а при $D_f = 2,28$ – максимальную величину $\chi = 0,395$. Отметим вытекающий из сказанного выше важный аспект. В процессе агрегации углеродные нанотрубки и оксид графена формируют принципиально разные типы агрегатов: сначала формируются жгуты нанотрубок, а затем кольцеобразные формирования и тактоиды, состоящие из нескольких коллинеарно уложенных пластин,

соответственно. Тем не менее применение предложенной модели, и в частности параметров χ и D_f , позволяет описывать наполненные указанными нанонаполнителями нанокомпозиты в рамках единого алгоритма.

Для проверки корректности оценки фрактальной размерности D_f и влияния структуры нанонаполнителя на свойства нанокомпозитов используем перколяционную модель усиления полимерных нанокомпозитов, базовым соотношением которой является следующее:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11 \left(\frac{\varphi_n}{\chi} \right)^{1,7}, \quad (6)$$

где параметр χ , характеризующий степень агрегации нанонаполнителя, однозначно определяется его структурой в полимерной матрице, характеризуемой размерностью D_f .

На рис. 2 приведено сравнение полученных экспериментально и рассчитанных согласно уравнению (6) зависимостей $E_n/E_m(\varphi_n)$ для рассматриваемых нанокомпозитов ПП/УНТ и ПВС/ОГ.

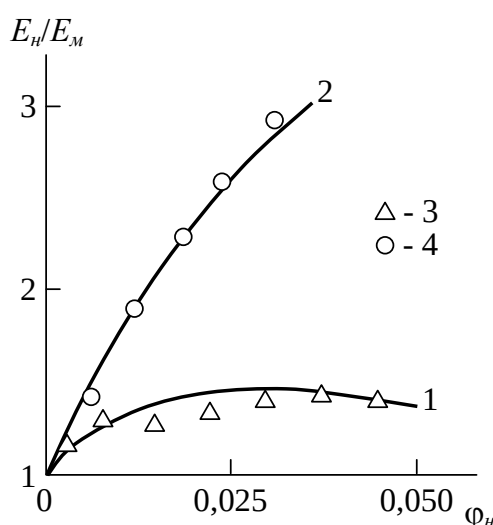


Рис. 2. Сравнение полученных экспериментально (1, 2) и рассчитанных согласно уравнению (6) зависимостей степени усиления E_n/E_m (3, 4) от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокомпозитов ПП/УНТ (1, 3) и ПВС/ОГ (2, 4)

Видно, что сравнение показало хорошее соответствие теории и эксперимента – их среднее расхождение менее 9 %. Из уравнений (5) и (6) следует, что при фиксированном содержании φ_n степень усиления нанокомпозитов определяется только структурой нанонаполнителя или степенью его агрегации.

Выводы

Таким образом, результаты настоящей работы показали, что степень агрегации нанонаполнителя определяет его структуру – усиление агрегации приводит к росту фрактальной размерности агрегатов нанонаполнителя. При фиксированном содержании нанонаполнителя степень усиления нанокомпозита определяется только структурой нанонаполнителя или степенью его агрегации. Изменение структуры агрегатов частиц нанонаполнителя дает широкие возможности для целенаправленной вариации свойств полимерных нанокомпозитов.

Библиография

1. Supova M., Martynkova G.S., Barabaszova K. Effect of nanofillers dispersion in polymer matrices: a review // Sci. Adv. Mater. 2011. V. 3, № 1. P. 1–25.
2. Schaefer D.W., Zhao J., Dowty H., Alexander M., Orlor E.B. Carbon nanofibre reinforcement of soft materials // Soft Mater. 2008. V. 4, № 10. P. 2071–2079.

3. Xu Y., Hong W., Bai H., Li Ch., Shi G. Strong and ductile poly(vinyl alcohol)/grapheme oxide composite folms with layered structure // Carbon. 2009. V. 47, № 15. P. 3538–3543.
4. Kozlov G.V., Dolbin I.V., Zaikov G.E. Fractal physical chemistry of polymer solutions and melts. Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, 2014. 316 p.
5. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Зависимость степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки от размерности нанонаполнителя // Доклады Академии наук. 2015. Т. 462, № 1. С. 41–44.
6. Козлов Г.В., Магомедов Г.М., Магомедов Г.М., Долбин И.В. Структура углеродных нанотрубок в полимерной матрице // Конденсированные среды и межфазные границы. 2021. Т. 23, № 2. С. 223–228.
7. Козлов Г.В., Долбин И.В. Усиление нанокомпозитов полимер/2D-нанонаполнитель: базовые постулаты // Физика твердого тела. 2019. Т. 61, № 8. С. 1488–1491.
8. Козлов Г.В., Долбин И.В., Никитин Л.Н. Структура оксида графена в полимерной матрице и ее влияние на степень усиления нанокомпозита // Доклады АН. 2019. Т. 486, № 4. С. 426–429.
9. Магомедов Г.М., Магомедов Г.М., Долбин И.В. Механизм усиления нанокомпозитов полиуретан/графен // Упрочняющие технологии и покрытия. 2021. Т. 17, № 5 (197). С. 237–240.
10. Kozlov G.V., Mikitaev A.K. Structure and properties of nanocomposites polymer/organoclay. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH and Comp., 2013. 318 p.
11. Mikitaev A.K., Kozlov G.V., Zaikov G.E. Polymer nanocomposites: variety of structural forms and applications. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2008. 319 p.
12. Yanovsky Yu.G., Kozlov G.V., Zhirikova Z.M., Aloe V.Z., Karnet Yu.N. Special features of the structure of carbon nanotubes in polymer composite media // Int. J. Nanomechanics Sci. Techn. 2012. V. 3, № 2. P. 99–124.

ХИМИЯ

УДК 54.05

Адгезионные свойства полигидроксиэфиров

¹Беева Д.А.*, ¹Беев А.А., ¹Балаева С.М., ¹Гринева Л.Г., ²Сапаев Х.Х.

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

²Чеченский государственный университет

*d.beeva@mail.ru

Исследованы и получены термопластичные материалы с улучшенными адгезионными характеристиками; рассмотрен класс линейных простых полиэфиров – полигидроксиэфиров, которые обладают высокими адгезионными характеристиками; синтезированы полигидроксиэфиры на основе различных бисфенолов; приведены и обсуждены адгезионные характеристики полигидроксиэфиров на основе различных бисфенолов; рассмотрены условия и области их возможного практического применения.

Ключевые слова: полигидроксиэфир, адгезия, бисфенолы, клеи-термопласты, сопротивление сдвигу, неотвержденные клеи.

ADHESIVE PROPERTIES OF POLYHYDROXYESTERS

¹Beeva D.A., ¹Beev A.A., ¹Balaeva S.M., ¹Grineva L.G., ²Sapaev Kh.Kh.

¹Kabardino-Balkarian State University

²Chechen State University

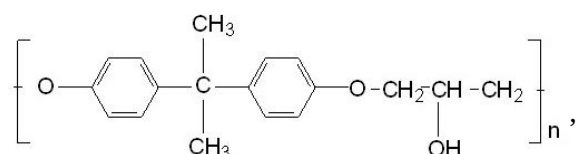
The purpose of this work is to study and obtain thermoplastic materials with improved adhesive characteristics. A class of linear polyesters – polyhydroxyesters, which have high adhesive characteristics, is considered. Polyhydroxyesters based on various bisphenols have been synthesized. The paper presents and discusses the adhesive characteristics of polyhydroxyesters based on various bisphenols. The conditions and areas of their possible practical application are considered.

Keywords: polyhydroxyester, adhesion, bisphenols, thermoplastics adhesives, shear resistance, non-cured adhesives.

Многокомпонентность, ограниченная жизнеспособность, длительность процесса отверждения, многооперационность процесса переработки, недостаточная воспроизводимость свойств материалов, сложность утилизации брака и отходов переработки, наличие растворителей при переработке – все эти свойства термореактивных клеев и их связующих вызывают необходимость получения термопластичных материалов [1].

Большой интерес с этой точки зрения представляют клеи-термопласты или клеи-расплавы, которые могут заменить как двухкомпонентные полимерные клеи и герметики, так и клеи, которые содержат растворитель [2–6]. Это обусловлено их экономичностью во время использования, возможностью разъединения без повреждения склеиваемых поверхностей, а также модификации различными добавками для повышения прочностных характеристик и снижения стоимости [7].

В этом отношении практический и научный интерес вызывают полигидроксиэфиры – линейные термопластичные простые полиэфиры, содержащие свободные вторичные гидроксильные группы и имеющие строение:



где $n = 20\text{--}80$.

Наличие полярных гидроксильных групп в полимерной цепи, как сообщалось ранее [8, 9], должно обеспечить высокую клеящую способность. Было обнаружено, что с увеличением содержания в адгезиве функциональных групп адгезионная прочность меняется по кривой с четко выраженным максимумом.

В данной работе были исследованы полигидроксиэфиры на основе 4,4'-диоксифенилпропана, 4,4'-диоксифенилсульфона, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил) этилена в качестве клеящего материала медных, стальных, алюминиевых подложек. На рис. 1–3 приведена зависимость прочности клеевых соединений металл–адгезив–металл при 20 °С от приведенной вязкости полимера, т.е. от молекулярной массы.

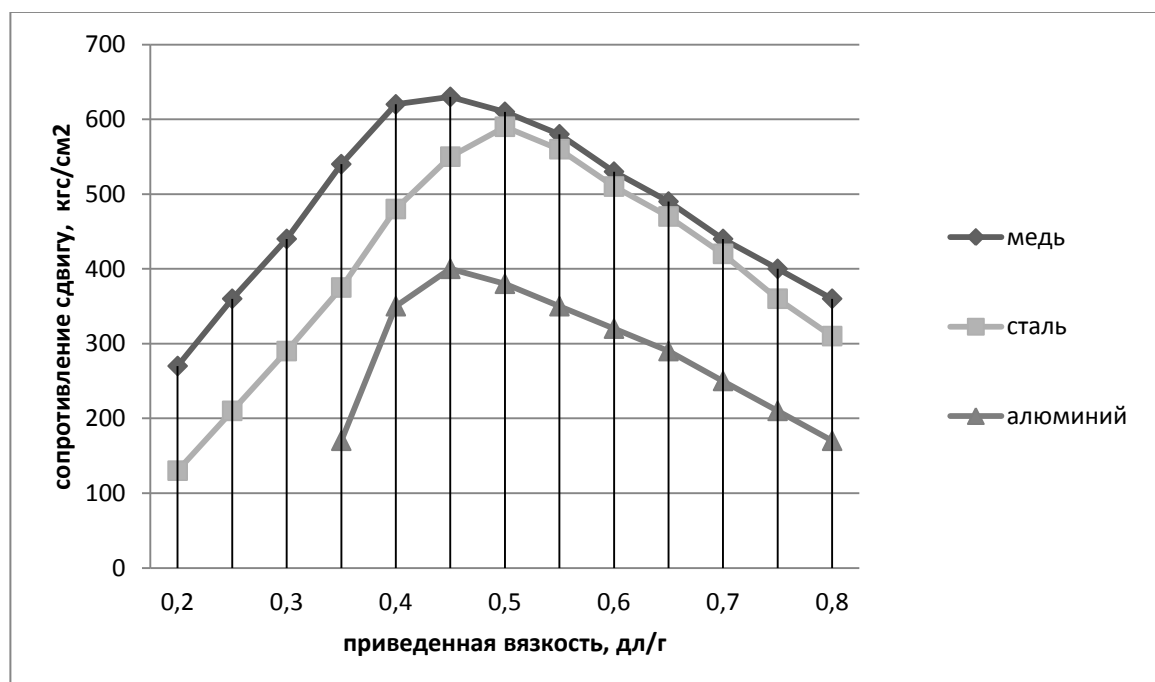


Рис. 1. Зависимость прочности на сдвиг полигидроксиэфира на основе ДОФП от приведенной вязкости

