ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

PROCEEDINGS OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

TOM XI, № 3, 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

Хамхоев Б.М., Кунижев Б.И., Торшхоева З.С., Евлоев А.В., Куготова А.М. Анизо-	
тропия оптических свойств слоистых полупроводников	5
Дохов М.П., Шериева Э.Х. Смачиваемость тугоплавких боридов непереходными и	
несколькими переходными металлами группы железа и расчет их межфазных характе-	
ристик	9
Дохов М.П., Шериева Э.Х. Смачивание меди с гальваническим покрытием жидким	
индием в сверхвысоком вакууме и газовой среде и расчет их межфазных характери-	
стик в зависимости от температуры	15
Магомедов Гас.М., Магомедов Гус.М., Долбин И.В., Иванова Л.В. Фрактальная мо-	
дель формирования контактов фаз для нанокомпозитов полимер/углеродные нанот-	
рубки (нановолокна)	20

химия

Квашин В.А., Цаххаева З.С., Шамарина М.А., Аттаева Л.М. Исследование химиче-	
ского состава плодов Hippophae Rhamnoides L., произрастающей в пойме реки Малка	26
Мурзаканова М.М., Мамхегов Р.М., Хаширов А.А., Тхакахов Р.Б., Башоров М.Т.	
Исследование процесса очистки полиэфирэфиркетона	29
Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Хаширова С.С. Цвиттер-ионы акриловой и метакрило-	
вой кислот гуанидина и аминогуанидина	37
Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Ошхунов М.М., Санакоева М.О. Электропроводя-	
щие свойства полимеров, содержащих в основной цепи пиррольные фрагменты	41
Ржевская Е.В., Афаунов Ш.А., Молоканов Г.О., Давыдова В.В., Тхакахов Р.Б.	
Композитные материалы на основе поликарбоната и циклического олигомера бутилен-	
терефталата	45
Шабаев А.С., Хаширова С.Ю., Микитаев М.А., Дубовицкая Л.Л. Исследование га-	
зопроницаемости по водороду композиционных полимерных материалов на основе	
полиэфирэфиркетонов	53
Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю. Топливные	
элементы с протонообменной полимерной мембраной на основе Nafion. обзор	58
Траборания с оформиции научной стати и правстариямой р мурная «Израстия	
представляется к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «известия Кабардино-Балкарского государстванного униварситата»	65
качардино-валкарского государственного университета»валкарского государственного университета»	05

CONTENTS

PHYSICS

Khamkhoev B.M., Kunizhev B.I., Torshkhoeva Z.S., Evloev A.V., Kugotova A.M. Ani-	
sotropy of optical properties of layered semiconductors	5
Dokhov M.P., Sherieva E.Kh. Wettability of refractory borides by non-transition and several	
transition metals of the iron group and calculation of their interfacial characteristics	9
Dokhov M.P., Sherieva E.Kh. Wetting copper with galvanic coating with liquid indium in a superhigh vacuum and a gas medium and calculation of their interphase characteristics de-	
pending on temperature	15
Magomedov Gas.M., Magomedov Gus.M., Dolbin I.V., Ivanova L.V. The fractal model of	
formation of phases contacts for nanocomposites polymer/carbon nanotubes (nanofibers)	20

CHEMISTRY

Kvashin V.A., Tsakhkhaeva Z.S., Shamarina M.A., Attaeva L.M. Investigation of the chemical composition of the fruit of Hippophae Rhamnoides I. Growing in the Malka river	
flood	26
Murzakanova M.M., Mamkhegov R.M., Khashirov A.A., Tkhakakhov R.B., Bashorov M.T. Study of the purification process of polyetherefirketone	29
Musaev Yu.I., Musaeva E.B., Khashirova S.S. Zwitter ions of acrylic and	27
methacrylic acids, guanidine and aminoguanidine	37
erties of polymers containing pyrrole fragments in the main chain	41
Rzhevskaya E.V., Afaunov Sh.A., Molokanov G.O., Davydova V.V., Tkhakakhov R.B.	
Composite materials based on polycarbonate and butylene terephthalate cyclic oligomer	45
Shabaev A.S., Khashirova S.Yu., Mikitaev M.A., Dubovitskaya L.L. Polymer Materials	
Investigation of Hydrogen Gas Permeability of Composite Based on Polyether Ether Ketones	53
Shakhmurzova K.T., Kurdanova Zh.I., Zhansitov A.A., Khashirova S.Yu. Fuel cells with	
nafion-based proton-exchange polymer membrane: a review	58
The demand to the design of the scientific article, represented in the journal	
«Proceedings of the Kabardino-Balkarian State University»	65

ФИЗИКА

УДК.621.315.592

АНИЗОТРОПИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

¹Хамхоев Б.М., ²Кунижев Б.И., ¹Торшхоева З.С.*, ¹Евлоев А.В., ²Куготова А.М.

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

*torshhoeva.zina@yandex.ru

В работе исследовались соединения TlGaSe₂ и TlInS₂ с целью определения их анизотропных свойств. Изучение анизотропии оптических свойств проводилось при условии изменения угла падения плоскополяризованного света. Образцы для измерения, имеющие хорошие оптические качества и однородную толщину, получались скалыванием от монокристаллического слитка. Направляя линейно-поляризованный свет на поверхность скола под различными углами, измеряли коэффициент прозрачности.

Ключевые слова: анизотропия поляризация, поглощение, отражение, монокристалл, поле, электромагнитные волны.

ANISOTROPY OF OPTICAL PROPERTIES OF LAYERED SEMICONDUCTORS

¹Khamkhoev B.M., ²Kunizhev B.I., ¹Torshkhoeva Z.S., ¹Evloev A.V., ²Kugotova A.M.

¹Ingush State University ²Kabardino-Balkarian State University

Compounds TlGaSe₂ and TlInS₂ were studied in order to determine their anisotropic properties. The study of the anisotropy of optical properties was carried out under the condition of changing the angle of incidence of plane-polarized light. Samples for measurement having good optical qualities and uniform thickness were obtained by chipping from a single crystal ingot. By directing linearly polarized light onto the chip surface at various angles, the transparency coefficient was measured.

Keywords: anisotropy, polarization, absorption, reflection, single crystal, field, electromagnetic waves.

Среди халькогенидных твердотельных соединений особое место занимают таллиевые халькогениды третьей группы, которые могут быть объединены обшей формулой $TlB^3C_2^6$. Этот класс соединений кристаллизуется в двух пространственных группах: C_2h_2 (соединения $TlGaSe_2$, $TlGaS_2$ и $TlInS_2$, имеющие слоистую структуру); вторая группа (соединения $TlInSe_2$, $TlGaTe_2$, $TlInTe_2$ кристаллизующиеся в тетрагональной сингонии D_4h_{18} и образующие цепочечную структуру) [1]. Соединения $TlGaSe_2$, β - $TlInS_2$ обладают слоистой структурой, следовательно, с большой долей вероятности можно считать, что они обладают анизотропными оптическими свойствами. В этом плане важным является изучение оптических свойств исследуемых кристаллов в направлении, перпендикулярном и параллельном плоскости скола.

В работе исследовались кристаллы в направлении, перпендикулярном и параллельном плоскости скола. Так как не представляется возможным получить образцы большой площади, имеющие поверхности, перпендикулярные к плоскости спайности, то изучение анизотропии оптических свойств нами проводилось при условии изменения угла падения плоско-поляризованного света. Образцы для измерения, имеющие хорошие оптические качества и однородную толщину, получались скалыванием от монокристаллического слитка. Направляя линейно-поляризованный свет на поверхность скола под различными углами, измеряли коэффициент прозрачности.

Рассмотрим некоторые соотношения, позволяющие определить оптические параметры по результатам эксперимента.

Формулы (1) и (2):

$$\alpha = \frac{1}{2K} \ln \frac{R[R(r+2)+1]}{r-R} , \qquad (1a)$$

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha K)}{1-R^2 \exp(-2\alpha K)},$$
(16)

$$r = R[1 + T\exp(-\alpha K)] \tag{2}$$

могут быть получены при любом угле падения, однако вместо K (толщины образца) в них будет фигурировать l-путь, пройденный лучом между двумя последовательными отражениями, причем при угле падения, отличном от нуля, l, очевидно, будет больше, чем K, и они будут связываться соотношением:

$$l = \frac{nK}{\sqrt{n^2 - \sin^2 i}},\tag{3}$$

где *n* – показатель преломления; *i* – угол падения.

Коэффициенты поглощения и отражения определялись методом сопоставления пропускания образцов различной толщины по формуле (4):

$$R = \frac{(T^2 - r^2 + 2r + 1) \pm \sqrt{(T^2 - r^2 + 2r + 1)^2 - 4r(2 - r)}}{2(2 - r)}$$
(4)

на установке (рисунок).

Для двух образцов разной толщины пропускание будет иметь вид:

$$\begin{cases} T_1 = \frac{(l-R)^2 \exp(-\alpha l_1)}{l-R^2 \exp(-2\alpha l_1)}; \\ T_2 = \frac{(l-R)^2 \exp(-\alpha l_2)}{l-R^2 \exp(-\alpha l_2)}. \end{cases}$$
(5)

Графическое решение системы этих уравнений описано в [2]. Определение коэффициента поглощения и отражения проводилось путем решения системы уравнений на встроенной в установку *(рисунок)* ПК.

Так как при проведении экспериментов использовался линейно- поляризованный свет, то были приняты следующие обозначения: $R = R_{\perp}$, R_{II} , $\alpha = \alpha_{\perp}^*$, α_{II}^* в зависимости от ориентации электрического вектора (\vec{E}) падающего света относительно плоскости падения. При $\vec{V} \perp C_{_{II}}$, ($\vec{E} \amalg C_{_{II}}$) и $\vec{V} \perp C_{_{II}}$, ($\vec{E} \perp C_{_{II}}$) коэффициент поглощения, соответственно, будем обозначать α_{\perp} и α_{II} . При нахождении α_{\perp} необходимо, чтобы вектор электрического поля был параллелен плоскости спайности, поэтому, очевидно, что $\alpha_{\perp} = \alpha_{\perp}^*$. Для определения α_{II} необходимо выполнение условия $\vec{E} \perp C_{_{II}}$.



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

Однако по причине, указанной выше, α_{II} определяли обходным путем, т.е. путем определения α_{\perp}^* и использования выражения, полученного в работе [3]:

$$\alpha_{II}^* = \alpha_{\perp} + \left(n_{\perp}\alpha_{II} - n_{II}\alpha_{\perp}\right) \frac{\sin^2 i}{n_{II}^2} , \qquad (6)$$

где n_{\perp} и n_{II} – показатели преломления при \vec{E}_{\perp} плоскости падения и \vec{E}_{II} плоскости падения соответственно. Таким образом, по этой формуле можно найти α^* , если известны значения α_{\perp} , n_{\perp} , n_{II} , n_{II} и i.