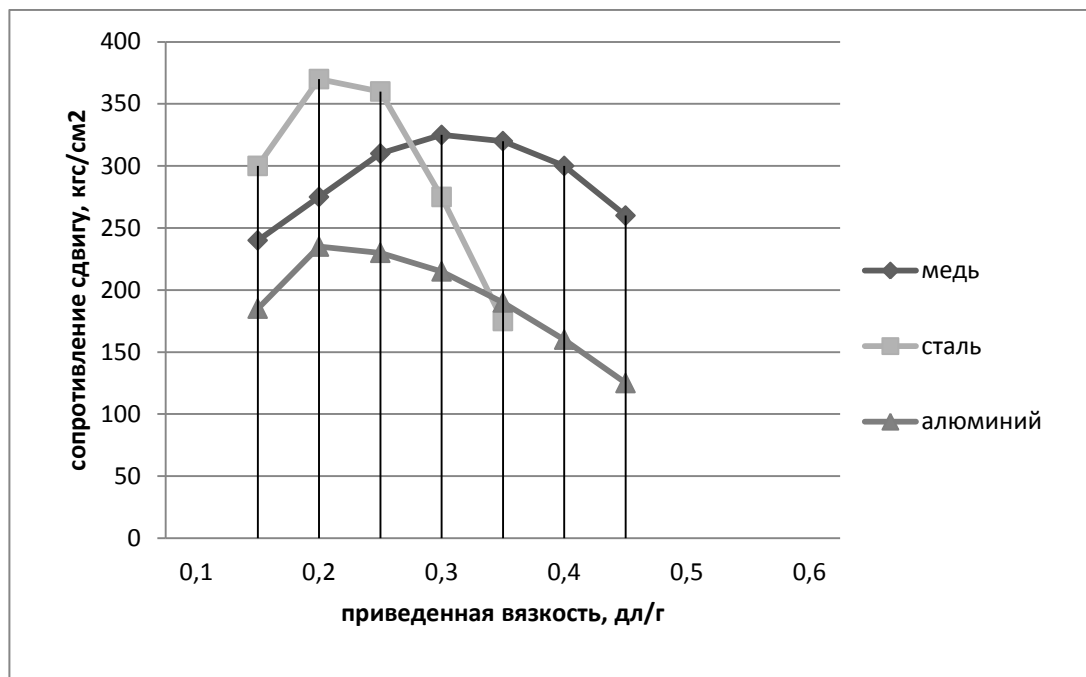


Рис. 2. Зависимость прочности на сдвиг полигидроксиэфира на основе ДОДФС от приведенной вязкости

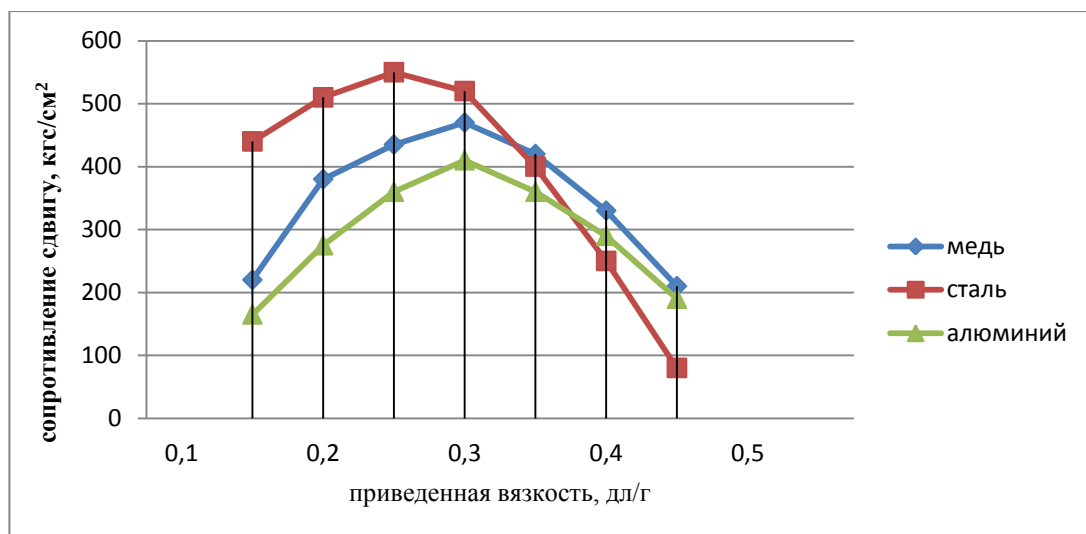


Рис. 3. Зависимость прочности на сдвиг полигидроксиэфира на основе ДХДОЭ от приведенной вязкости

Как видно, зависимости имеют экстремальный характер. Максимальные значения прочности клеевого шва достигаются при определенных значениях молекулярной массы, т.е. содержания гидроксильных групп. Для менее полярного полигидроксиэфира на основе 4,4'-диоксифенилпропана этот максимум достигается при более высоких значениях приведенной вязкости, чем для полигидроксиэфиров, содержащих полярные группировки ($\text{O}=\text{S}=\text{O} > \text{C}=\text{CCl}_2$).

Очевидно, это объясняется постепенным понижением подвижности сегментов макромолекул адгезива с увеличением содержания полярных групп. При этом возрастает жесткость макромолекул, снижается вероятность контакта функциональных групп полимера и субстрата.

В целом адгезивная прочность полигидроксиэфирных клеев достаточно высока (300–600 кгс/см²). Для сравнения можно привести значения прочностей на сдвиг клеевых соединений алюминий–эпоксидная смола (отвердитель–фталевый ангидрид) (230–320 кгс/см²), сталь–поливинилформаль (450–650 кгс/см²). То есть полученные значения прочностей синтезированных полигидроксиэфиров в неотвержденном состоянии находятся на уровне используемых в технике. Это позволяет рекомендовать синтезированные полигидроксиэфиры к применению в качестве термопластичных клеев, не требующих отверждения.

Как показали исследования, полигидроксиэфиры на основе различных бисфенолов обладают адгезионной прочностью к различным поверхностям. Для улучшения прочностных характеристик, адгезионных показателей, стойкости к агрессивным средам и способности заполнять неровности и шероховатости за счет увеличения активной поверхности был синтезирован нанокомпозит – полигидроксиэфир, содержащий углеродные нановолокна (УНВ).

Процесс получения нанокомпозита осуществляли путем синтеза *in situ*, когда в исходную реакционную смесь, состоящую из мономеров: 4,4'-дигидроксидифенилпропана (бисфенол А), эпихлоргидрина и смешанного растворителя (изопропиловый спирт–вода), вносили оптимальные количества нанокремнезема (УНВ) [10]. Однако введение в реакцию углеродных нановолокон без предварительной обработки невозможно из-за их высокой гидрофобности. Обработку проводили концентрированной серной кислотой при нагревании [10, 11].

Поверхность наночастиц приобретает гидрофильность, что позволяет равномерно вводить наполнитель в формирующуюся в ходе синтеза надмолекулярную структуру полимера. Наиболее высокой приведенной вязкости, т.е. молекулярной массы удалось достичь при введении около 0,05 % (мас.) углеродного наполнителя УНВ. Исследования показали, что при этом количестве все технические показатели полимерной композиции являются наилучшими (таблица).

Таблица

Свойства полученного композита

Наименование показателя	Полигидроксиэфир	Полигидроксиэфир + 0,05 % (мас.) УНВ
Приведенная вязкость, дл/г	0,58	1,2
Плотность, г/см ³	1,19	1,36
Краевой угол смачивания (вода), град	82	105
Твердость по Шору D, усл. ед.*	77/75	86/84
Теплостойкость по Вика, °С	88	91

*Твердость по Шору измеряли с помощью дюрометра. В числителе – время вдавливания стального стержня от момента приведения в тесный контакт опорной поверхности с образцом; в знаменателе – показания дюрометра в кгс/мм.

Как видно, введение очень малых количеств наполнителя УНВ приводит к улучшению ряда характеристик полигидроксиэфира.

Для подтверждения возможности использования полученной композиции в качестве клеев и основы для различных адгезивов были проведены исследования прочности на сдвиг клеевого соединения для различных подложек. Были изготовлены стальные, медные, алюминиевые пластины, поверхность которых предварительно очищалась и обезжиривалась, затем склеивали «внахлест» 20–25 % растворами полученного композита с приведенной вязкостью 1,0–1,1 дл/г и чистого полигидроксиэфира с приведенной вязкостью 0,5–0,56 дл/г.

Пластины выдерживали в течение суток при комнатной температуре под нагрузкой в 1 кг. Затем образцы помещали в термошкаф при 50–55 °С на 24 ч. Склеенные образцы испытывали на разрывной машине с маятни-

ковым силоизмерителем при одноосном растяжении со скоростью 175 мм/мин. Введение в полимер обработанных частиц углеродного нановолокна приводит к значительному улучшению адгезионных характеристик для стальных и медных поверхностей, но для алюминиевых поверхностей улучшения не наблюдалось.

Возможно, это объясняется полярностью полимера и склеиваемых стальных и медных поверхностей и инертностью алюминиевых поверхностей [12, 13]. Клеевые швы при нагревании выше 100–120 °С легко разрушаются без деструкции самого полимера благодаря термопластичности и термостойкости (начало деструкции 360 °С).

Для получения пленочного клея методом полива из раствора получали пленки полигидроксиэфирного композита. После высушивания до постоянного веса пленки толщиной не более 0,1–0,2 мм помещали между подготовленными для склеивания металлическими поверхностями и выдерживали при температуре 110–120 °С с нагрузкой в 1 кг. Затем охлаждали до комнатной температуры и снимали нагрузку. Склеенные «внахлест» образцы испытывали на разрывной машине.

Таким образом, полимерный композит, полученный на основе полигидроксиэфира и обработанного углеродного нановолокна методом *in situ* обладает улучшенными адгезионными характеристиками по сравнению с полигидроксиэфиром, не содержащим УНВ, и может использоваться в качестве термопластичного клея, наносимого либо из раствора, либо из расплава, либо в виде пленочного клея.

Библиография

1. Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н. Термопластичные связующие для полимерных композиционных материалов // Труды ВИАМ. 2015. № 11. С. 40–49.
2. Беева Д.А., Якокутова А.А., Беев А.А., Квашин В.А.. Термопластичный клей на основе полигидроксиэфира // Клеи. Герметики. Технологии. 2018. № 2. С. 8–11.
3. Беева Д.А., Беев А.А. Полигидроксиэфиры. Новосибирск: Сибирская академическая книга, 2016. 122 с.
4. Kozlov G.V., Zaikov G.E., Beeva D.A., Mikitaev A.K. Fractal physics of branched polymers synythesis. Polyhydroxyether // J. the Balkan Tribological Association. 2013. V. 19, № 4. P. 487–514.
5. Кербер М.Л., Коротеев В.А., Сопотов Р.И., Горбунова И.Ю. Одноупаковочные клеи с повышенной стойкостью к ударным нагрузкам на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных термопластами // Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии: сб. тр. Междунар. науч.-техн. конф. Дзержинск, 2013. С. 180–182.
6. Vologirov A.K., Mikitaev A.K., Beeva D.A., Beev A.A. Thermally cured sealants // Polymer Science – Series D. 2015. V. 8, № 4. P. 275–279.
7. Безгин В.С., Кочергин Ю.С. Конструкционные клеи-расплавы на основе полигидроксиэфира // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. 2014. Випуск 1(105). С. 133–138.
8. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М., 1974. 320 с.
9. Воюцкий С.С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. М., 1960. 244 с.
10. Пат. РФ № 2474594. Полимерные нанокомпозиты и способ их получения / Д.А. Беева, А.К. Микитаев, А.А. Беев // Оpubл. 10.02.2013.
11. Пат. РФ № 2474534. Способ обработки углеродных нанонаполнителей / Д.А. Беева, А.К. Микитаев, А.А. Беев // Оpubл. 10.02.2013.
12. Сопотов Р.И., Горбунова И.Ю., Изучение влияния содержания термопластичных модификаторов и режима отверждения на ударную вязкость эпоксидного связующего // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27, № 3(143). С. 101–103.
13. Аринина М.П., Ильин С.О., Макарова В.В., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Куличихин В.Г. Совместимость и реологические свойства смесей эпоксидианового олигомера с ароматическими полиэфирами // Высокомолекулярные соединения А. 2015. Т. 57, № 2. С. 152–161.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Борукаев Т.А.*, Слонов А.Л., Шаов А.Х.

Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова

***boruk-chemical@mail.ru**

Разработаны полимерные композитные материалы на основе полиэтилена высокой плотности, технического углерода и углеродной нанотрубки; установлено, что полученные полимерные композитные материалы обладают положительным температурным коэффициентом электрического сопротивления, что позволяет их использовать в качестве полупроводящих матриц для нагревательных кабелей.

Ключевые слова: полиэтилен высокой плотности, технический углерод, углеродные нанотрубки, композиты, электропроводность.

EFFECT OF CARBON-CONTAINING FILLERS ON THE ELECTRICAL PROPERTIES OF HIGH-DENSITY POLYETHYLENE

Borukaev T.A., Slonov A.L., Shaov A.Kh.

Kabardino-Balkarian State University

Polymer composite materials based on high-density polyethylene, carbon black and carbon nanotube have been developed; it was found that the obtained polymer composite materials have a positive temperature coefficient of electrical resistance, which allows them to be used as semiconducting matrices for heating cables.

Keywords: high-density polyethylene, carbon black, carbon nanotubes, composites, electrical conductivity.

Введение

В настоящее время полимерные композитные материалы, обладающие электропроводящими свойствами и меняющие эти свойства в зависимости от условий окружающей среды, достаточно широко используются в различных отраслях промышленности [1–3]. Наиболее широко в промышленных масштабах полимерные материалы с повышенной электропроводностью используются в странах с наиболее развитой экономикой: Америка, Европа, Южная Корея, Япония, Китай и т.д. На основе электропроводящих полимерных композитов могут быть изготовлены различные электротехнические элементы. Пленочные и листовые материалы на их основе могут эффективно защищать от электромагнитного излучения и предотвращать накопление электростатического электричества [4–6].

Следует отметить, что электропроводящие полимерные композиты при определенных условиях могут обладать положительным температурным коэффициентом электрического сопротивления [7]. Это дает возможность материалу в зависимости от температуры окружающей среды регулировать выделяемую мощность [8]. Такое свойство электропроводящих полимерных композитов позволяет существенно расширить области их применения, например, изготовление низкотемпературных нагревательных элементов, используемых для обогрева и поддержания определенной технологической температуры в промышленности и в быту [9, 10].

Известно, что полимерные материалы в большей степени являются хорошими диэлектриками, и для придания им электропроводящих свойств используют различные электропроводящие наполнители. В качестве таких наполнителей чаще всего используют металлические порошки, различные марки технического углерода, графит, углеродные нанотрубки и т.д. [11]. Однако использование металлических порошков имеет свои недостатки.

Во-первых, это склонность частиц металла к окислению, т.е. оксидная пленка, образующаяся на поверхности частиц металла, приводит к резкому снижению проводимости данных порошков. Во-вторых, металлические порошки сложнее равномерно диспергировать в объеме полимера, а также из них достаточно трудно получить в матрице структурные элементы, цепочки, которые могли бы выполнять функцию токопроводящих дорожек.

В связи с этим в качестве электропроводящих наполнителей в полимерной химии наиболее часто используют углеродсодержащие наполнители, которые доступны, технологичны и перспективнее. Кроме того, для достижения необходимой проводимости требуется меньше углеродсодержащего наполнителя, чем металлических порошков.

Целью данной работы является получение композитных материалов на основе полиэтилена высокой плотности и проводящих углеродсодержащих наполнителей, а также исследование их электрических свойств при различных условиях.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы в работе использовали полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) марки 277-73. В качестве углеродсодержащих наполнителей использовали технический углерод (ТУ) (Россия), обладающий следующими характеристиками: размер частиц 20 – 35 нм; удельная поверхность $114 \times 10^2 \text{ м}^2/\text{кг}$; насыпная плотность 355 кг/м^3 ; удельное электрическое сопротивление $2 \times 10^{-3} \text{ Ом} \times \text{м}$, и углеродные нанотрубки (УНТ), имеющие следующие свойства: внешний диаметр 10–30 нм; внутренний диаметр 5–15 нм; длина $\geq 2 \text{ мкм}$; удельная поверхность $\geq 270 \text{ м}^2/\text{г}$; насыпная плотность $0,025\text{--}0,06 \text{ г/см}^3$.

Композитные материалы на основе ПЭВП и углеродсодержащих наполнителей получали путем смешения в расплаве полимера и добавки в двухшнековом экструдере Jangsu Xinda Science Technology PSHJ-20 (Китай) с $L/D=36$ при температуре 180–200 °С. Время смешения не превышало 10 мин. Содержание наполнителей в композитах варьировали в интервале 10–30 масс. %. Затем экструдаты гранулировали и использовали для изготовления соответствующих образцов для испытаний.

Измерение электрической прочности, электрического сопротивления и электропроводности проводилось на тераомметре Е6-13А с помещением образцов (дисков) в климатическую камеру. Измерение электропроводности проводилось минимум на 3 образцах для одной концентрации наполнителя.

Электропроводность полученных композитов определяли на приборе Teraohmmeter TO3 (Fisher Electronic, Берлин) в соответствии с ГОСТ 20214-74. Образцы представляли собой диски с диаметром 50 мм толщиной 3 мм, а также с использованием данной аппаратуры измеряли удельное сопротивление проводящих полимеров, где испытывались образцы в виде брусков с размерами 80×40×4 мм.

Определение электрической прочности проводили на приборе SG7808 Oil Dielectric Test Set (Samgor Technology) в соответствии с ГОСТ 6433.3-71. При этом образцы представляли собой диски с диаметром 50 мм толщиной 1 мм.

Результаты и их обсуждение

В результате экструзии смеси на основе ПЭВП и углеродсодержащих наполнителей были получены экструдаты. Затем из них были изготовлены соответствующие образцы для электрических испытаний. При этом для электрических испытаний выбор композитов ПЭВП+ТУ, содержащих ТУ в количестве 15–25 масс.%, обусловлен исходя из результатов, полученных в работе [12].

В табл. 1 приведены результаты исследований электрической прочности и удельного электрического сопротивления композитов на основе ПЭВП и углеродсодержащих наполнителей.

Электрическая прочность и удельное электрическое сопротивление композитов
на основе ПЭВП и углеродсодержащих наполнителей

Материал	Электрическая прочность при переменном напряжении частотой 50 Гц, кВ/мм	ρ , Ом·м
ПЭВП	53,7	$0,63 \times 10^{13}$
ТУ		
ПЭВП + 15 % ТУ	7,8	12×10^4
ПЭВП + 18 % ТУ	7,1	$7,8 \times 10^4$
ПЭВП + 20 % ТУ	7,0	$2,0 \times 10^3$
ПЭВП + 22 % ТУ	7,2	$1,3 \times 10^3$
ПЭВП + 25 % ТУ	7,2	$1,0 \times 10^3$
УНТ		
ПЭВП + 0,1 % УНТ	54,0	$2,4 \times 10^{13}$
ПЭВП + 0,5 % УНТ	59,0	$3,6 \times 10^{13}$
ПЭВП + 1 % УНТ	48,0	$0,3 \times 10^{13}$
ПЭВП + 2 % УНТ	49,7	32×10^{10}
ПЭВП 5 % УНТ	7,8	22×10^7
УТ+УНТ		
ПЭВП + 22 % ТУ + 0,5 % УНТ	5,5	$3,5 \times 10^3$
ПЭВП + 22 % ТУ + 1 % УНТ	5,4	$1,6 \times 10^3$
ПЭВП + 22 % ТУ + 2 % УНТ	5,3	$0,75 \times 10^3$

Как видно из *табл. 1*, введение ТУ в ПЭВП приводит к значительному снижению электрической прочности полимера, что свидетельствует о повышении проводимости исходного полимера, т.е. материал из диэлектрика превращается в проводник при малых значениях напряженности электрического поля. При этом электрическая прочность композитов во всем диапазоне концентрации ТУ практически одинакова.

Такие близкие значения электрической прочности композитов, очевидно, обусловлены тем, что формирующаяся под действием частиц наполнителя надмолекулярная структура при введении 15–25 % ТУ практически схожая. При этом, в отличие от ТУ, частицы УНТ изначально являются более структурированными, и введение их в небольших количествах в ПЭВП может привести к существенному изменению свойств полимера. В частности, как показали исследования, введение УНТ в ПЭВП в количестве 0,5–2 масс.% значительных изменений электрической прочности материала не происходит.

Однако при достижении концентрации УНТ 5 % обнаружено резкое снижение электрической прочности, которая ниже показателей композитов с ТУ. Это говорит о значительном снижении порога электрического пробоя. Совместное введение ТУ и УНТ приводит к еще большему снижению электрической прочности, что позволяет сделать вывод о большей эффективности смеси углеродных добавок по сравнению с отдельными компонентами.

Что касается удельного электрического сопротивления, то обнаружено, что введение в ПЭВП ТУ в количестве 15 % приводит к значительному снижению удельного электрического сопротивления полимера. Дальнейшее увеличение концентрации ТУ также сопровождается равномерным снижением удельного электрического сопротивления материала. В случае использования УНТ обнаружено, что удельное элек-

трическое сопротивление композитов выше по сравнению с композитами ПЭВП+ТУ. Это объясняется незначительным содержанием УНТ в композитах.

При этом введение УНТ в количестве до 2 % по массе в ПЭВП не приводит к значительному снижению удельного электрического сопротивления. При данной концентрации удельное электрическое сопротивление снижается на несколько порядков. Видимо, при данной концентрации достигается «порог протекания». Дальнейшее увеличение концентрации УНТ до 5 % приводит к увеличению проводимости, снижая сопротивление еще на 3 порядка. Значительное снижение удельного электрического сопротивления наблюдалось при использовании смеси ТУ/УНТ.

При этом обнаружено, что использование в смеси ТУ/УНТ небольших количеств УНТ позволяет добиться существенного снижения удельного электрического сопротивления. Очевидно, частицы УНТ активно участвуют в формировании наполнителем цепочечных структур, увеличивая количество и эффективность токопроводящих путей в полимерной матрице.

Следует отметить, что полученные электропроводящие композиты на основе ПЭВП и углеродсодержащих наполнителей характеризуются значительными изменениями электрических свойств в зависимости от температуры. В частности, исследовано изменение удельного электрического сопротивления композитов с содержанием смеси ТУ/УНТ, где количество ТУ составляло 22 %, а УНТ 0,5÷2 %.

При этом исследования проводили в интервале температур от 20 до 90 °С, измеряя силу тока при напряжении 10 В (рис. 1). Из рисунка видно, что удельное электрическое сопротивление композитов заметно повышается с ростом температуры. Такое поведение композитов с повышением температуры обусловлено тепловым расширением полимерной матрицы, которое приводит к увеличению расстояния между проводящими частицами углеродсодержащего наполнителя. В свою очередь, это приводит к разрушению токопроводящих цепочечных структур и нарушению путей. Такое поведение композитов позволяет предположить, что данные материалы будут обладать способностью к саморегулированию выделяемой мощности.