При падении электромагнитной волны на границу раздела двух сред коэффициенты отражения для света, поляризованного параллельно и перпендикулярно плоскости падения, описываются формулами Френеля:

$$R_{\perp} = \left[\frac{\sin(t-i)}{\sin(t+i)}\right]^2 ; \tag{7}$$

$$R_{\perp} = \left[\frac{tg(t-i)}{tg(t+i)}\right]^2 , \qquad (8)$$

где *t* – угол преломления.

Считая, что показатель поглощения χ много меньше показателя преломления *n* (что справедливо для кристаллов данного типа у края полосы поглощения), запишем закон преломления света в виде:

$$n = \frac{\sin i}{\sin t}.$$
(9)

Используя формулу (9) вместо соотношений (7) и (8), получим:

$$R_{\perp} = \left[\frac{\cos i - \sqrt{n_{\perp}^2 - \sin_i^2}}{\cos i + \sqrt{n_{\perp}^2 + \sin_i^2}}\right] = \left(\frac{ctgi - n_{\perp}a}{ctgi + n_{\perp}a}\right);$$
(10)

$$R_{II} = \left[\frac{\left(\cos i - \sqrt{n_{II}^2 - \sin^2 i}\right) \left(\cos i \sqrt{n_{II}^2 - \sin^2 i} - \sin^2 i\right)}{\left(\cos i + \sqrt{n_{II}^2 - \sin^2 i}\right) \left(\cos i \sqrt{n_{II}^2 - \sin^2 i} + \sin^2 i\right)} \right]^2 = \left[\frac{\left(ctgi - n_{II} e\right) \left(n_{II} ctg - 1\right)}{\left(ctgi + n_{II} e\right) \left(n_{II} ctg + 1\right)} \right]^2,$$
(11)

где

$$a = \sqrt{\sin^{-2} i - n_{\perp}^{-2}};$$

$$b = \sqrt{\sin^{-2} i - n_{II}^{-2}}.$$

В данной работе n_{\perp} и n_{\parallel} вычислялись путем решения уравнений (10) и (11) на встроенном в установку (*рисунок*) ПК. Погрешность в определении показателя преломления не превышала 3 %.

В области прозрачности коэффициент преломления определялся по пропусканию. Для определения n_{II} поляризатор и анализатор ориентировались параллельно друг другу, а плоскость поляризации составляла 45° с плоскостью падения луча [4].

Для случая очень тонких образцов n_{II} и n_{\perp} можно определять по интерференционным картинам, получаемым при освещении образцов поляризованным светом (n_{II} находят при \vec{E} , параллельном плоскости падения, n_{\perp} – при \vec{E} , перпендикулярном плоскости падения). Обоснование использования интерференции для исследования показателя преломления приведено в [5].

Библиография

1. Матиев А.Х., Успажиев Р.Т., Хамхоев Б.М., Гачаев А.М., Торшхоева З.С. Диаграммы фазирования систем $TIGaSe_2$ -CuGaSe₂ и $TIInS_2$ -CuInS₂ // Atlantis Highlights In Material Sciences and Technology. 2019. V. 1. P. 44–56.

2. Vasko A., Miller M. Graphische bestimmung der optischen Konstanten aus zwei Durchlässigkeiten // Czcch. J. Phys. 1981. V. B.11, N 4. P. 283–285.

3. Мамедов Т.Г., Сулейманов Р.А. Аномалии оптических свойств и фазовые переходы с давлением в слоистых кристаллах TIInS₂, TlGaSe₂ и TlGaS₂ // Тр. ИФ НАН Азейрбайджана. 2003. № 2. С. 19–26.

4. Матиев А.Х., Хамхоев Б.М. Анизотропия, дисперсия и электрооптические эффекты в кристаллах TlGaSe₂ и TlInS₂ // Труды V Межд. конф. Оптика, оптоэлектроника и технологии. Ульяновск, 2003. С. 13.

5. Хамхоев Б.М. Фазовые равновесия и особенности электронных спектров системы β -TlInS₂-CuInS₂: дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Нальчик, 2006. 191 с.

СМАЧИВАЕМОСТЬ ТУГОПЛАВКИХ БОРИДОВ НЕПЕРЕХОДНЫМИ И НЕСКОЛЬКИМИ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА И РАСЧЕТ ИХ МЕЖФАЗНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

¹Дохов М.П., ²Шериева Э.Х.*

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

*teuva.ella@mail.ru

В статье по известным экспериментальным данным углов смачивания тугоплавких боридов жидкими металлами и поверхностным энергиям жидких металлов рассчитаны межфазные энергии на границах твердая фаза-расплав и твердая фаза-пар. Дано объяснение несмачиванию непереходными металлами, за исключением кремния, поверхностей твердых тугоплавких боридов металлов и смачиванию их переходными жидкими металлами семейства железа, образующими острые углы, иногда доходящие до нулевого значения. Показано, что при угле смачивания, равном нулю, межфазная энергия на границе раздела твердый борид-жидкий металл также равна нулю.

Ключевые слова: борид, межфазная энергия, поверхностная энергия, твердый металл, краевой угол, непереходные металлы, переходные металлы.

WETTABILITY OF REFRACTORY BORIDES BY NON-TRANSITION AND SEVERAL TRANSITION METALS OF THE IRON GROUP AND CALCULATION OF THEIR INTERFACIAL CHARACTERISTICS

¹Dokhov M.P., ²Sherieva E.Kh.

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

In the article according to the known experimental data of the wetting angles of refractory borides with liquid metals and the surface energies of liquid metals the interphase energies at the solid phase-melt and solid phase-vapor boundaries are calculated. An explanation is given for the non-wetting by non-transition metals, with the exception of silicon, of the surfaces of solid refractory metal borides and their wetting by transition liquid metals of the iron family forming sharp angles, sometimes reaching zero. It is shown, that when the wetting angle is zero, and the interfacial energies at the solid boride – liquid metal interface are also zero.

Keywords: boride, interfacial energy, surface energy, solid metal, edge angle, non-transition metals, transition metals.

Введение

В настоящее время в литературе опубликованы подробные данные о поверхностной активности одних металлов по отношению к другим, полученные из измерения поверхностного натяжения жидких металлов. Однако до сих пор ещё никто не измерял экспериментально величину межфазной энергии (натяжения) на границе твердый металл-расплав другого металла. Так писали авторы работы [1] более пятидесяти лет назад. До настоящего времени актуальность высказанного авторами положения по данному вопросу практически не уменьшилась.

В литературе не описаны прямые экспериментальные методы измерения межфазной энергии на границе раздела твердое тело–расплав другого вещества. Экспериментальное определение межфазной энергии $\sigma_{TЖ}$ встречает значительные трудности, поэтому вопрос о возможности экспериментальной проверки корректности той или иной теории особенно приобретает актуальное значение. Имеющиеся в литературе немногочисленные данные являются оценочными и не отличаются большой точностью [2–10].

Целью настоящей статьи является вычисление σ_{TR} твердых боридов в контакте с расплавами непереходных и нескольких переходных металлов группы железа и σ_{TR} твердых тугоплавких боридов на границах с насыщенными парами металлических расплавов.

Методика проведения расчетов

В работе [11] были измерены краевые углы боридов в контакте с непереходными жидкими металлами методом покоящейся капли.

Для исследования образцы из тугоплавких боридов приготовляли горячим прессованием (пористость их не превышала 2–6 %). Использовались металлы высокой чистоты.

Установлено, что непроходные металлы практически не смачивают поверхность боридов, за исключением диборида хрома. Бориды активно взаимодействуют с кремнием с образованием твердых растворов. Жидкий кремний интенсивно смачивает поверхности боридов, образуя малые краевые углы.

Поверхностные энергии расплавов металлов и их температурные коэффициенты взяты из [12, 13]. Температуры плавления металлов заимствованы из [14].

В качестве примера приведем σ_{pn} меди к температуре, при которой измерен краевой угол (Θ).

Для этой цели составим эмпирическое соотношение:

$$\sigma_{P\Pi}(Cu) = \sigma_{P\Pi}(T_{n\pi}) - (T_{u_{3M}} - T_{n\pi}) \frac{d\sigma_{P\Pi}}{dT}.$$
(1)

Подставляя в (1) взятые из [12, 13] поверхностные энергии расплавов металлов и их температурные коэффициенты, получим σ_{pn} для каждого металла при температуре измерения краевого угла. Для меди будем иметь:

$$\sigma_{PII}(Cu) = 1372 - (1403 - 1356) \cdot 0, 24 = 1361 \,\mathrm{m}\,\mathrm{J}\,\mathrm{m}^2.$$
⁽²⁾

В [15] были получены формулы, позволяющие рассчитывать величины $\sigma_{\text{тж}}$ и $\sigma_{\text{тп}}$ по известным значениям величин $\sigma_{\text{рп}}$ и Θ . На основе этих формул была составлена таблица, по которой можно определить $\sigma_{\text{тж}}$ и $\sigma_{\text{тп}}$ [16].

Поскольку краевые углы уже, как правило, измерены при температурах, отличных от сингулярных точек, то при расчетах разнородных твердожидких систем предварительно значения σ_{pn} приводились к температурам, при которых измерялись краевые углы. Вычисленные значения межфазных величин представлены в *табл. 1, 2*.