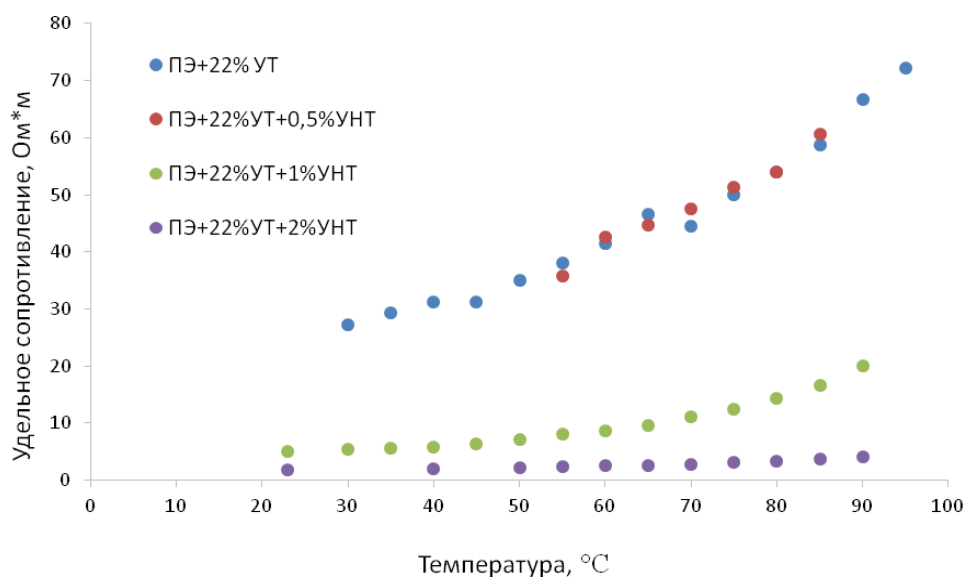


Рис. 1. Зависимость удельного электрического сопротивления композитов на основе ПЭВП и углеродсодержащих наполнителей от температуры

Из рис. 1 также видно, что композиты, содержащие 22 % ТУ и смесь 22% ТУ+0,5 % УНТ, обладают близкими значениями удельного электрического сопротивления. Такой характер изменения удельного электрического сопротивления композитов показывает, что добавка 0,5 % УНТ не оказывает заметного влияния на электрические свойства материала. Однако увеличение количества УНТ в смеси ТУ/УНТ приводит к существенному снижению проводимости при повышении температуры.

Интерес представляло электрическое поведение композитов при низких температурах. Для этих испытаний использовали образец с содержанием смеси ТУ/УНТ 22 и 2 % соответственно (рис. 2).

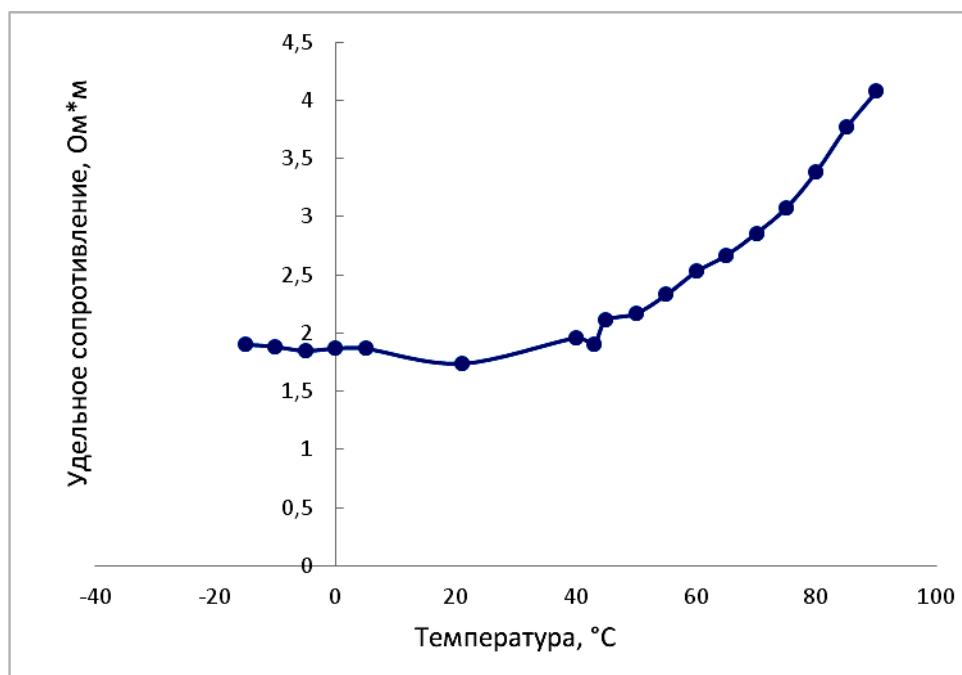


Рис. 2. Зависимость удельного электрического сопротивления композита на основе ПЭВП и смеси 22 % ТУ/2 % УНТ от температуры

Из рис. 2 видно, что изменение удельного электрического сопротивления материала происходит по возрастающей траектории. При этом низкие значения удельного электрического сопротивления у материала наблюдаются при температурах от -15 до 20 °C. Затем происходит значительное возрастание значения удельного электрического сопротивления при повышении температуры вплоть до 95 °C. Такое поведение композита говорит о способности материала регулировать электрические свойства в зависимости от температуры окружающей среды.

Следовательно, электрические свойства композитов с углеродсодержащими наполнителями можно объяснить поведением частиц наполнителя. В частности, в процессе приготовления образцов сохраняются первичные структуры, образующие, как правило, частицы углеродного наполнителя, сохранение которых в полимерной матрице позволяет получать электропроводящие композиты. Именно повышенную электропроводность полученных композитов можно объяснить тем, что изолирующая прослойка между углеродсодержащими наполнителями сокращается настолько, что электроны перемещаются по этим цепочкам достаточно легко.

При этом, чтобы электроны могли перемещаться по данным токопроводящим путям, агрегаты не обязательно должны контактировать физически, достаточно добиться зазора не более $5\text{--}10$ нм. При этом электроны могут достаточно легко преодолевать такие межагрегатные зазоры скачком за счет так называемого «туннельного эффекта». Это мы видим при низких температурах окружающей среды. С увеличением температуры окружающей среды происходит увеличение этого расстояния между первичными агрегатами, и практически происходит размыкание токопроводящих дорожек, что приводит к невозможности преодолеть электронам такие расстояния за счет «туннельного эффекта».

Изменения толщины изолирующей прослойки между агрегатами наполнителя можно добиться введением достаточно большого количества наполнителя. Однако увеличение наполнителя может привести к существенному ухудшению основных физико-механических свойств исходного полимера. Решить проблему снижения количества электропроводящего наполнителя и сохранить основные физико-механические свойства исходного полимера на уровне позволит использование смеси ТУ/УНТ. Последний, обладая более высокой структурностью, будет лучше взаимодействовать с макромолекулами полимерной матрицы, вследствие чего будут усиливаться свойства добавок.

Следует отметить, что приведенные концентрации ТУ являются «перколяционным порогом», которые были получены экспериментально в работе [12]. При этом значение перколяционного порога зависит от типа углеродсодержащего наполнителя, полимера, технологии введения наполнителя и присутствия других добавок. Применение смеси различных типов углеродсодержащих наполнителей повышает проводимость композита, и, следовательно, снижает порог протекания [13]. В свою очередь, использование в работе смеси ТУ/УНТ позволило достичь порога перколяции при введении в ПЭВП меньшего количества ТУ.

В работе проведено исследование влияния напряжения на силу тока и сопротивление материала, а также изменение температуры образца (табл. 2).

Таблица 2

Изменение температуры и электрических свойств композита ПЭВП+22 % ТУ/2 % УНТ при различных значениях электрического напряжения

V, В	T, °C	I, мА	R, Ом	$\rho_{\square\square}$, Ом·м
10	43	1430	6,99	1,40
20	53	1500	13,33	2,67
25	65	1460	17,12	3,42
30	77	1420	21,13	4,23
35	91	1310	26,72	5,34

Как видно из табл. 2, при повышении напряжения наблюдается рост сопротивления, который связан с тепловым расширением прослойки полимера между частицами. Однако повышение напряжения, возможно, приводит к образованию новых токопроводящих путей. Очевидно, появление таких путей приведет к разогреву композита, что и обнаружено в работе (табл. 2). При этом с увеличением напряжения, наряду с повышением электрического сопротивления, происходит и рост температуры образца. В частности, при напряжении 35В температура образца достигает 91 °C. Все эти зависимости подтверждают, что полученные композиты способны к саморегуляции электрических характеристик, и следовательно, выделяемой мощности.

Заключение

Таким образом, в работе получены электропроводящие полимерные композиты на основе ПЭВП и углеродсодержащих наполнителей. Установлено, что электрические свойства композитов существенно зависят от концентрации наполнителя. Обнаружено, что введение углеродных нанотрубок позволяет достичь «порога протекания» при меньших количествах технического углерода. Установлено, что электрические свойства полученных композитов зависят не только от концентрации углеродсодержащих наполнителей, но и от температуры окружающей среды. Показано, что полученные композиты проявляют положительный температурный коэффициент электрического сопротивления, что позволяет материалу обладать свойством саморегуляции электрических свойств и выделяемой мощности.

Библиография

1. Falconi C. Systematic design of micro-resistors for temperature control by quasi-simultaneous heating and temperature sensing // Sensor. Actuator, B. 2013. V. 179. P. 336–346.
2. Park E.S. Resistivity and thermal reproducibility of high-density polyethylene heaters filled with carbon black // Macromol. Mater. Eng. 2006. V. 291. P. 690–696.

3. Bao Y., Xu L., Pang H., Yan D.X., Chem C., Zhang W.Q., Tang J.H., Li Z.M. Preparation and properties of carbon black/polymer composites with segregated and double-percolated network structures // J. Mater. Sci. 2013. V. 14, № 48. P. 4892–4898.
4. Fang Y., Zhao J., Zha J.W., Wang D.R., Dang Z.M. Improved stability of volume resistivity in carbon black/ethylene-vinyl acetate copolymer composites by employing multi-walled carbon nanotubes as second filler // Polymer. 2012. V. 21, № 53. P. 4871–4878.
5. Rahaman M., Chaki T.K., Khashtgir D. Control of the temperature coefficient of the DC resistivity in polymer-based composites // J. Mater. Sci. 2013. V. 21, № 48. P. 7466–7475.
6. De Rossi D., Veltink P.H. Wearable technology for biomechanics: e-textile or micromechanical sensors // IEEE Eng. Med. Biol. Mag. 2010. V. 29. P. 37–43.
7. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Басыров Ф.Ф., Гадеев А.С., Николаева А.А. Электропроводящие полимерные композиции на основе поливинилацетата // Пластические массы. 2018. № 1-2. С. 54–57.
8. Lukasika A., Sibinskib M., Walczak S. Relaxation of stresses in polystyrene-carbon microcomposite resistive layers // Mater. Sci. Eng. B. 2012. V. 15, № 177. P. 1331–1335.
9. Wang J., Guo W., Cheng S., Zhang Z. Structure and applications of CB/crystal fluoride resin allou in self-regulated heating cables // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 88. P. 2664–2669.
10. Jong Y.S., Han S.H., Park E.S. Effects of thermal aging on morphology, resistivity and thermal properties of extruded high-density polyethylene/carbon black heating elements // Polym. Comp. 2011. V. 7, № 32. P. 1049–1061.
11. Blythe T., Bloor D. Elecctrical Properties of Polymer. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. 480 p.
12. Борукаев Т.А., Гаев Д.С. Физико-механические свойства композитов на основе полиэтилена высокой плотности и технического углерода // Прикладная физика. 2017. № 5. С. 76–81.
13. Кудинова Г.Д., Буканов А.М., Корнев А.Е. Влияние комбинаций саж на электропроводность резин // Труды Московского института химической технологии. 1975. Т. 1, № 5. С. 109–111.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ (La, Ce) С ФТОРСИЛИКАТ-ИОНАМИ
НА ВОЛЬФРАМОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В РАСПЛАВЕ K, Na/Cl ПРИ 973 K**

Виндижева М.К., Мукожева Р.А.*, Кяров А.А., Кишева Ф.А.

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

***karashaeva@mail.ru**

В работе установлены закономерности протекания процессов совместного электровосстановления ионов редкоземельных металлов (La, Ce) и фторсиликат-ионов в расплаве NaCl–KCl на вольфрамовом электроде.

Ключевые слова: трихлорид церия, трихлорид лантана, галогенидный расплав, вольтамперометрия.

**STUDY OF JOINT ELECTROREDUCTION OF RARE-EARTH METAL IONS (La, Ce) WITH
FLUOROSILICATE IONS ON THE TUNGSTEN ELECTRODE IN THE K, Na/Cl MELT AT 973 K**

Vindizheva M.K., Mukozheva R.A., Kyarov A.A., Kisheva F.A.

Kabardino-Balkarian State University

In the work the regularities of joint electroreduction processes of rare-earth metals (La, Ce) ions and fluoro-silicate ions in the NaCl–KCl melt on the tungsten electrode were established.

Keywords: cerium trichloride, lanthanum trichloride, halide melt, voltammetry.

Введение

Области применения силицидов редкоземельных металлов (РЗМ) весьма разнообразны. С увеличением степени интеграции и уменьшением размеров элементов интегральных схем стало невозможным решить с помощью только металлических пленок проблемы создания контактов и межсоединений со сверхтонкими структурами (эмиттерные и базовые контакты в биполярных транзисторах, контакты и выводы в МДП-транзисторах). Широко используются сейчас силициды тугоплавких и редкоземельных металлов, а также их сочетания с легированным поликристаллическим кремнием.

Широкое применение контактов РЗМ–полупроводник и полупроводниковых приборов на их основе вызывает необходимость поиска и исследования характеристик новых контактных систем, обладающих разнообразными функциональными свойствами [1].

Силициды редкоземельных металлов могут быть получены либо при осаждении металла на кремний с последующим отжигом, либо при одновременном распылении (сораспылении) кремния и редкоземельного металла, например, с использованием магнетронного распыления.

При напылении металла и последующем его вжигании в кремний образующиеся силициды могут иметь три модификации: Me_2Si с температурой образования примерно 200 °С; MeSi (моносилицид) с температурой образования 400–500 °С и MeSi_2 (дисилицид) с наибольшей (более 600 °С) температурой образования [2].

Целью данной работы является исследование процесса совместного электровосстановления ионов РЗМ (La, Ce) с фторсиликат-ионами в эквимольном расплаве $KCl-NaCl$ на вольфрамовом электроде при 973 К и электрохимический синтез силицидов церия.

Экспериментальная часть

Исследование электрохимического поведения ионов церия (лантана) и фторсиликат-ионов проводилось вольтамперометрическим методом при стационарных и нестационарных режимах поляризации в трех-электродной ячейке. Вольтамперные зависимости получали с помощью электрохимического комплекса AUTOLAB PGSTAT 30, сопряженного с компьютером. Анодом и одновременно контейнером для расплава служил стеклоуглеродный тигель.

В качестве электрода сравнения служил квазиобратимый стеклоуглеродный стержень. Такой электрод сравнения был выбран во избежание применения кислородсодержащих мембран. Ионы РЗМ вводились в расплав в виде безводных хлоридов церия и лантана (99,9 %, ультрасухой). Во избежание образования оксихлоридов эксперименты проводили в атмосфере очищенного и осушенного аргона в герметичной ячейке.

До эксперимента хлориды калия, натрия квалификации «ч.д.а.», перекристаллизованные и тщательно осушенные в процессе вакуумирования при ступенчатом нагревании до 573–620 К сплавлялись в необходимой пропорции в атмосфере высокочистого аргона. Рентгенофазовый анализ образцов синтезированных соединений проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6.0 на медном K_α -излучении с длиной волны 1,54051 Å. Размер частиц определяли лазерным дифракционным анализатором Fritsch Analysette-22 Nanotech (Германия). Электронные снимки получены на высокоразрешающем растровом электронном микроскопе Jeol JSM – 6700F.

Результаты и обсуждение

В литературе имеются диаграммы состояния систем $Ce-Si$ (рис. 1а) и $La-Si$ (рис. 1б), которые указывают на возможность существования широкого спектра соединений в области температур, при которых проводились наши исследования [3–4].

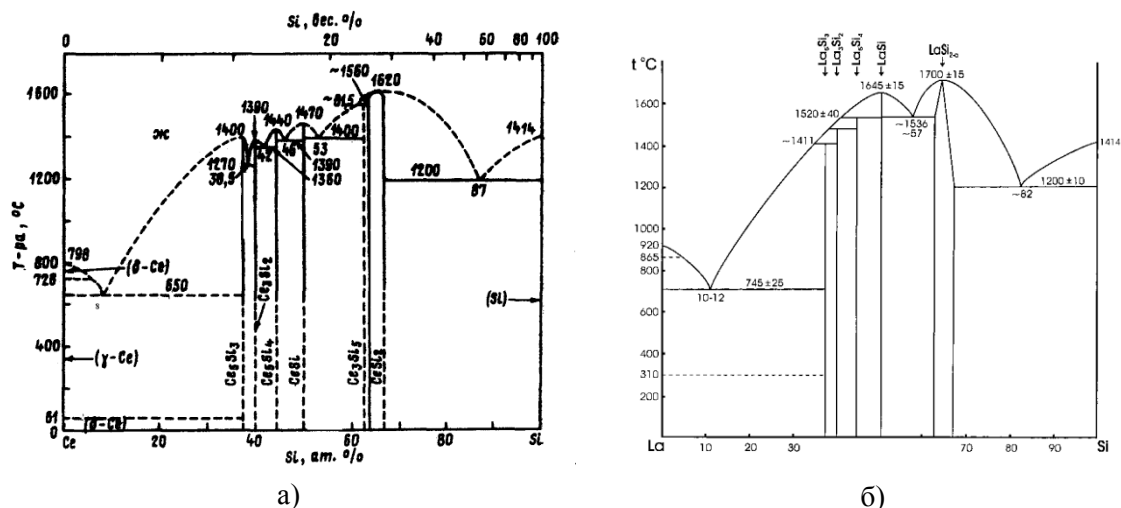


Рис. 1: а) диаграмма состояния Ce-Si; б) диаграмма состояния La-Si

Вольтамперные зависимости процесса электровосстановления трихлорида церия на вольфрамовом электроде

На рис. 2 представлены циклические вольтамперограммы, снятые на фоне расплава $KCl-NaCl$ при $T = 973$ К на вольфрамовом электроде при последовательном добавлении трихлорида церия.

При добавлении в эквимольный расплав $KCl-NaCl$ трихлорида церия $\sim 2,0 \times 10^{-4}$ моль/см³ (кривая 2, рис. 2а) при потенциалах $-(2,2-2,3)$ В относительно квазиобратимого стеклоуглеродного электрода сравнения на вольтамперной зависимости появляется волна восстановления ионов церия. С увеличением концен-

трации трихлорида церия волны смещаются в более положительную область потенциалов, вследствие чего волна восстановления ионов церия проявляется еще ярче (кривые 3, 4).

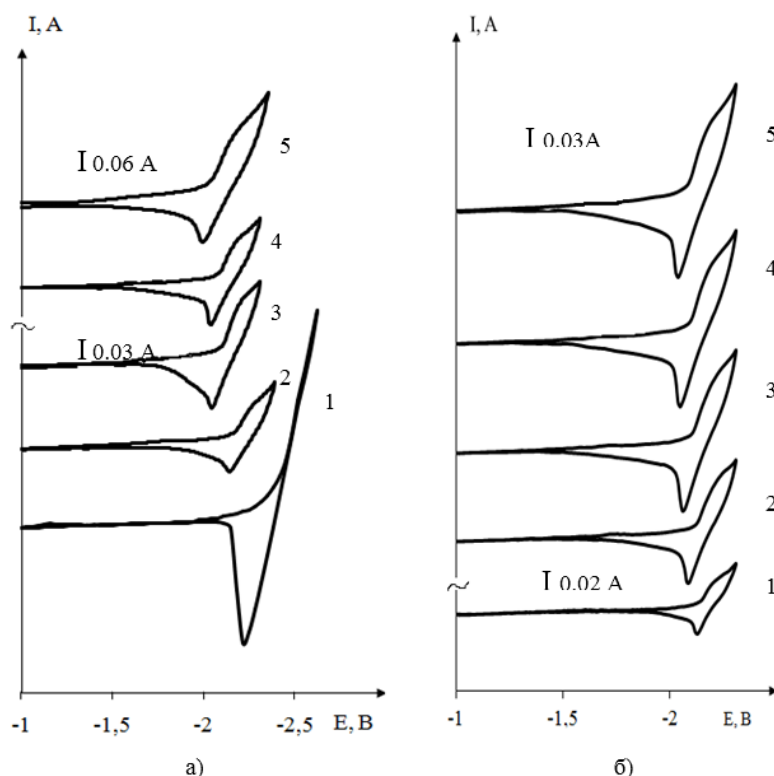


Рис. 2. Вольтамперные зависимости расплава NaCl–KCl на вольфрамовом электроде:

а) при последовательном добавлении трихлорида церия, $C(\text{CeCl}_3) \times 10^{-4}$ моль/см³: 1 – фоновый электролит; 2 – 2,33; 3 – 3,34; 4 – 4,30; 5 – 4,93. $V = 0,1$ В/с; б) при различных скоростях поляризации V , В/с: 1 – 0,01; 2 – 0,03; 3 – 0,05; 4 – 0,07; 5 – 0,1. $T = 973$ К. $C(\text{CeCl}_3) = 3,3 \times 10^{-4}$ моль/см³. $S = 0,21$ см²

При введении фторсиликат-иона порядка $6,0 \times 10^{-4}$ моль/см³ в расплав, содержащий хлорид церия, на вольтамперных кривых появляются волны восстановления ионов кремния при потенциалах $-(1,0 \div 1,5)$ В (кривая 3, рис. 3).

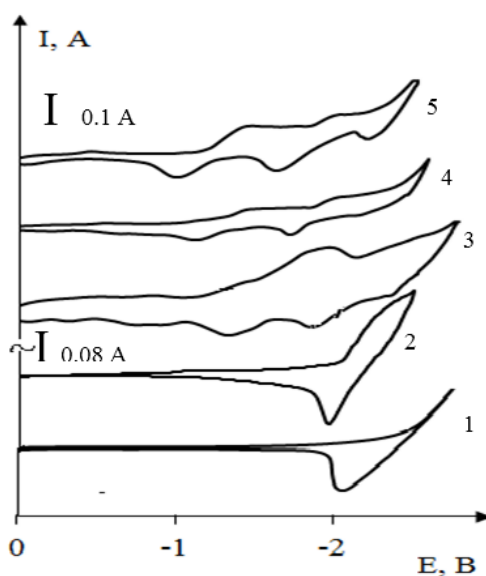


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы расплава NaCl–KCl–CeCl₃ на вольфрамовом электроде при последовательном добавлении Na₂SiF₆: 1 – фоновый электролит; $C(\text{CeCl}_3)$ 2 – 5 – $3,1 \times 10^{-4}$, моль/см³; $C(\text{Na}_2\text{SiF}_6) \times 10^4$, моль/см³; 3 – 6,0; 4 – 9,0; 5 – 15,0. $T = 973$ К. $V = 0,2$ В/с. $S = 1,6$ см²

Потенциал восстановления ионов церия на вольфрамовом электроде отрицательнее при отсутствии ионов кремния в расплаве. Разность потенциалов выделения церия и кремния составляет около 1,0 В. Увеличение концентрации фторсиликат-иона в расплаве приводит к сближению потенциалов выделения исследуемых ионов.