Таблица 1

Углы смачивания боридов непереходными жидкими металлами и их межфазные характеристики

Металлы Бор	F	Т, К	θ,	$\sigma_{ m pn,}$	$\sigma_{{}_{\mathrm{T}\!\mathrm{K}\!\mathrm{,}}}$	$\sigma_{ ext{th},}$	W _A ,
	ьориды		град	мДж/м ²	мДж/м ²	мДж/м ²	мДж/м ²
1	2	3	4	5	6	7	8
Cu	TiB ₂	1403	143	1361	1348	261	274
Cu	ZrB ₂	1403	135	1361	1334	372	399
Cu	NbB ₂	1403	109	1361	1229	786	918
Cu	CrB ₂	1403	26	1361	1266	1491	2584

Cu	Mo ₂ B ₅	1403	0	1361	0	1361	2722
Cu	W ₂ B ₅	1403	104	1361	1196	866	1031
Al	TiB ₂	1173	98	880	744	621	757
Al	ZrB ₂	1173	106	880	782	539	737
Al	HfB ₂	1173	134	880	861	250	269
Al	NbB ₂	1173	125	880	844	340	376
Al	TaB ₂	1173	138	880	866	213	226
Al	CrB ₂	1173	107	880	786	529	623
Al	Mo ₂ B ₅	1173	134	880	861	250	269
Ga	TiB ₂	1073	115	660	612	333	381
Ga	ZrB ₂	1073	117	660	617	397	350
Ga	NbB ₂	1073	101	660	569	436	527
Ga	CrB ₂	1073	123	660	630	270	300
In	TiB ₂	523	124	557	533	221	245
In	ZrB ₂	523	114	557	514	288	331
In	HfB ₂	523	114	557	514	288	331
In	NbB ₂	523	133	557	541	164	177
In	TaB ₂	523	117	557	521	268	304
In	CrB ₂	523	97	557	467	400	490
In	W ₂ B ₅	523	130	557	541	483	199
Si	TiB ₂	1773	15	733	70	778	1441
Si	NbB ₂	1773	0	733	0	733	1466
Si	W ₂ B ₅	1773	22	733	115	795	1413
Ge	ZrB ₂	1273	102	598	519	395	474
Ge	HfB ₂	1273	140	598	590	132	140
Ge	NbB ₂	1273	60	5989	322	621	897
Ge	CrB ₂	1273	126	598	575	224	247
Ge	Mo ₂ B ₅	1273	28	598	128	656	1126
Ge	W_2B_5	1273	128	598	58	204	224
Sn	TiB ₂	573	114	539	498	279	320
Sn	ZrB ₂	573	110	539	489	305	355
Sn	NbB ₂	573	102	539	468	356	427
Sn	CrB ₂	573	100	539	462	368	445
Sn	Mo ₂ B ₅	573	100	539	462	368	445
Sn	W ₂ B ₅	573	100	539	462	368	445
Pb	TiB ₂	673	106	464	412	279	331
Pb	NbB ₂	673	125	464	445	179	198
Pb	CrB ₂	673	124	464	444	184	204
Bi	TiB ₂	593	141	386	382	82	86
Bi	NbB ₂	593	110	386	350	218	254
Bi	CrB ₂	593	128	386	373	132	145

Таблица 2

T 7	<u> </u>		1	
	ΔΟΡΙΙΠΟΡ ΠΑΡΑΥΟΠΙΙΙΙΜΙ	MATATINA TO VITTI I MATATA	I IV MOMODULIO V	nouronuoruuu
утлы смачивания	ОООИДОВ ПСОСАОДНЫМИ	мсталлами гоунны железа		идактористики
	F F			The second secon

		e	Э,	$\sigma_{\text{TXK},}$	$\sigma_{\rm TK,}$	$\sigma_{\text{TII},}$	$\sigma_{\text{TII},}$	W _A ,	W _A ,
		гр	ад	мДж/м²	мДж/м²	мДж/м²	мДж/м²	мДж/м²	мДж/м²
Ме- тал- лы	Бори- ды	в вакууме	в аргоне	в вакууме	в аргоне	в вакууме	в аргоне	в вакууме	в аргоне
	TiB ₂	39	94	577	1455	1956	1332	3153	1650
	ZrB_2	97	102	1489	1540	1272	1171	1405	1405
	HfB ₂	-	98	0	1499	-	1252	1527	1527
	NbB ₂	-	0	0	0	1774	1774	3548	3548
Fe	TaB ₂	-	0	0	0	1774	1774	3548	3548
10	CrB ₂	_	0	0	0	1774	1774	3548	3548
	No ₂ B ₅	-	0	0	0	1774	1774	3548	3548
	TiB ₂	25	72	216	1104	1272	1628	2221	2220
	ZrB ₂	72	78	1004	1174	1481	1522	2020	2020
	HfB ₂	-	99	-	1443	-	1178	1431	1430
	NbB ₂	-	24	-	298	-	1848	-	3246
Ni	CrB ₂	20	21	237	268	1840	1850	3309	3288
	No ₂ B ₅	-	0	0	0	1696	1696	3392	3392
	TiB ₂	-	64	—	1040	—	1829	-	2530
	ZrB ₂	-	81	-	1320	-	1604	-	2100
	CrB ₂	-	0	0	0	1795	1795	3590	3590
	Mo_2B_5	—	22	_	282	_	1946	_	3459
Co	W_2B_5	_	94	_	1482	_	1356	_	1650
	NbB ₂	—	22	_	282	_	1946	_	3459
	TaB ₂	-	0	0	0	_	1795	3590	3590

Обсуждение результатов вычислений

Из *табл. 1 и 2* следует, что непереходные металлы не смачивают поверхность боридов металлов, а переходные металлы активно с ними взаимодействуют.

Как показали авторы работы [11], рассчитанные значения работы адгезии составляют 200–700 мДж/м², что свидетельствует об отсутствии между боридами и непереходными металлами химического взаимодействия. Оценка энергии дисперсионного взаимодействия показала величину 10² мДж/м², что близко к значениям работы адгезии. Следовательно, в системах борид–непереходный металл определяющим является физическое взаимодействие типа ван-дер-ваальсового. Микроструктурный и рентгенофазовый анализы контакта жидкий непереходный металл–борид не обнаружили наличия химического взаимодействия в этих системах.

Необходимо отметить, что авторы лишь указали пределы изменения работы адгезии, но по существу не проводили вычисление этой величины. Поэтому мы провели расчет работы адгезии наряду с другими величинами межфазных энергий для каждой системы.

В *табл. 2* приведены рассчитанные нами значения межфазных характеристик боридов на границах с расплавами железа, никеля, кобальта. К сожалению, авторы [11] не фиксировали данные θ и привели результаты для температурного интервала от температуры плавления соответствующего металла до 1923 К. Краевые углы измерены в вакууме и в аргоне.

Авторы работы [11] вычислили работу адгезии лишь для систем, краевые углы которых измерены в аргоне, поэтому нами вычислены эти величины для систем, углы смачивания, в которых измерены и в вакууме. Так как в таблице представлена только работа адгезии, а для расчета межфазных характеристик требуется знание поверхностной энергии расплавов, то мы провели также вычисления величин σ_{pn} из работ адгезии систем. При расчетах для вакуума мы считали σ_{pn} для вакуума и в аргоне одинаковыми для данной системы.

Для сравнения наших расчетов мы также использовали данные, полученные в работах [17–19].

Непонятно, почему авторы [11] не вычисляли работы адгезии для систем с нулевым краевым углом. Ведь N.K. Adam [20] считает «бессмысленным» только случай, когда W_A>2 σ_{pn} .

Отсутствие химического взаимодействия между боридами и непереходными жидкими металлами приводит к высоким значениям краевых углов, а следовательно, к малым значениям величин поверхностных энергий твердых боридов, что находится в согласии с современными представлениями физики межфазных явлений.

Чтобы конкретизировать последнее утверждение отметим, что в случае отсутствия между жидким металлом и твердым телом химического взаимодействия несмачивания, то есть $\theta >90^\circ$, наблюдается явление, когда поверхностная энергия жидкости (расплава) σ_{pn} больше σ_{rn} . В некоторых системах, в которых $\sigma_{pn} >> \sigma_{rn}$, краевые углы достигали 130–140° и более, получились очень малые значения величины σ_{rn} боридов. Как известно, протекание химической реакции в контактной системе твердая фаза–расплав является мощным источником снижения краевого угла и межфазной энергии.

В системах боридов с переходными жидкими металлами протекают химические реакции, приводящие к снижению краевых углов и межфазных энергий, а следовательно, поверхностные энергии в твердых боридах велики.

Таким образом, нам удалось впервые вычислить межфазные характеристики с участием высокоэнергетических поверхностей в трехфазных равновесных системах.

Заключение

1. Впервые в литературе удалось вычислить все межфазные характеристики в области высокоэнергетических поверхностей в трехфазных равновесных системах.

2. Показано, что при Θ<90° поверхностная энергия борида больше поверхностной энергии расплава и межфазной энергии границы борид–расплав металла, взятых отдельно друг от друга.

3. Чем ближе краевой угол к нулю, тем работа адгезии больше в системе борид-переходный жидкий металл.

Библиография

1. Лихтман В.И., Брюханова Л.С., Андреева И.А. Измерение поверхностного натяжения твердых металлов в присутствии адсорбционных слоев поверхностноактивных металлических расплавов // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: КБКИ, 1965. С. 438–442.

2. Kingery W.D. Metal ceramic interactoin: IV absolute measurement jf metal-ceramik interfacial energy and the interfacial adsorphion of silicon from iron-silicon alloys // Journal of the American ceramic society. 1954. V. 3, N 2. P. 42–45.

3. Гуменик М., Уейлен Т. Дж. Вопросы физико-химии керметов // Керметы. 1962. С. 18–85.

4. Taylor J.W. The significance of wetting inreactor technology // Nuclear energy. 1955. V. 2. P. 15–30.

5. Barbour J.P., Charbonnier F.M., Dolan W.W., Dyke W.P., Martin E.E. and Trolan J.K. Determination of the surface tension and surface migration constants for tungsten // Physical review. 1960. V. 117, N 6. P. 1452–1459.

6. Hodkin E.N., Nicholas M.G. and Pulle D.M. The surface energies of solid molybdenum, niobium, tantalum and tungsten // Journal of the Less-common Menals. 1970. V. 20, N 1. P. 93–103.

7. Bettler Ph. C., Barnes G. Field-emission studies of surface migration for tungsten, rhenium, iridium and rhodium // Surface science. 1968. V. 10. P. 165–167.

8. Nikolopoulos P., Ondracek G. Interfacial energies between uraniumdioxide and liquid metals // Journal of Nuclear materials. 1981. V. 98, N 3. P. 306–312.

9. Ward C.A., Jiyu W.U. Effect of adsorption on the surface tensions of solid-fluid interfaces // Journal of the physical chemistry. 2007. V. 111, N 14. P. 3685–3694.

10. Extrand C.W. A thermodynamic model for wetting free energies from contact angles // Langmuir. 2003. V. 19, N 3. P. 646–649.

11. Самсонов Г.В., Панасюк А.Д., Боровикова М.С. Смачиваемость боридов металлов IVa–VIa подгрупп периодической системы жидкими металлами // Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. Киев: Наукова думка, 1972. С. 99–102.

12. Хоконов Х.Б., Таова Т.М., Шебзухова И.Г., Кумыков В.К., Алчагиров Б.Б. Поверхностные энергия и натяжение металлов и двойных металлических сплавов в твердом состоянии // Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовых переходов. Нальчик; Лоо, 2018. С. 5–20.

13. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов (одно- и двух-компонентные системы). М.: Металлургия. 1981. 208 с.

14. Энциклопедия неорганических материалов / под ред. И.М. Федорченко. Киев: Украинская советская энциклопедия, 1977. Т. 2. 816 с.

15. Дохов М.П. Расчет межфазной энергии некоторых органических соединений на границе раздела монокристалл–расплав // Журнал физической химии. 1981. Т. 55. № 5. С. 1324–1327.

16. Дохов М.П. Изменение межфазных энергий твердое тело-расплав и твердое тело – пар в зависимости от краевого угла // Известия вузов. Физика. Томск. 1985. С. 9–12.

17. Щербаков Л.М., Волкова Е.М. К вопросу о термодинамической оценке поверхностного натяжения твердых тел // Вопросы формообразования и фазовые переходы. Калинин: Из-во КГУ, 1982. С. 83–88.

18. Ватолин Н.А., Тимофеев А.И. Свободная поверхностная энергия твердых кристаллических оксидов // ДАН СССР. 1988. № 2. С. 358–362.

19. Маурах М.А., Митин Б.С. Жидкие тугоплавкие оксиды. М.: Металлургия, 1979. 288 с.

20. Adam N.K. Use of term «Young's Equation» for contact angles // Nature. 1957. No. 4590. P. 809-810.

СМАЧИВАНИЕ МЕДИ С ГАЛЬВАНИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЕМ ЖИДКИМ ИНДИЕМ В СВЕРХВЫСОКОМ ВАКУУМЕ И ГАЗОВОЙ СРЕДЕ И РАСЧЕТ ИХ МЕЖФАЗНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

¹Дохов М.П., ²Шериева Э.Х.*

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

*teuva.ella@mail.ru

В статье на основе экспериментальных данных краевых углов проведены расчеты межфазных энергий и работы адгезии индия к твердой меди в зависимости от температуры. Показано, что в системе твердая медь-жидкий индий какие-либо взаимодействия нефизического характера типа диффузии, растворимости, образование интерметаллидов или оксидов, мешающих истинному контакту, отсутствуют, поэтому эту систему можно отнести к равновесным. В таких системах, где простой контакт является единственным источником снижения межфазной энергии, уравнение Юнга для косинуса краевого угла выполняется в чистом виде. Об этом свидетельствуют также вычисленные в настоящей работе результаты межфазных характеристик.

Ключевые слова: межфазная энергия, поверхностная энергия, гальваническое покрытие, твердый металл, жидкий индий, краевой угол, работа адгезии.

WETTING COPPER WITH GALVANIC COATING WITH LIQUID INDIUM IN A SUPERHIGH VACUUM AND A GAS MEDIUM AND CALCULATION OF THEIR INTERPHASE CHARACTERISTICS DEPENDING ON TEMPERATURE

¹Dokhov M.P., ²Sherieva E.Kh.

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

In the article using experimental data of edge angles calculations of interphase energies and the work of indium adhesion to solid copper depending on temperature are carried out. It is shown that in the solid copperliquid indium system there are no interactions of a non-physical nature such as diffusion, solubility, and the formation of intermetallides or oxides that interfere with true contact, therefore this system can be attributed to equilibrium. In such systems, where a simple contact is the only source of reducing the interfacial energy, the Young equation for the cosine of the edge angle is performed in its pure form. This is also evidenced by the results of interphase characteristics calculated in this paper.

Keywords: interfacial energy, surface energy, galvanic coating, solid metal, liquid indium, contact angle, work of adhesion.

Введение

Изучение контактных и капиллярных явлений металлических расплавов, процессов смачивания ими поверхностей твердых тел, адгезии жидкого металла к твердой поверхности является одним из важнейших аспектов современного материаловедения, физики и физической химии твердых веществ и металлических

расплавов. Без знания этих явлений и процессов невозможно решение многих практических задач, в частности задачи создания материалов с наперед заданными параметрами и свойствами [1–3].

Целью настоящей статьи является вычисление межфазной энергии и работы адгезии меди в контакте с жидким индием в зависимости от температуры.

Методика проведения расчетов

В работе [4] были измерены краевые углы, образуемые жидким индием на поверхности меди с гальваническим покрытием при изменении температуры.

Отличительной особенностью методики измерения краевых углов являлось то обстоятельство, что авторы использовали медные подложки, на отполированную поверхность которых электролитически наносились медные пленки толщиной 40 мкм. В этом случае поверхность подложки не подвергали дальнейшей механической шлифовке и полировке.

Медная пластинка с гальваническим покрытием подводилась к чашке до соприкосновения с жидким индием. Затем пластинку отрывали от жидкого металла. В том случае, если краевой угол Θ меньше 90°, на пластинке образовывалась плосковыпуклая линза, которую фотографировали. По негативам с помощью микроскопа УИМ-21 определяли краевые углы в зависимости от температуры.

Измерения проводили в цельнопаянном стеклянном приборе, в котором создавался (вместо традиционного вакуума 10⁻⁵–10⁻⁶ Top) вакуум безмасляной откачкой 10⁻⁹ Top или создавали атмосферу азота при различных давлениях.

Температуры плавления меди и индия взяты из [5]: $T_{nn}(Cu)=1356$ К; T_{nn} (In)=430 К. В качестве поверхностной энергии жидкого индия и его температурного коэффициента нами выбраны значения величин: $\sigma_{pn}=565 \text{ мДж/м}^2 \text{ и } \Delta \sigma_{pn}/\Delta T=0.09 \text{ мДж/(м}^2 \cdot \text{K})$, взятые из [6], где σ_{pn} – удельная свободная поверхностная энергия расплава на границе с насыщенным паром.

Что касается поверхностной энергии твердой меди и её температурного коэффициента $\Delta \sigma_{pn} / \Delta T$, то из множества данных $\sigma_{\tau n}$ (Cu) мы выбрали значение величины $\sigma_{\tau n}$ (Cu)=1520 мДж/м² – из [7], а $\Delta \sigma_{\tau n} / \Delta T = -0.5$ мДж/(м²·K) – из [8], где $\sigma_{\tau n}$ – удельная свободная поверхностная энергия твердого металла на границе с насыщенным паром.

В связи с тем, что в [7] измерение $\sigma_{\text{тп}}$ (Cu) проведено при температуре T_{on} =1253К, для удобства дальнейших расчетов мы привели значение величины $\sigma_{\text{тп}}$ (Cu) к температуре плавления, используя формулу:

$$\sigma_{TTT}(\mathrm{Cu}) = \sigma_{TTT}(on) - (\mathrm{T}_{\mathrm{nn}} - \mathrm{T}_{\mathrm{on}}) \cdot \Delta \sigma_{TTT} / \Delta \mathrm{T}.$$
⁽¹⁾

Подставляя в (1) численные значения величин, получим: *σ*_{тп}(пл)=1468 мДж/м².

В качестве примера проведем процедуру расчетов межфазной энергии и работы адгезии в системе Cu–In при температуре, при которой измерен краевой угол (T=438K). Для этого мы использовали линейное эмпирическое соотношение:

$$\sigma_{TTT}(Cu) = \sigma_{TTT}(\Pi \Pi) - \left[T_{\Pi \Pi} - T_{U3M}(\theta) \right] \cdot \Delta \sigma_{TTT} / \Delta T.$$
⁽²⁾

Подставляя в (2) численные значения величин, получим: $\sigma_{\text{тп}}(\text{Cu})=1927 \text{ мДж/м}^2$.

Аналогично σ_{pn} индия также приводим к температуре измерения краевого угла θ : σ_{pn} (In)=564 мДж/м².

Теперь из уравнения Юнга вычислим межфазную энергию на границе раздела твердый металлжидкий металл $\sigma_{\text{тж}}$:

$$\sigma_{TK} (Cu - In) = \sigma_{TTI} (u_{3M}) - \sigma_{PTI} \cos \Theta.$$
(3)

В формулах (1–3) учтено, что при понижении температуры σ возрастает, а при повышении – уменьшается.

Подставляя в уравнение (3) численные значения величин, имеем: $\sigma_{\text{тж}}(\text{Cu-In})=1439 \text{ мДж/м}^2$.

Работу адгезии *W*_A индия к меди также можно вычислить по уравнению Юнга или Дюпре:

$$W_{A1} = \sigma_{PII} \left(1 + \cos \Theta \right); \tag{4}$$

$$W_{A2} = \sigma_{TTI} + \sigma_{PTI} - \sigma_{TK}, \qquad (5)$$

где *W*_{A1} – работа адгезии по уравнению Юнга; *W*_{A2} – работа адгезии по уравнению Дюпре.

Уравнения (4) и (5) являются тождественными. Подставляя, например, в уравнение (4) численные значения величин, получим: W_{AI} =1052 мДж/м². Вычислив по уравнению (5) работу адгезии, можно убедиться, что результат получится такой же.

В приведенных ниже расчетах числа округлены до целых. По такой же схеме вычислены межфазные энергии и работа адгезии для остальных температур. Результаты вычислений представлены в *табл. 1–4*.

Таблица 1

Смачивание меди с гальваническим покрытием жидким индием в высоком вакууме (10⁻⁹ Top) и значения их межфазных характеристик, рассчитанные при различных температурах

		In							
N⁰	ти	Cu							
п/п	1, К	σ_{pn} ,	θ,	$\sigma_{\scriptscriptstyle \mathrm{TII}}$,	$\sigma_{{}_{\mathrm{T}\!$	W_A ,			
		мДж/м ²	град	мДж/м ²	мДж/м²	мДж/м²			
1	438	564	30	1927	1439	1052			
2	473	561	30	1910	1424	1047			
3	528	557	29	1884	1397	1044			
4	573	552	28	1860	1373	1039			
5	623	548	27	1834	1346	1036			
6	673	543	25	1810	1318	1035			
7	693	541	24	1800	1306	1035			
8	723	539	23	1784	1288	1035			

Таблица 2

Смачивание меди с гальваническим покрытием жидким индием в азоте (10⁻² Top) и значения их межфазных характеристик, рассчитанные при различных температурах

		In						
N⁰	— 14							
п/п	1, К	$\sigma_{pn},$	θ,	$\sigma_{ ext{tri}}$,	$\sigma_{{}_{\mathrm{T}\!\mathrm{K}}},$	W_A ,		
		мДж/м ²	град	мДж/м ²	мДж/м ²	мДж/м ²		
t1	438	564	20	1927	1397	1094		
2	473	561	20	1910	1383	1088		
3	528	556	18	1882	1353	1085		
4	573	552	18	1860	1335	1077		
5	623	548	16	1834	1307	1075		
6	673	543	16	1810	1288	1065		
7	718	539	13	1787	1262	1064		

Таблица 3

Смачивание меди с гальваническим покрытием жидким индием в азоте (10 ⁻¹ Тор	<u>)</u>
и значения их межфазных характеристик, рассчитанные при различных температу	pax