Вольтамперные зависимости процесса электровосстановления трихлорида лантана на вольфрамовом электроде

Совместное электровосстановление ионов лантана с фторсиликат-ионами проводилось следующим образом. Сначала в эквимольный расплав NaCl–KCl вводили определенную концентрацию LaCl_3 и получали вольтамперную зависимость волны электровосстановления лантана на вольфрамовом электроде. Затем в расплав добавляли Na_2SiF_6 .

На рис. 4 мы можем увидеть, что при введении в эквимольный расплав трихлорида лантана LaCl_3 порядка $3 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ на вольтамперных кривых появляется волна восстановления лантана при потенциалах $-(2.2\text{--}2.3)\text{В}$ (кривые 2 и 3, рис. 4).

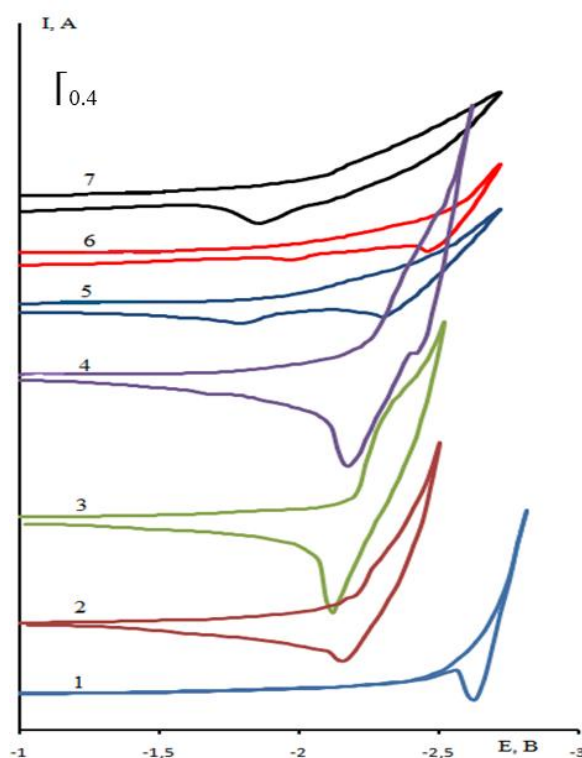


Рис. 4. Вольтамперные зависимости, полученные в расплаве NaCl–KCl– LaCl_3 – Na_2SiF_6 на вольфрамовом электроде: 1 – NaCl–KCl; 2–3 – $C(\text{LaCl}_3) = 5.0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, 3–7 $C(\text{K}_2\text{SiF}_6) \cdot 10^{-4}$ моль/см³: 3 – 0.5; 2 – 1.0; 3 – 1.5; 4 – 2.5. $T = 973 \text{ К}$. $V = 0.07 \text{ В/с}$. $S_w = 0.33 \text{ см}^2$

При добавлении в этот расплав $\text{Na}_2\text{SiF}_6 \sim 0.5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ (кривая 4, рис. 4) на вольтамперной кривой не наблюдается видимых изменений, дальнейшее увеличение концентрации $(1.0\text{--}2.5) \cdot 10^{-4}$ моль/см³ приводит к растягиванию вольтамперограммы по оси потенциалов (кривые 5–7, рис. 4) также наблюдается увеличение ширины полупика восстановления лантана. При введении в расплав Na_2SiF_6 порядка $5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ (рис. 4, кривая 3) форма вольтамперной кривой меняется. На вольтамперограмме наблюдается существенное различие в потенциалах выделения лантана и кремния (около 0.6 В), а также увеличение ширины пика восстановления лантана. При дальнейшем увеличении концентрации Na_2SiF_6 до $7.5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ мы можем увидеть анодное растворение осадка, выделившегося на катоде. На вольтамперной зависимости наблюдается несколько волн восстановления фторсиликата натрия.

Для установления механизма совместного электровосстановления фторсиликат-ионов и ионов лантана была осуществлена поляризация вольфрамового электрода до различных потенциалов возврата, соответствующих как потенциалу выделения кремния, потенциалу совместного электровыделения кремния и лантана, так и потенциалу выделения металлического лантана (рис. 5).

Анализ показал, что если получать вольтамперные кривые через определенные промежутки времени, то высота предельного тока пика восстановления ионов кремния падает. Через некоторое время волна восстановления исчезает полностью, уменьшается волна первого предельного тока.

Это обстоятельство мы связываем с тем, что при высоких температурах (выше 600 °С) фторсиликаты щелочных металлов термически не устойчивы и разлагаются с образованием летучего четырехфтористого кремния и свободного фторида, при этом концентрация кремния уменьшается с течением времени.

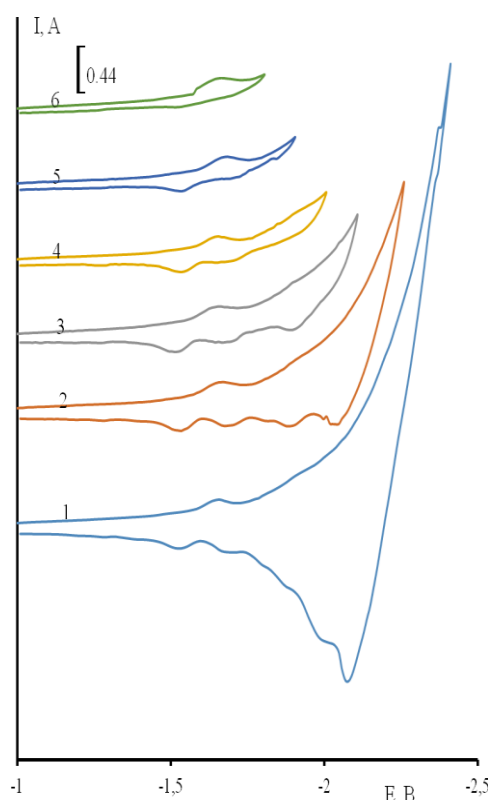


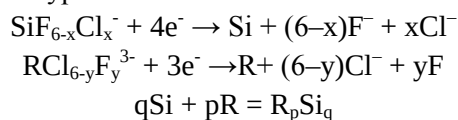
Рис. 5. Вольтамперные зависимости, полученные в расплаве $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6$ $C(\text{LaCl}_3)=C(\text{Na}_2\text{SiF}_6) = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ на вольфрамовом электроде при различных потенциалах реверса E, В: 1 – 2.4; 2 – 2.25; 3 – 2.1; 4 – 2.0; 5 – 1.9; 6 – 1.8. $V = 0.07$ В/с. $T = 973\text{K}$. $S_w = 1.16$ см²

Полученные результаты по совместному электровосстановлению могут быть взяты за основу при практической реализации высокотемпературного электрохимического синтеза силицидов лантана и церия.

На основании изложенного процесс электросинтеза силицидов церия и лантана можно представить в виде следующих последовательных стадий:

- электровосстановление ионов РЗМ и кремния;
- электровосстановление ионов РЗМ на предварительно выделенном кремнии;
- взаимодействие на атомарном уровне лантана и церия с кремнием с образованием различных по составу фаз.

Электрохимические процессы, происходящие при образовании силицидов РЗМ (R – лантан или церий), можно представить следующими уравнениями:



Выводы

1. Методом циклической вольтамперометрии исследовано совместное электровосстановление ионов лантана и церия с ионами кремния на вольфрамовом электроде на фоне эквимольного KCl–NaCl (973 K) расплава.
2. Найдены условия совместного электровосстановления ионов церия с ионами кремния на фоне хлоридно-фторидного расплава.
3. Показана принципиальная возможность электрохимического синтеза силицидных фаз CeSi₂ в исследуемом расплаве.

Библиография

1. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф., Буров И.В., Маркова А.И., Наумкин О.П. Сплавы редкоземельных металлов. М.: Изд-во АН СССР. 1962. 267 с.
2. Самсонов Г.В. Химия силицидов редкоземельных элементов // Успехи химии. 1962. Т. 31, № 12. С. 1478–1495
3. Munitz A., Gokhale A.B., Abbaschian G.J. The Ce–Si (cerium-silicon) system // Bull. Alloy Phase Diagr. 1989. V. 10, № 1. P. 73–78.
4. Bulanova M.V., Zheltova P.N., Meleshevich K.A., Saltykov P.A., Effenberg G., Tedenac J.C. Lanthanum–silicon system // J. of Alloys and Compounds. 2001. V. 329. P. 214–223.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ БОРА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ КБР

Казанчева Л.А., Мирзоева А.А., Кумышева Ю.А.*,
Тлупов Т.Х., Мирзоева А.Х., Сасиков Т.А.

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

*ykumysheva@mail.ru

Изучены гидрохимический и физико-химический режимы содержания бора в природных водах Кабардино-Балкарской Республики. Определена прямая корреляция между содержанием бора и общей минерализацией исследованных объектов.

Ключевые слова: микробиогенные элементы, минерализация, гидрохимия, водорастворимые формы бора.

SOME FEATURES OF BORON MIGRATION IN NATURAL WATERS OF KBR

Kazancheva L.A., Mirzoeva A.A., Kumysheva Yu.A.,
Tlupov T.Kh., Mirzoeva A.Kh., Sasikov T.A.

Kabardino-Balkarian State Agrarian University

The hydrochemical and physicochemical regimes of boron content in natural waters of the Kabardino-Balkarian Republic have been studied. A direct correlation has been determined between the boron content and the total mineralization of the studied objects.

Keywords: microbiogenic elements, mineralization, hydrochemistry., water-soluble forms of boron.

Бор относится к числу микробиогенных элементов, оказывающих биологическое действие на организм человека и животных; в процессах жизнедеятельности растений он не может быть заменен никаким другим элементом. Поэтому при изучении гидрохимического и физико-химического режима природных вод (озерные, речные, подземные) на территории Кабардино-Балкарской Республики бору уделялось особое внимание.

Обследованию подвергались поверхностные и подземные воды республики. По химическому составу в подавляющем большинстве они относятся к карбонатному типу, по количеству растворенных солей – к солоноватым и реже к соленым. Подземные воды, источники, скважины КБР по химическому составу относятся к карбонатному и сульфатному типам, по минерализации – к пресным. Вода обследованных рек средней минерализации, гидрокарбонатного класса, группы кальция и магния [1].

Определение бора проводили колориметрическим методом, в качестве реагента применялся кармин [2].

Данные по содержанию бора в природных водах обследованного региона представлены в *таблице*, в которой числитель выражает пределы колебаний содержания бора, знаменатель – среднее содержание.

Содержание бора в природных водах Ульдза-Керуленского междуречья

Категория вод	Бор, мг/л
Озерные	$\frac{0,6-13,8}{4,6}$
Речные	$\frac{0,05-0,07}{0,06}$
Подземные	$\frac{0,02-0,43}{0,12}$

Общие итоговые положения по содержанию и распределению бора в обследованных природных водах

Встречаемость бора в поверхностных и подземных водах составляет 100 %. Среднее содержание бора в данных водоемах точно соответствует кларку гидросферы 4,6 мг/л.