		In							
N⁰	тν	Cu							
Π/Π	1, К	$\sigma_{pn},$	θ,	$\sigma_{\scriptscriptstyle \mathrm{TII}},$	$\sigma_{{}_{\mathrm{T}\! \mathrm{K}}},$	W_A ,			
		мДж/м²	град	мДж/м ²	мДж/м ²	мДж/м ²			
1	438	564	16	1927	1385	1106			
2	473	561	15	1910	1368	1103			
3	528	556	15	1882	1345	1093			
4	573	552	13	1860	1322	1090			
5	618	548	13	1837	1303	1082			
6	673	543	7	1810	1271	1082			
7	723	538	7	1784	1249	1074			

Таблица 4

Смачивание меди с гальваническим покрытием жидким индием в азоте (1 Тор) и значения их межфазных характеристик, рассчитанные при различных температурах

				In					
N⁰	— 16	Cu							
п/п	Т, К	$\sigma_{pn},$	θ,	$\sigma_{ ext{th}},$	$\sigma_{{}_{\mathrm{T}\!$	W_A ,			
		мДж/м ²	град	мДж/м ²	мДж/м ²	мДж/м ²			
1	433	565	12	1930	1377	1118			
2	473	561	12	1910	1361	1110			
3	533	556	10	1880	1332	1104			
4	573	552	10	1860	1316	1096			
5	623	548	10	1834	1294	1088			
6	673	543	8	1810	1272	1081			
7	723	539	7	1784	1249	1074			

Результаты расчетов и их обсуждение

Из *табл.* 1–4 следует, что медь с гальваническим покрытием хорошо смачивается индием при всех температурах изученных систем (Θ <90°). Минимальный краевой угол в системе достигается при температуре 723 К в газовой среде при давлении азота (10^{-1} Top).

Как показали авторы работы [4], наличие гальванического покрытия на поверхности меди улучшает степень смачиваемости меди жидким индием. Угол смачивания в этом случае примерно на 10° меньше по сравнению с углом смачивания в случае полированной меди. Например, угол смачивания меди с гальваническим покрытием в азоте при давлении 10^{-1} Тор при температуре 723 К составляет Θ =7°, в то время как при полированной меди при той же температуре и давлении угол смачивания равен 17° [9].

При повышении температуры поверхностная энергия твердой меди, межфазная энергия на границе твердая медь – жидкий индий, а также работа адгезии индия к меди линейно уменьшаются.

В последних трех строках *табл. 1* из-за малости интервалов температур поверхностные энергии жидкого индия и краевые углы оказались очень близкими, что привело к одинаковым значениям величин работы адгезии.

Интересно отметить, что работа адгезии достигает максимального значения не при минимальном значении краевого угла, равного 7°, а при краевом угле 12°. Последнее явление, по нашему мнению, объясняется тем, что с повышением температуры одновременно уменьшается и поверхностная энергия жидкости, и краевой угол. Однако температурные коэффициенты у них разные, что приводит к наблюдаемому эффекту (табл. 3–4).

Выводы

1. Впервые проведены расчеты межфазной энергии и работы адгезии системы медь (с гальваническим покрытием) и индий в зависимости от температуры.

2. Показано, что применение уравнений Юнга дает разумные результаты. К сожалению, в литературе не существует результатов, с которыми можно было сравнить наши данные. В частности, речь идет о межфазной энергии на границе раздела твердая медь–расплав индия.

Библиография

1. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах. Киев: Наук. думка. 1972. 196 с.

2. Скоров Д.М., Дашковский А.И., Маскалец Б.Н., Хижный В.К. Поверхностная энергия твердых металлических фаз. М.: Атомиздат. 1973. 172 с.

3. Хоконов Х.Б. Методы измерения поверхностной энергии и натяжения металлов и сплавов в твердом состоянии // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Кишинёв: Штиинца, 1974. С. 190–261.

4. Алчагиров Б.Б., Новосадов В.С., Радковский С.Г., Хоконов Х.Б. Смачивание меди индием в условиях сверхвысокого вакуума и газовой среды (аргон, азот) при различных давлениях // Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наук. думка. 1976. С. 103–107.

5. Энциклопедия неорганических материалов / под ред. И.М. Федорченко. Киев: гл. редакция Украинской советской энциклопедии. 1977. Т. 2. 816 с.

6. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов (одно- и двух-компонентные системы). М.: Металлургия. 1981. 208 с.

7. Дигилов Р.М., Задумкин С.Н., Кумыков В.К., Хоконов Х.Б. Измерение поверхностного натяжения тугоплавких металлов в твердом состоянии // ФММ. 1976. Т. 41, № 53. С. 979–982.

8. Хоконов Х.Б., Таова Т.М., Шебзухова И.Г., Кумыков В.К., Алчагиров Б.Б. Поверхностные энергия и натяжение металлов и двойных металлических сплавов в твердом состоянии // Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы. Нальчик; Лоо, 2018. С. 5–20.

9. Дохов М.П., Шериева Э.Х., Кокоева М.Н. Смачивание твердой меди жидким индием в сверхвысоком вакууме и газовой среде и расчет их межфазных энергий в зависимости от температуры // Известия высших учебных заведений. Физика. 2021. Т. 64, № 9. С. 109–113.

ФРАКТАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ КОНТАКТОВ ФАЗ ДЛЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ (НАНОВОЛОКНА)

¹Магомедов Гас.М., ¹Магомедов Гус.М., ²Долбин И.В.*, ³Иванова Л.В.

¹Дагестанский государственный педагогический университет ²Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова ³Российский государственный университет туризма и сервиса

*i_dolbin@mail.ru

Использованы методы фрактального анализа для теоретического исследования межфазных эффектов в нанокомпозитах. Обнаружено, что уровень межфазной адгезии в нанокомпозитах определяется числом контактов нанонаполнитель-полимерная матрица. Предложенный подход позволяет оценить предельные структурные характеристики нанонаполнителя в полимерной матрице.

Ключевые слова: нанокомпозит, углеродные нанотрубки (нановолокна), межфазная адгезия, контакты фаз, фрактальная размерность, жесткость нанотрубок (нановолокон).

THE FRACTAL MODEL OF FORMATION OF PHASES CONTACTS FOR NANOCOMPOSITES POLYMER/CARBON NANOTUBES (NANOFIBERS)

¹Magomedov Gas.M., ¹Magomedov Gus.M., ²Dolbin I.V., ³Ivanova L.V.

¹Dagestan State Pedagogical University ²Kabardino-Balkarian State University ³Russian State University of Tourism and Service

Methods of fractal analysis are used for the theoretical study of interfacial effects in nanocomposites. It was found that the level of interfacial adhesion in nanocomposites is determined by the number of nanofiller-polymer matrix contacts. The proposed approach makes it possible to estimate the limiting structural characteristics of a nanofiller in a polymer matrix.

Keywords: nanocomposite, carbon nanotubes (nanofibers), interfacial adhesion, phases contacts, fractal dimension, stiffness of nanotubes (nanofibers).

Введение

Хорошо известно [1], что углеродные нанотрубки (нановолокна) обладают очень высоким продольным модулем упругости (1000–2000 ГПа) и низкой поперечной жесткостью. Эти факторы совместно с большим отношением длина/диаметр, характерным для указанных нанонаполнителей, приводят к формированию ими кольцеобразных структур, внешне похожих на макромолекулярные клубки [2]. Это обстоятельство уже отмечалось в литературе. Так, авторы [2] предположили, что кольцеобразные структуры углеродных нанотрубок можно рассматривать как макромолекулярные клубки в полуразбавленных растворах. Авторы [3] использовали формулу Флори для стержнеобразных макромолекул в случае определения порога перколяции углеродных нанотрубок в полимерном нанокомпозите. Тем не менее такие примеры являются достаточно редкими и не носят систематический характер. Целью настоящей работы является разработка фрактальной модели формирования контактов полимерная матрица–нанонаполнитель, которые определяют уровень межфазной адгезии для нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна).

Эксперимент

В качестве матричного полимера использован полипропилен (ПП) промышленного производства «Каплен» марки 01 030. Эта марка ПП имеет показатель текучести расплава 2,3–3,6 г/10 мин, средневесовую молекулярную массу ~ (2–3)×10⁵ и индекс полидисперсности 4,5.

В качестве нанонаполнителя использованы 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 таунита варьировалось в пределах 0,25–3,0 масс. %. Кроме того, использованы многослойные углеродные нановолокна (УНВ) с числом слоев 20–30 и диаметром 20–30 нм с длиной порядка 2 мкм. Содержание УНВ в нанокомпозитах ПП/УНВ варьировалось в пределах 0,15–3,0 масс. %.

Нанокомпозиты ПП/УНТ и ПП/УНВ 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 выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размером 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 ~ 2×10^{-3} c⁻¹.

Результаты и обсуждение

В рамках фрактального анализа радиус инерции макромолекулярного клубка *R*_g определяется следующим образом [4]:

$$R_{\rm g} \sim N_{\rm non}^{1/D_f} \,, \tag{1}$$

где $N_{\text{пол}}$ – степень полимеризации макромолекулы; D_f – фрактальная размерность макромолекулярного клубка.

При рассмотрении кольцеобразных структур углеродных нанотрубок (нановолокон) как аналога макромолекулярных полимерных клубков в соотношении (1) величину R_{g} следует заменить на радиус указанных структур R_{yHT} ; N_{non} – на число жестких участков N углеродной нанотрубки с персистентной длиной L_{p} [2], а величина D_{f} является размерностью кольцеобразных структур.

Независимый способ определения величины *R*унт дает перколяционная модель [5]:

$$\varphi_{\rm H} = \frac{\pi L_{\rm YHT} r_{\rm YHT}^2}{\left(2R_{\rm YHT}\right)^3},\tag{2}$$

где $\phi_{\rm H}$ – объемное содержание нанонаполнителя; $L_{\rm YHT}$ и $R_{\rm YHT}$ – длина и радиус углеродной нанотрубки (нановолокна) соответственно.

Величину $\phi_{\rm H}$ можно определить согласно хорошо известной формуле [6]:

$$\varphi_{\mu} = \frac{W_{\mu}}{\rho_{\mu}},\tag{3}$$

где *W*_н – массовое содержание нанонаполнителя; $\rho_{\rm H}$ – его плотность, оцениваемая для наночастиц следующим образом [6]:

$$\rho_{\rm H} = 188 (D_{\rm YHT})^{1/3}, \ \kappa r/m^3,$$
 (4)

где *D*_{УНТ} – диаметр углеродной нанотрубки (нановолокна), который дается в нм.

Расчет величины $R_{\text{уHT}}$ согласно уравнению (2) показал ее снижение по мере роста φ_{H} . При наибольших из использованных значений φ_{H} , соответствующих W_{H} =3,0 масс. %, указанные зависимости имеют тенденцию выхода на асимптотическую ветвь, что предполагает достижение кольцеобразными структурами УНТ или УНВ своих минимальных значений $R_{\text{уHT}}$. По аналогии с макромолекулярными клубками это означает достижение максимально плотной кольцеобразной структуры с максимальным предельным значением

ее фрактальной размерности $D_f(D_f^{\text{пр}})$, которая определяется согласно уравнению [7]:

$$D_{f}^{\rm np} = \frac{4(d+1)}{7},\tag{5}$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае d=3); для d=3 величина $D_f^{np}=2,286$.

Далее для оценки величины D_f можно использовать модель необратимой агрегации, которая описывает процессы полимеризации (формирования макромолекулярного клубка) и дает следующее соотношение для определения радиуса агрегата частиц R_{arp} [8]:

$$R_{\rm arp} \sim c_0^{-1/(d-D_f)},$$
 (6)

где *c*₀ – исходная концентрация агрегирующихся частиц.

Коэффициент в соотношении (6) можно определить при следующих условиях: $R_{arp}=R_{yHT}$, $c_0=\varphi_H$ и $D_f=D_f^{np}$. Значения R_{yHT} и φ_H приняты для $W_H=3,0$ масс. %. Как показали оценки, согласно указанному соотношению, величина D_f растет по мере увеличения φ_H (и снижения R_{yHT}) от 1,91 до 2,29 для нанокомпозитов ПП/УНТ и от 1,76 до 2,21 для нанокомпозитов ПП/УНВ.

Как известно [9], случайные блуждания на неупорядоченных (фрактальных) объектах представляют собой чрезвычайно интересный предмет исследования, особенно если речь идет о связи их свойств с теми фрактальными свойствами, которыми обладают указанные объекты. Со случайными блужданиями связано большое число физических процессов, в частности процессы диффузии и химические реакции. Так, число посещенных блужданием узлов *S*_N зависит от числа шагов блуждания *N* следующим образом [9]:

$$S_{\rm N} \sim N^{d_{\rm s}/2},\tag{7}$$

где $d_{\rm s}$ – спектральная размерность кольцеобразных структур УНТ (УНВ).

Фрактальная модель формирования контактов полимерная матрица–углеродные нанотрубки (нановолокна) предполагает следующую трактовку этого явления. Под случайными блужданиями понимаются макромолекулярные клубки в расплаве полимерной матрицы, а величина N определяет число жестких участков УНТ (УНВ) с персистентной длиной L_p [2], если кольцеобразная структура УНТ (УНВ) рассматривается как аналог макромолекулярного клубка. Таким образом, величина N является аналогом числа сегментов Куна для полимерной макромолекулы.

Величину *N* можно определить согласно уравнению [4]:

$$N = \frac{MM}{m_0},\tag{8}$$

где *ММ* – молекулярная масса отдельной нанотрубки (нановолокна), *m*₀ – молекулярная масса жесткого участка.

Молекулярная масса ММ оценивалась согласно общему уравнению [10]:

$$MM = V_{\rm YHT} \rho_{\rm H} N_{\rm A}, \qquad (9)$$

где $V_{\text{УНТ}}$ – объем углеродной нанотрубки (нановолокна), моделируемый как объем полого (сплошного) цилиндра; N_{A} – число Авогадро.

Величина *m*₀, в свою очередь, может быть определена с помощью уравнения [4]:

$$D_f = 3 - 3,13 \times 10^{-3} m_0. \tag{10}$$

Для реальных полимерных нанокомпозитов, в свою очередь, всегда наблюдается распределение УНТ (УНВ) по размерам, что определяет использование спектральной размерности d_s , которую можно рассчитать согласно уравнению [4]:

$$d'_{s} = 2(1-h),$$
 (11)

где h – показатель неоднородности (0<h<1), обращающийся в нуль только для однородных образцов. Величина h определяется следующим образом [4]:

$$h = \frac{D_f - 1}{2}.\tag{12}$$

Далее величину d_s можно рассчитать согласно уравнению [9]:

$$d_{s}' = d_{s} \left(2 - \frac{d}{d - \beta/\nu} \right), \tag{13}$$

где β и v – статические перколяционные индексы, чье отношение β/v равно 0,5 [9].

На *рис. 1* приведены зависимости $S_N(D_f)$ для рассматриваемых нанокомпозитов. Как можно видеть, в интервале $D_f = 1,76-2,29$ наблюдается быстрый (почти на порядок) спад S_N , несмотря на увеличение N в указанном интервале. Такой эффект обусловлен уплотнением кольцеобразных структур УНТ (УНВ) по мере роста D_f : большинство жестких участков УНТ (УНВ) смещаются во внутреннюю часть кольцеобразных структур, что делает невозможным их контакт с полимерным расплавом.



Рис. 1. Зависимости числа посещенных узлов S_N от фрактальной размерности кольцеобразных структур УНТ (УНВ) D_f для нанокомпозитов ПП/УНТ (1) и ПП/УНВ (2)

Уровень межфазной адгезии полимерная матрица-нанонаполнитель можно охарактеризовать безразмерным параметром b_{α} , который определяется с помощью следующего перколяционного соотношения [6]:

$$\frac{E_{\rm H}}{E_{\rm M}} = 1 + 11 (c \varphi_{\rm H} b_{\alpha})^{1,7}, \qquad (14)$$

где $E_{\rm H}$ и $E_{\rm M}$ – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера соответственно (отношение $E_{\rm H}/E_{\rm M}$ принято называть степенью усиления); *с* – постоянный коэффициент, равный ~ 2 для УНТ [6].

На *рис. 2* приведена зависимость $b_{\alpha}(S_N)$ для рассматриваемых нанокомпозитов, которая хорошо аппроксимируется линейной корреляцией, проходящей через начало координат. Аналитически это соотношение можно выразить следующим эмпирическим уравнением:

$$b_{\alpha} = 4,5 \times 10^{-2} S_{\rm N} \tag{15}$$



Рис. 2. Зависимость уровня межфазной адгезии, характеризуемого параметром b_{α} , от числа посещенных узлов $S_{\rm N}$ для нанокомпозитов ПП/УНТ (1) и ПП/УНВ (2)

Уравнение (15) демонстрирует очевидный постулат: увеличение числа контактов полимерная матрица–нанонаполнитель приводит к линейному росту уровня межфазной адгезии, характеризуемого параметром b_{α} . Если указанные контакты не формируются, то межфазная адгезия отсутствует, т.е. b_{α} =0, что и следовало ожидать.

На *рис. 3* приведена зависимость числа жестких персистентных участков УНТ (УНВ) N от спектральной размерности d_s , характеризующей степень связности системы полимерная матрица–нанонаполнитель, т.е. структуры нанокомпозита для рассматриваемых наноматериалов. Как следует из приведенных графиков, наблюдается снижение N (или рост персистентной длины L_p [2]) по мере увеличения связности структуры нанокомпозита. Это означает, что величина N (аналог степени гибкости УНТ или УНВ) определяется не собственно характеристиками нанонаполнителя, а взаимодействиями в структуре нанокомпозита. Соотношение между N и d_s можно выразить следующими эмпирическими уравнениями:

$$N = (9 - 4d_s) \times 10^3$$
 для нанокомпозитов ПП/УНТ (16)

и
$$N = (2, 2 - 1, 2d_s) \times 10^3$$
 для нанокомпозитов ПП/УНВ. (17)



Рис. 3. Зависимости числа жестких персистентных участков УНТ (УНВ) N от спектральной размерности структуры d_s для нанокомпозитов ПП/УНТ (1) и ПП/УНВ (2)

Уравнения (16) и (17) позволяют оценить предельные значения фрактальной размерности D_f для кольцеобразных структур УНТ или УНВ. При $d_s=0$ (отсутствие связности в структуре нанокомпозитов) $N=9\times10^3$ и $2,2\times10^3$ для нанокомпозитов ПП/УНТ и ПП/УНВ соответственно, что, согласно уравнениям (8) и (10), дает значения $D_f=2,556$ и 2,537 для указанных нанокомпозитов (сравните с данными *puc. 1*). Иначе говоря, для нанокомпозитов ПП/УНТ и ПП/УНВ возможно и дальнейшее сворачивание (уплотнение) кольцеобразных структур, но для этого требуются более высокие концентрации нанонаполнителя либо гораздо более длительное время переработки. Минимальное значение $D_f=1,0$ достигается при $d_s=2,5$, как следует из уравнений (12) и (13). Однако на практике, согласно уравнениям (16) и (17), максимальная величина d_s равна 2,25 для нанокомпозитов ПП/УНТ и 1,83 для ПП/УНВ. Это означает, что реализовать полное распрямление УНТ или УНВ для рассматриваемых нанокомпозитов невозможно, и минимальные значения D_f для них равны 1,20 и 1,536 соответственно.

Выводы

Результаты настоящей работы показали, что уровень межфазной адгезии полимерная матрицананонаполнитель в нанокомпозитах, наполненных углеродными нанотрубками (нановолокнами), контролируется числом контактов указанных фаз. В такой трактовке кольцеобразные структуры, формируемые углеродными нанотрубками (нановолокнами), рассматриваются как фрактальные кластеры, а макромолекулярные клубки в расплаве полимерной матрицы – как случайные блуждания. Моделирование указанных кольцеобразных структур как аналога макромолекулярного клубка позволяет оценить их предельные фрактальные размерности.

Библиография

1. Елецкий А.В. Механические свойства углеродных нанотрубок // Успехи физических наук. 2007. Т. 177, № 3. С. 233–274.

2. Schaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites? // Macromolecules. 2007. V. 40, N 24. P. 8501–8517.

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

4. 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.

5. Bridge B. Theoretical modeling of the critical volume fraction for percolation conductivity in fibre-loaded conductive polymer composites // J. Mater. Sci. Lett. 1989. V. 8, N 1. P. 102–103.

6. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.

7. Family F. Fractal dimension and grand universality of critical phenomena // J. Stat. Phys. 1984. V. 36, N 5/6. P. 881–896.

8. Шогенов В.Н., Козлов Г.В. Фрактальные кластеры в физико-химии полимеров. Нальчик: Полиграфсервис и Т, 2002. 268 с.

9. Аргиракис П. Перколяция и фрактальное поведение в неупорядоченных решетках // Фракталы в физике / ред. Л. Пьетронеро, Э. Тозатти. М.: Мир, 1988. С. 513–518.

10. Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука, 1994. 261 с.

ХИМИЯ

УДК 581.192, 582.866

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПЛОДОВ НІРРОРНАЕ RHAMNOIDES L., ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ В ПОЙМЕ РЕКИ МАЛКА

*Квашин В.А., Цаххаева З.С., Шамарина М.А., Аттаева Л.М.