Как показала математическая обработка аналитических данных, корреляция между содержанием бора в природных водах и их минерализацией значима и существенна – коэффициент корреляции равен 0,82. Относительная обогащенность этих вод бором (% суммы солей) колеблется от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до $12 \cdot 10^{-2}$ % при среднем значении $3,0 \cdot 10^{-2}$ %. Для гидрогеохимических методов поиска интерес представляют водоемы, имеющие невысокую минерализацию и при этом относительно повышенное содержание бора.

Четко прослеживается связь между содержанием бора в воде и водорастворимыми формами бора в почвах водосборных площадей. Содержание в них водорастворимого бора колеблется от 1 до 7 мг/кг при среднем значении 2 мг/кг. В большинстве случаев повышенные количества бора отмечаются в воде, почвы водосборных площадей которых содержат относительно повышенное количество водорастворимого бора. Это обстоятельство дает основание говорить о том, что основным источником поступления бора в водоемы является выщелачивание его из почв водами поверхностного и подземного стока [3].

По значению коэффициента водной миграции бор в поверхностных водах обследованного региона следует отнести к легкоподвижным водныммигрантам ($K_x=10$).

Главным источником поступления бора в подземные воды являются горные породы, в которых он может находиться в самых разнообразных формах. Подземные воды обследованной территории содержат в среднем 0,12 мг/л бора, что примерно ниже кларка гидросферы в 40 раз.

Относительная обогащенность подземных вод бором приблизительно такая же, как и поверхностных, и в среднем равна $2,0 \cdot 10^{-2}$ %. Отмечается корреляция между содержанием бора в подземных водах и их минерализацией – коэффициент корреляции равен 0,5 [4].

Для подземных и поверхностных вод КБР такой зависимости не наблюдается. Присутствие бора в водах не определяется содержанием в них ионов кальция и магния. В каждом конкретном случае, вероятно, помимо фактора растворимости следует также учитывать особенности формирования химического состава вод, характер водовмещающих пород, степень контакта его с ними в определенных физико-химических условиях.

На форму миграции бора в природных водах влияет pH и концентрация бора в системе. В кислых водах ($pH < 6$) преобладает ортоборная кислота и ее комплексные анионы; в нейтральных и щелочных водах ($pH = 11$) – полиборные кислоты (тетра-, пента-, гекса и т.д.) и их комплексные анионы; при $pH = 12-14$ преобладает метаборная кислота и ее комплексный анион [4].

Исходя из значений pH (6–11) и содержания бора можно предполагать, что в подземных и озерных водах обследованной территории бор мигрирует в форме полиборных кислот и их комплексных анионов. Коэффициент водной миграции бора в подземных водах обследованного региона равен двум, и бор следует отнести к подвижным водным мигрантам. Содержание бора в подземных водах обследованных территорий находится в пределах санитарных норм.

Выводы

1. Основным источником поступления бора в водоемы является выщелачивание его из почв водами поверхностного стока.
2. В подземных и поверхностных водах наблюдается прямая связь между содержанием бора и минерализацией.
3. Исходя из значений pH и содержания бора можно предполагать, что бор мигрирует в поверхностных и подземных водах в форме полиборных кислот и их комплексных анионов.
4. Подземные воды, используемые для питьевого водоснабжения, содержат бор в пределах санитарных норм.

Библиография

1. Петров Б.А., Плышевский С.Ю., Фатихова Н.Г. Извлечение бора из сточных вод на сорбентах // Химия кислородных соединений бора: тез. докл. V Всесоюзного совещания. Рига, 1981. С. 107–108.
2. Джакупова Ж.Е., Убайдуллаева Н.А., Садыкбаева С.А., Торежогина Ж.Р. Проблемы селективной очистки природных вод от бора // Синтез знаний в естественных науках. Рудник будущего: проекты, технологии, оборудование: материалы Международной научной конференции: в 2 т. Пермский Государственный научно-исследовательский университет; Естественнонаучный институт. Информационные материалы фирмы «Ром и Хаас». Пермь, 2011. Т. 2. С. 393–396.
3. Н.П. Тарасова, С.А. Иванова, В.Н. Наумов, В.А. Кузнецов, В.А. Зайцев. Очистка подземных вод от соединений бора // Экология промышленного производства. 2013. № 1. С. 29–32.
4. Азаренко Ю.А. Содержание и распределение в почвах и растениях геохимически сопряженных ландшафтов лесостепи Ишим-Иртышского междуречья // Современные проблемы науки и образования. 2017. № 4 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=26706>.

ПРОЦЕССЫ МИГРАЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ИОНОВ МАРГАНЦА В ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ

Мирзоева А.А., Казанчева Л.А., Кумышева Ю.А.*,
Тлупов Т.Х., Кумышева К.А., Крымукова И.А.

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

***yukumysheva@mail.ru**

В работе изучена миграция марганца в прудовых водах, осуществляемая с участием взвесей и истинно растворенных форм, включающих свободные катионы марганца, а также комплексные соединения, образуемые марганцем с органическими веществами. Определено влияние его содержания на рост и развитие, изменение скелета, коэффициента подвижности и гибель рыбы.

Ключевые слова: гидробионт, морфометрический показатель, трофические цепи, эколого-фенологическая зона, комплексообразующий.

MIGRATION PROCESSES OF COMPLEX-FORMING MANGANESE IONS IN AQUEOUS ECOSYSTEMS

Mirzoeva A. A., Kazancheva L.A., Kumysheva Yu.A.,
Tlupov T.Kh., Kumysheva K.A., Krymukova I.A.

Kabardino-Balkarian State Agrarian University

The migration of manganese in pond waters, carried out with the participation of suspended matter and truly dissolved forms, including free manganese cations, as well as complex compounds formed by manganese with organic substances, has been studied. The influence of its content on the growth and development, changes in the skeleton, the coefficient of mobility and fish mortality was determined.

Keywords: hydrobiont, morphometric index, trophic chains, ecological-phenological zone, complex-forming.

Введение

Поведение марганца в природных водах и его воздействие на водные экосистемы определяется не только общим содержанием, но и формами его существования. В зависимости от условий среды этот элемент существует в нескольких степенях окисления и входит в состав разнообразных органических и неорганических соединений, которые могут быть истинно растворенными, коллоидно-дисперсными или входить в состав минеральных и органических взвесей, обуславливая тем самым различную миграционную способность ингредиента в водной экосистеме.

Большой интерес в этом плане представляют комплексные соединения марганца (+2, +4) с неорганическими веществами и органическими соединениями.

Вследствие того, что высокомолекулярные природные органические вещества и неорганические соединения способны связывать ионы марганца в малотоксичные комплексы и выводить его растворенные формы из системы, данный фактор играет важную роль в процессах миграции элемента в гидросфере.

Основными формами миграции марганца в прудовых водах являются взвеси и истинно растворенные формы, включающие свободные катионы марганца (Mn^{2+}) и его комплексные соединения с растворенными органическими веществами (молекулярная масса $\sim 0,5$ – $1,5$ тыс. и $\sim 1,5$ – 5 тыс.).

Содержание марганца в воде рыбоводных прудов, особенно в фитопланктоне, зависит от pH воды, почвы и характера удобрений. Целью настоящей работы было исследование динамики содержания различных форм марганца в воде рыбоводных прудов и их воздействия на биоресурсный потенциал водоемов.

Эксперимент

Исследования проведены в прудовых хозяйствах различных эколого-фенологических зон Кабардино-Балкарской Республики. Пробы воды для анализа отбирали утром и вечером еженедельно. Концентрации отдельных форм марганца устанавливали по общепринятым методикам [1]. Пробы воды, отобранные у поверхности и дна, перемешивали, и в них определяли, кроме содержания отдельных форм марганца, некоторые гидрохимические показатели (количество растворенного кислорода, pH, бихроматную окисляемость).

Результаты и обсуждение

Максимальные концентрации $Mn_{общ}$ и $Mn_{раств}$ приходятся главным образом на зимний и ранне-весенний периоды соответственно 1,7 и 1,65 мкг/л. Зимой доминирует $Mn_{раств}$, а содержание $Mn_{взв}$ минимально (39–79 мкг/л). Наименьшее количество $Mn_{раств}$ (33–42 мкг/л) зафиксировано в весенне-летний период (конец апреля – август). Кроме четко выраженного пика $Mn_{раств}$ в зимне-весеннее время отмечено два наибольших максимума концентрации этой формы в конце августа и в конце октября.

Весной, летом и осенью преобладающей формой миграции марганца является тонкая механическая взвесь. Это согласуется с выводами о том, что основное количество марганца переносится речными водами во взвешенном состоянии [2, 3]. Наибольшее количество $Mn_{взв}$ (около 415 мкг/л) обнаружено в августе.

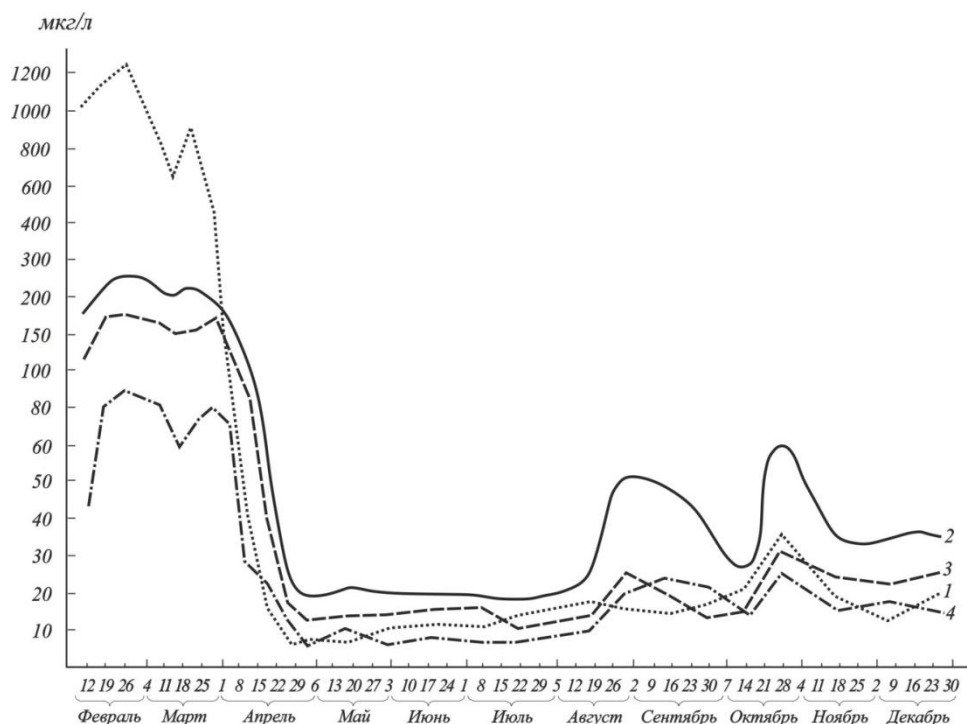


Рис. 1. Динамика растворенных форм марганца: 1 – некомплексообразующие ионы (Mn^{2+}); 2 – сумма комплексных соединений ($Mn_{связ}$); 3, 4 – комплексные соединения с молекулярной массой соответственно 0,6–1,6 тыс. и 1,6–5,1 тыс.

Содержание марганца в природных водах подвергается значительным колебаниям в зависимости от величины окислительно-восстановительного потенциала и pH среды [3]. Зимой среди растворенных форм

марганца преобладают некомплексообразующие ионы (рис. 1); их концентрация в феврале максимальна (1,3 мкг/л, или ~80 % суммарного количества $Mn_{\text{раств}}$).

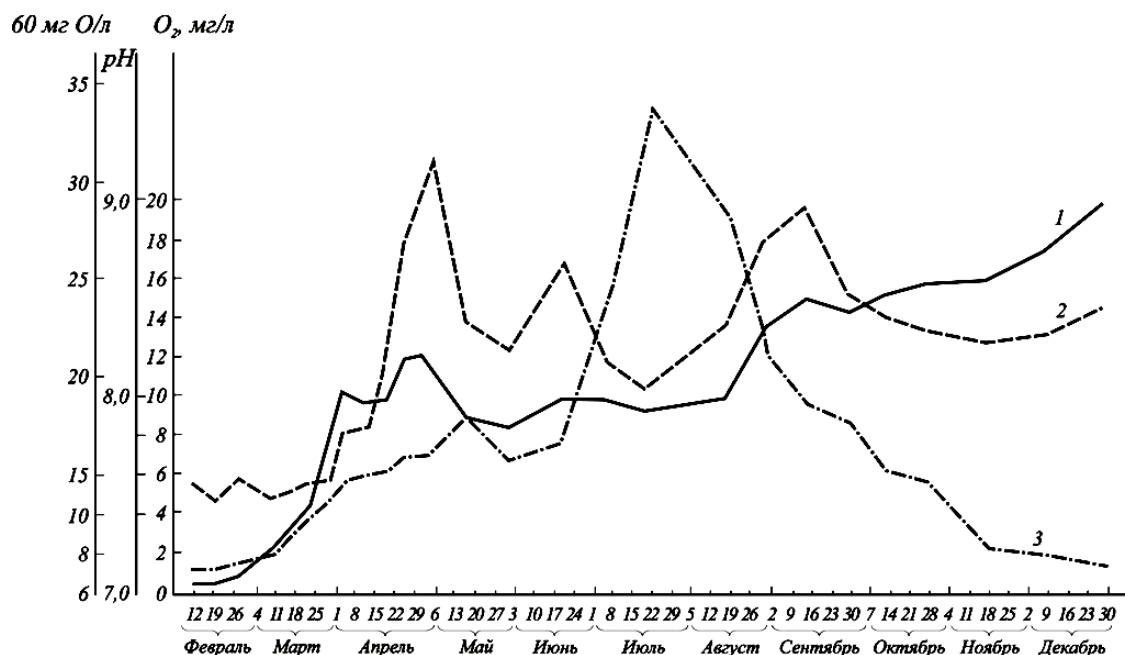


Рис. 2. Динамика растворенного кислорода (1), pH (2) и бихроматной окисляемости (3)

Повышение концентраций свободного некомплексообразующего марганца в зимне-весенний период объясняется поступлением его из иловых вод. Для последних характерны значения pH (6,8–7,2) и окислительно-восстановительный потенциал (80–140 мВ), вследствие чего в них возможно накопление двухвалентного марганца. Однако вода в прудах характеризуется небольшим содержанием растворенных органических соединений, особенно в зимнее время; о концентрации органического вещества судили по величине бихроматной окисляемости (рис. 2), и следовательно, для полного связывания поступающего марганца недостает, по-видимому, комплексообразующих соединений.

С началом снеготаяния и исчезновением ледяного покрова происходит аэрация речной воды, что видно по подъему кривой концентрации растворенного кислорода (рис. 2). Возникновение окислительных условий приводит к резкому снижению содержания растворенных форм и прежде всего концентрации некомплексообразующего марганца в результате его окисления до четырехвалентного и осаждения в виде оксида MnO_2 (IV).

Около 60–70 % высвобождающегося при таком разложении $Mn_{\text{раств}}$ составляет свободный некомплексообразующий марганец, который в дальнейшем может связываться в комплексные соединения с содержащимися в природной воде растворенными органическими веществами [4]. Как видим (рис. 2), концентрация растворенного органического вещества в летний период достаточна для связывания свободных ионов Mn^{2+} . Этим можно объяснить возрастание концентраций комплексных форм марганца в августе и их доминирование в общей сумме растворенных форм.

Появление пика растворенных форм в октябре возможно либо в результате разложения остатков водных организмов, потреблявших марганец в процессе развития, либо в связи с возрастанием роли грунтового питания. Для окончательного заключения необходимы многолетние исследования [5]. Характерно, что и в этот период комплексные формы преобладали над свободным марганцем, составляя около 62 % $Mn_{\text{раств}}$.

Сопоставление данных по динамике форм миграции марганца в прудах позволяет отметить, что его содержание и распределение между различными формами в разные сезоны зависит главным образом от концентрации растворенного кислорода, величины pH, поступления из иловых вод и содержания в воде растворенных органических комплексообразующих веществ. Зимой при возникновении в водах восстановительных условий доминирующей формой миграции являются свободные некомплексообразующие ионы.

Их концентрация в это время достигает 60–80 % $Mn_{\text{раств}}$. В другие сезоны содержание комплексных форм превышает содержание некомплексообразующего марганца.

Важно и то, что в динамике форм миграции марганца наблюдаются характерные этапы, практически совпадающие по времени.

Последнее объясняется влиянием интенсивности водообмена, где в условиях замедленного стока происходит оседание взвешенных частиц.

Выводы

1. Анализ данных по динамике различных форм марганца в воде показал, что содержание некомплексообразующих форм резко повышается и доминирует в подледный период, тогда как весной, летом и осенью преобладают комплексообразующие формы.

2. Во все сезоны, за исключением зимне-весеннего (февраль–март), относительные концентрации растворенных форм марганца ниже, чем $Mn_{\text{взв}}$.

3. Среди комплексных форм доминируют соединения с молекулярной массой ~0,5–5 тыс. Комплексы с молекулярной массой более 120–150 тыс. и около 70 тыс. представлены в заметном количестве лишь в зимне-весенний период.

Библиография

1. Алекин А.А., Семенова А.Д., Скопинцева Б.А. Руководство по химическому анализу вод. Л.: Гидрометеиздат, 2003. 115 с.

2. Линник П.Н., Набиванец Б.Н. Определение различных форм ионов металлов в природных водах // Гидрохимический журнал. 2008. № 10. С. 103–112.

3. Казанчева Л.А., Казанчев С.Ч., Мирзоева А.А., Кумышева Ю.А. Некоторые сведения о возможностях накопления Mn (VII) в природных водах // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 6. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=23983>.

4. Buchtová H., Svobodová Z., Kocour M., Velisek J. Chemical composition of edible parts of three-year-old experimental scaly crossbreds of common carp (*Cyprinus carpio*, Linnaeus 1758) // Acta Alimentaria. 2008. V. 37. № 3. P. 311–322.

5. Ошхунова А.А., Кравченко И.В., Калашникова Л.М. Техногенные экологические риски на территории Кабардино-Балкарской Республики // Успехи современного естествознания. 2017. № 3. С. 112–116.

Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»

Для публикации в журнале «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета» принимаются статьи на русском или английском языках, содержащие результаты актуальных фундаментальных и прикладных исследований, передовых наукоемких технологий, научных и научно-методических работ.

1. Основные документы, необходимые для публикации

1.1. Один экземпляр статьи в бумажном виде и на электронном носителе отдельным файлом (на диске); на наклейке диска (дискеты) (обязательно!) указываются фамилия автора (авторов) и название статьи.

1.2. Полные сведения об авторе (авторах) на русском и английском языках в бумажном виде и в электронном варианте, оформленном отдельным от статьи файлом, который включает в себя следующие данные:

- фамилия, имя, отчество (полностью) каждого автора;
- место работы (наименование организации), ученая степень, ученое звание, должность каждого автора;
- контактные телефоны, почтовый индекс и адрес, адрес электронной почты (e-mail) каждого автора.

1.3. Сопроводительное письмо на бланке учреждения, где выполнена работа.

1.4. Внешняя рецензия доктора наук (по желанию).

1.5. Акт экспертизы о возможности опубликования в открытой печати – для физико-математических, химических, биологических, технических, экономических наук и науки о земле.

1.6. Справка об учебе в аспирантуре или докторантуре для аспирантов и докторантов.

1.7. «Лицензионный договор» (один на авторский коллектив) в 2-х экз. Без Договора статья не будет опубликована. Текст Договора размещен на сайте журнала «Известия КБГУ».

2. Правила оформления статьи

2.1. Объем статьи – в пределах 15 страниц формата А4, интервал – 1,5, размер шрифта Times New Roman Cyr 14 пт; поля страницы: слева – 3 см, справа – 1 см, сверху – 2,0 см, снизу – 2,5 см.

Краткие сообщения – в пределах 4 машинописных страниц, включающих не более 2 рисунков и 2 таблиц.

2.2. Статья должна включать:

- индекс УДК (универсальная десятичная классификация) в верхнем левом углу;
- название статьи (на русском и английском языках);
- фамилия, имя, отчество автора (авторов) (на русском и английском языках);
- реферат статьи (до 500 знаков) (на русском и английском языках);
- ключевые слова (5–7 слов на русском и английском языках);
- текст статьи, отражающий цель исследования, методы работы, собственно исследования, конкретные выводы;
- Литература (в библиографическом списке нумерация источников должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте; номер источника в тексте указывается в квадратных скобках – автоматическая нумерация ссылок не допускается);

- подпись автора (авторов).

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

2.4. Нумерация страниц обязательна.

2.5. Тип файла в электронном виде – RTF.

Образцы оформления литературы:

книга

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

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

статья из книги, сборника, журнала

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

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

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

диссертации и авторефераты диссертаций

Ерков С.А. Формирование художественного восприятия произведений изобразительного искусства на уроках изобразительного искусства в 5, 6 классах средней общеобразовательной школы: дис... канд. пед. наук. М., 2006. 184 с.

Вахромов Е.Е. Психологические особенности самоактуализации подростков с отклоняющимся поведением: автореф. дис... канд. психол. наук. М., 2003. 30 с.

При несоблюдении указанных правил редакция оставляет за собой право не публиковать статью.

3. Порядок рецензирования

3.1. Рукопись направляется на рецензирование ведущим специалистам в данной области (внешнее и внутреннее рецензирование).

3.2. Результаты рецензирования редакция сообщает автору по электронной почте.

3.2. По результатам рецензирования редколлегия принимает решение о целесообразности опубликования материала, о чем дополнительно сообщается автору.

Статьи представляются в редакционно-издательский отдел ИПЦ КБГУ.

Адрес ИПЦ КБГУ: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

Контактный телефон: (8662) 72-23-13.

E-mail: rio@kbsu.ru, izvestia_kbsu@mail.ru. E-mail-адрес защищен от спам-ботов, для его просмотра у вас должен быть включен Javascript.

Ответственный секретарь редакции – **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

ОКОНХ 92110

ОГРН 1020700739234 от 22.07.11 г.

ОКОГУ 13240

ОКАТО 83401000000

ОКЭВД 80.30.1

ОКОПФ 72

ОКФС 12

Банковские реквизиты:

Получатель:

ИНН 0711037537/ КПП 072501001

Отдел № 1 УФК по Кабардино-Балкарской Республике (0401 КБГУ л/с 20046Х17540)

Банк получателя:

ГРКЦ НБ Кабардино-Балкарск. Респ. Банка России г. Нальчика

БИК 048327001

Р/с 40501810100272000002

КБК 000000000000000000130

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

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

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

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

ТОМ XI, № 1, 2021

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

В печать 12.03.2021. Формат 60х84 ¹/₈.
9,30 усл.п.л. 9,0 уч.-изд.л.
Дата выхода в свет 25.03.2021.

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

Печать трафаретная. Бумага офсетная.
Тираж 1000 экз. Заказ № 114.

Адрес типографии: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173,
Кабардино-Балкарский государственный университет.
Производственно-техническое управление. Полиграфический участок.