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

*kva78@mail.ru

В статье исследован фитохимический состав плодов облепихи, произрастающей в пойме реки Малка, а также состав экстракта получаемого экстракцией плодов облепихи крушиновидной н-гексаном в плодах. Найдено высокое содержание каратиноидов, флавоноидов, аскорбиновой кислоты. Установлено наличие кумаринов, дубильных веществ, алкалоидов, витамина Е. Установлена высокая степень извлечения экстрагируемых н-гексаном веществ (каротиноидов, флавоноидов, кумаринов), наличие в экстракте витамина Е.

Ключевые слова: облепиха, каратиноиды, флавоноиды, аскорбиновая кислота.

INVESTIGATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE FRUIT OF HIPPOPHAE RHAMNOIDES L. GROWING IN THE MALKA RIVER FLOOD

Kvashin V.A., Tsakhkhaeva Z.S., Shamarina M.A., Attaeva L.M.

Kabardino-Balkarian State University

The paper presents the results of a investigation of the phytochemical composition of the fruit of Hippophae rhamnoides L. growing in the floodplain of the Malka River, as well as the composition of the extract obtained by extraction of the fruit of Hippophae rhamnoides L. with n-hexane. A high content of carotenoids, flavonoids, ascorbic acid was found, the presence of coumarins, tannins, alkaloids, vitamin E was fixed. A high degree of extraction of substances extracted by n-hexane (carotenoids, flavonoids, coumarins), the presence of vitamin E in the extract was established.

Keywords: sea buckthorn, carotenoids, flavonoids, ascorbic acid.

Введение

Данное исследование выполнено в рамках научного направления по изучению эколого-химикобиологических особенностей растений, произрастающих на территории Кабардино-Балкарии, пригодных для использования в качестве лекарственного сырья и в декоративных целях.

Целью исследования было определение фитохимического состава плодов облепихи, произрастающей в пойме реки Малка; определение состава экстракта, получаемого экстракцией плодов облепихи крушино-

видной н-гексаном; сравнение состава экстракта с составом неэкстрагированных плодов; определение степени извлечения экстрагируемых веществ.

Облепиха крушиновидная (H. rhamnoides L.) – пригодный для разведения в качестве плодового растения вид, произрастает в умеренных климатических зонах Европы и Азии. Растение широко распространено на Кавказе, в Казахстане, в Западной и Восточной Сибири. В зависимости от района и места произрастания облепиха крушиновидная может быть кустарником или даже деревом до 10–15 м, иногда до 18 м высотой. Плод облепихи односемянной, редко с недоразвитым вторым семенем, с перепончатым околоплодником (перикарпием), в просторечье иногда называемым семенной камерой [1].

Экспериментальная часть

Для анализа брали плоды облепихи, собранные в период полного созревания в октябре 2020 г. в пойме реки Малка в окрестностях г. Прохладный. Форма плодов – продолговатая, яйцевидная; окраска – от желтовато-оранжевой до темно-оранжевой. После сбора плоды сушили в естественных условиях в хорошо проветриваемом помещении в течение месяца. Потери в массе при высушивании составили 84,2 %.

Аналитические пробы для химического анализа отбирались в соответствии с ГОСТ 24027.0-80 [2].

Методы исследования. Фитохимический анализ плодов облепихи и экстракта включал исследование на содержание сапонинов, кумаринов, флавоноидов, каротиноидов, алкалоидов, дубильных веществ, флороглюцидов, сердечных гликозидов, гликоалкалоидов, витаминов Е и С, экстрактивных веществ.

Определение сапонинов и аскорбиновой кислоты проводили в водном настое (1:10). Кумарины, флаваноиды и витамин Е определяли в спиртовом извлечении (1:10). Дубильные вещества определяли в водном извлечении (1:10). Гликоалкалоиды определяли в уксуснокислом извлечении (1:10).Алкалоиды определяли в солянокислом извлечении. Флороглюциды определяли в хлороформном извлечении.

Содержание экстрактивных веществ в высушенных плодах облепихи определяли методом экстракции н-гексаном. В качестве экстрагента брали н-гексан в связи с его меньшей токсичностью по сравнению с другими растворителями [3].

Проводились качественные и количественные определения по известным методикам [4].

Результаты и обсуждение

Для идентификации флавоноидов готовили спиртовые извлечения плодов облепихи (1:10). Присутствие флаваноидов подтверждено реакцией с основным ацетатом свинца и цианидиновой пробой. В исследуемых плодах облепихи обнаружен рутин. Спектрофотометрическим методом определено суммарное содержание флаваноидов в плодах облепихи и в экстракте. Установлено, что процентное содержание флавоноидов в плодах облепихи составляет 110,6 мг%. Содержание флавоноидов в экстракте в пересчете на плоды 98 мг%. Степень извлечения флавоноидов из плодов облепихи при экстракции н-гексаном составляет 88,6 %.

Проведенная лактонная проба на вещества из группы кумаринов показала их наличие в плодах облепихи и в экстракте. Было проведено количественное определение пеуцеданина. Содержание пеуцеданина в плодах облепихи составляет 451,5 мг%, в экстракте, в пересчете на плоды 161 мг%. Степень извлечения кумаринов из плодов облепихи при экстракции н-гексаном составляет 36 %.

В химическом составе плодов облепихи качественно установлено содержание конденсированных и гидролизуемых дубильных веществ. В экстракте дубильные вещества не содержатся.

Исследование солянокислого извлечения плодов облепихи качественными реакциями на алкалоиды соответствующими реактивами (Вагнера, Бушарда, раствором танина, раствором пикриновой кислоты) указывает на присутствие алкалоидов в плодах облепихи. В экстракте алкалоиды не обнаружены.

Исследование хлороформного извлечения плодов облепихи качественными реакциями показало наличие каротиноидов в плодах облепихи и в экстракте.

Для количественного определения каротиноидов нами использовался метод экстракции каротина гексаном, очистки от сопутствующих веществ методом хроматографической адсорбции. Количество каротина в очищенном растворе определяли калориметрически по интенсивности желтой окраски раствора методом сравнения его с раствором дихромата калия, который был стандартизирован по чистому каротину. Установлено, что содержание каротиноидов в плодах облепихи, произрастающей в пойме реки Малка, составляет 120 мг%. Содержание каротиноидов в экстракте в пересчете на плоды составляет 108 мг%. Степень извлечения каротиноидов при экстракции н-гексаном составляет 90 %.

Исследование спиртового извлечения плодов облепихи качественными реакциями показало наличие витамина Е в плодах облепихи и в экстракте. Количественное определение витамина Е не проводилось.

Исследование водного настоя плодов облепихи качественными реакциями показало наличие витамина С (аскорбиновой кислоты) в плодах облепихи. Витамин С в экстракте отсутствует. Количественное определение аскорбиновой кислоты проводилось в водных экстрактах плодов облепихи по количеству 2,6дихлорфенолиндофенола, использованного для окисления аскорбиновой кислоты. Установлено, что содержание витамина С в плодах облепихи составляет 140 мг%.

В высушенных плодах облепихи методом экстракции н-гексаном определено содержание экстрактивных веществ. Сухой экстракт представляет собой массу желто-коричневого цвета. Сумма экстрактивных веществ, извлекаемых из плодов облепихи, составляет 4360 мг%.

Качественные реакции на вещества группы сапонинов, сердечных гликозидов, гликоалкалоидов, флороглюцидов показали их отсутствие в анализируемых плодах облепихи.

Результаты исследования химического состава плодов облепихи и экстракта приведены в таблице.

Таблица

Группа веществ	Содержание	Содержание	Степень
	в плодах облепихи,	в экстракте в пересчете	извлечения, %
	мг%	на плоды, мг%	
Флавоноиды	110,6	98	88,6
Кумарины (пеуцеданин)	451,5	161,3	36
Каротиноиды	120	108	90
Аскорбиновая кислота	140	не содержится	_

Химический состав плодов облепихи и экстракта

Выводы

Исследован фитохимический состав плодов облепихи, произрастающей в пойме реки Малка. Установлено, что плоды облепихи, произрастающие в пойме реки Малка, по содержанию флавоноидов, кумаринов (пеуцеданина), каротиноидов, аскорбиновой кислоты не уступают облепихе, произрастающей в других районах. Например, в плодах сортовой барнаульской облепихи содержание флавоноидов составляет 75–100 мг %, суммы кумаринов 360 мг %, каротиноидов 95–115 мг %, витамина С 41,5–127 мг % [3]. Полученные результаты позволяют рекомендовать облепиху, произрастающую в пойме реки Малка, как ценный вид растительного лекарственного сырья, перспективный для изучения.

Выявлена высокая степень извлечения флавоноидов, кумаринов и каротиноидов н-гексаном.

Свежие плоды облепихи и жом, остающийся после экстракции, содержащий дубильные вещества, алкалоиды, аскорбиновую кислоту, могут быть использованы как сырье для производства серотонинсодержащих препаратов, в качестве кормовых биодобавок, обладающих бактерицидным действием.

Библиография

1. Деревья и кустарники Северного Кавказа: дикорастущие, культивируемые и перспективные для интродукции. Нальчик, 1967.

2. Сборник ГОСТов. М.: ИПК Издательство стандартов. 1999.

3. Новое в биологии, химии и фармакологии облепихи. Новосибирск: Наука, 1991.

4. Гринкевич Н.И., Сафронич А.Н. Химический анализ лекарственных растений. М.: Высшая школа, 1983. 176 с.

УДК 541

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА

Мурзаканова М.М.*, Мамхегов Р.М., Хаширов А.А., Тхакахов Р.Б., Башоров М.Т.

Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова

*m_m_murzakanova@mail.ru

Приведено исследование различных методов очистки полиэфирэфиркетона; проанализированы возможные процессы, протекающие во время очистки полимера; методами термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии синтезированных полимеров и измерением электропроводности промывных вод показана эффективность предложенного способа очистки полимера; разработана лабораторная установка очистки полиэфирэфиркетона.

Ключевые слова: полиэфирэфиркетон, очистка полимера, электропроводность, ИК-спектроскопия.

STUDY OF THE PURIFICATION PROCESS OF POLYETHEREFIRKETONE

Murzakanova M.M.*, Mamkhegov R.M., Khashirov A.A., Tkhakakhov R.B., Bashorov M.T.

Kabardino-Balkarian State University

Investigations of various methods of purification of polyether ketone are given, and possible processes occurring during the purification of the polymer are analyzed. Using the methods of thermogravimetric analysis, IRspectroscopy of synthesized polymers and measuring the conductivity of the wash water, the effectiveness of the proposed method for purifying the polymer is shown. A laboratory installation for the purification of polyetheretherketone has been developed.

Keywords: polyetheretherketone, polymer purification, electrical conductivity, IR-spectroscopy.

Характеристика и идентификация высокомолекулярных веществ, как правило, не может быть проведена с той точностью, с которой устанавливается строение низкомолекулярных органических соединений. Это объясняется трудностью очистки полимеров, а также многочисленными небольшими различиями в строении отдельных молекул, которые еще не могут быть установлены применяемыми в настоящее время методами исследования.

Зачастую остатки, даже следовые количества катализаторов и низкомолекулярных побочных продуктов, влияют на конечную физико-механическую характеристику полимерного материала. Очистка полимеров от этих примесей часто представляет большие трудности. Поэтому тщательная очистка и сушка полимеров очень важны, прежде всего для их анализа. Кроме того, различные примеси сильно влияют на механические, электрические и оптические свойства полимеров. Наконец, загрязнение может вызвать и ускорить процессы деструкции и сшивания.

В связи с этим большое внимание необходимо уделить различным методам очистки для достижения более эффективного результата, при котором сохранились бы все основные свойства данного полимерного материала.

Целесообразно было с этой целью провести исследование процесса очистки полученного полиэфирэфиркетона.

Указанный полиэфирэфиркетон получен на основе гидрохинона и 4,4'-дифторбензофенона в присутствии дифенилсульфона в качестве растворителя и карбонатов щелочных металлов (в частности карбоната калия) в качестве катализатора (схема реакции 1-1).



Как видно из приведенной схемы 1-1, в качестве побочных продуктов при получении полиэфирэфиркетона образуется фторид калия, вода, углекислый газ. В дополнение к этим побочным продуктам в смеси конечного продукта остаются катализатор и остатки дифенилсульфона и непрореагировавшие остатки мономеров. Поэтому перед очисткой в образце наряду с полимером могут присутствовать по меньшей мере пять отдельных загрязнителей.

Следовательно, основной задачей в первую очередь встает очистка полученного полимера от указанных низкомолекулярных побочных продуктов, образующихся в ходе реакции, а также остатков растворителя, катализатора и мономеров.

Для решения поставленной задачи изучили растворимость всех побочных продуктов с целью подбора растворителя, который бы не растворял полученный полимер, но являлся бы хорошим растворителем для указанных низкомолекулярных веществ.

В лабораторном масштабе удаление этих примесей обычно достигается с помощью экстракции Сокслета, которая является обычным методом для извлечения/отделения смешанных химических веществ. Экстракция Сокслета зависит от способности выбранного растворителя избирательно растворять и экстрагировать специфические компоненты через пористый наперсток (обычно целлюлозу), оставляя нерастворимые компоненты позади наперстка. Полиэфирэфиркетон сначала очищают экстракцией Сокслета ацетоном для удаления дифенилсульфона, так как в 100 г ацетона растворяется примерно 60 г указанного вещества. Процесс продолжается до тех пор, пока вещества дифенилсульфона не будут видны в ацетоне. После полимер промывают несколько раз горячей дистиллированной водой для удаления остальных низкомолекулярных продуктов, так как они очень хорошо растворимы в ней.

Затем снова экстрагируют полимер, повторяя процесс с помощью изопропилового спирта для более глубокого очищения полиэфирэфиркетона от остатков дифенилсульфона. В качестве завершающей стадии полимер вновь промывают горячей дистиллированной водой и отправляют на сушку.

После получения результатов ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа (ТГА) можно судить о качестве и чистоте полученного полимера.

Спектроскопические методы дают информацию о взаимодействии электромагнитного излучения с образцом, что приводит к поглощению, зависящему от длины волны возбуждения. Поэтому создается спектр длин волн с пиками поглощения/излучения, которые зависят от материала [1]. Эти методы в целом полезны для характеристики материалов, поскольку спектры характерны для каждого материала.

Инфракрасная спектроскопия, преобразованная Фурье (FTIR), представляет собой спектроскопический метод, основанный на измерении колебательных переходов между различными состояниями возбуждения молекул [2]. ИК-излучение поглощается молекулами с диполями, которые колеблются с той же частотой падающего инфракрасного света.

ИК-поглощение представляет собой перенос энергии молекул и, если происходит изменение их вибрации (путем растяжения, изгиба или скручивания связей), ИК-поглощение изменяется; и это изменение может быть охарактеризовано (ковалентным присоединением карбоксильной группы к аминогруппе, которое приводит к образованию амидной группы) [1, 3]. Это широко используемый метод в различных научных областях. Он имеет много преимуществ (быстрая и недорогая производительность и получение характерных ИК-отпечатков каждого соединения, поскольку они представляют собой комбинацию колебательного состояния каждого атома) [3]. Кроме того, метод может быть количественным инструментом в некоторых конкретных условиях [2].

В полученных ИК-спектрах ПЭЭК после очистки их вышеуказанным методом хорошо видны дополнительные полосы, которые для чистого ПЭЭК не характерны – это полосы с максимумами в области 1448, 730, 589 и 564 см⁻¹. Наличие указанных полос–примесей в конечном полимере также влияет на термостойкость полимера, а именно приводит к снижению этой характеристики.

Из всего этого следует, что использованная на данном этапе методика оказалась недостаточно эффективной для очистки полученного полимера. Для более глубокого очищения конечного продукта далее применялась уже нестандартная процедура очистки с использованием ацетона. По этой методике полученный полимер растворяли в ацетоне, и полученную смесь нагревали при постоянном перемешивании до температуры кипения растворителя (*puc. 1*).



Рис. 1. Промывка полимера в колбе

Затем очищающий агент удаляли из раствора вакуумной фильтрацией в горячем виде (*puc. 2*). Этот процесс повторяли три раза, и фильтрат сушили в течение ночи, получая очищенный от значительного количества остатков растворителя образец полимера. Целью этой методики явилось разрушение, возможно, образовавшихся водородных связей в системе полимер–растворитель.

Сами по себе водородные связи слабые, но наличие в системе большого количества таких связей делает ее устойчивой. А для разрушения этих связей, на наш взгляд, необходимо вытащить как можно больше растворителя на первом этапе и высушить полимер для разрушения связей и вновь продолжить очистку. На следующем этапе снова полимер растворяют в ацетоне и доводят до кипения; агент удаляют вакуумной фильтрацией в горячем виде. При этом следует отметить, что визуально промывные воды после повторной промывки становятся более прозрачными в сравнении с предыдущими промывками полимера ацетоном.



Рис. 2. Вакуумная фильтрация

После контрольной мойки полимера ацетоном описанным способом, приступают к дальнейшей очистке от других низкомолекулярных веществ.

Остаточный катализатор, растворитель, непрореагировавшие мономеры и образующиеся низкомолекулярные примеси также могут оказывать сильное влияние на конечные физико-механические характеристики полиэфирэфиркетона. Из литературных данных известно, что и карбонат калия, и фторид калия очень хорошо растворяются в воде, что упрощает задачу очистки полимера от указанных примесей.

Для более глубокой очистки воду при этом подогревают и промывают полимер горячей водой несколько раз, после чего с помощью показаний по электропроводности промежуточных промывных вод проверяется степень чистоты конечного продукта (*puc. 3*). Низкомолекулярные вещества, как известно, в водных растворах диссоциируют на ионы, которые могут переносить электрический ток.



Рис. 3. Аппаратура по определению электропроводности промывных вод

При прохождении электрического тока через такой раствор на электродах выделятся составные части растворённых веществ. Таким образом, проверяя электропроводимость этих растворов можем судить о наличии в промывных водах ионов низкомолекулярных веществ, от которых очищаем полимер.

Из приведенных результатов видно, что с каждым разом число ионов, проводящих электрический ток уменьшается, т.е. вымывается все больше и больше побочных продуктов, загрязняющих полученный полимер (*таблице*).

Таблица

N⁰	Образцы	Сила тока, mA
1	Дистиллированная вода	0,08
2	1	96
3	2	43,5
4	3	4,5
5	4	3,5
6	5	0,97

Результаты электролиза промывных вод

Учитывая тот факт, что предложенный метод очистки полиэфирэфиркетона от дифенилсульфона очень трудоемкий и требует большой затраты времени и сил, а также ввиду неконтролируемого расхода используемых растворителей возникла необходимость разработки лабораторной установки, с помощью которой многократными циклами промывки по принципу аппарата Сокслета появилась возможность в автоматическом режиме осуществлять эффективную очистку полимерного порошка.

Лабораторная установка очистки теплостойких диэлектрических функциональных суперконструкционных полиэфирэфиркетонов от побочных продуктов поликонденсации включает нагревательный экстракционный куб, устройство рециркуляции растворителя, экстракционный патрон, систему охлаждения. На источник тепла – индукционную плиту ставят экстракционный куб (1), в который заливают используемый для очистки данного полимера растворитель. С помощью соединения «кламп» устанавливают устройство рециркуляции растворителя (аппарат Сокслета) (2), внутри которого находится экстракционный патрон (3).

В экстракционный патрон загружают с помощью специального мешочка очищаемый полиэфирэфиркетон. Сверху аппарата Сокслета располагается система охлаждения (4) *(рис. 4)*. Трубка ввода охлаждающей воды расположена внизу, а трубка выхода – сверху. Трубку вывода направляют в канализацию для слива отработанной воды.





Процесс очистки осуществляют следующим образом: в экстракционном кубе нагревается растворитель до температуры его кипения. Пары, поднимаясь вверх через боковой отвод аппарата Сокслета, конденсируются в системе охлаждения и попадают в экстрактор, где находится экстракционный патрон с полимером.

Когда уровень растворителя в нижней части Сокслета становится выше изгиба трубки сифона, растворитель с отмытыми побочными продуктами стекает в экстракционный куб, и этот цикл повторяется многократно до полной очистки полимера. В экстракционном кубе в конце всего процесса остается грязный растворитель с побочными продуктами, который в дальнейшем с помощью устройства регенерации перегоняется и очищается.

Важным преимуществом лабораторной установки является то, что она обеспечивает непрерывный цикл промывки полимерного продукта от органических растворителей, регенерацию растворителей, контроль степени чистоты регенерированных растворителей, контроль температурного режима, возможность подключения к водопроводу.

Этот процесс одинаков и при использовании других растворителей, главное – они должны удовлетворять заданным параметрам и техническим характеристикам самой установки: минимальная температура в экстракционном блоке + 60 °C, максимальная температура в экстракционном блоке + 260 °C, минимальный циркулируемый объем 300 мл, максимальный циркулируемый объем 1000 мл, минимальное время очистки 150 г/45 минут, – максимальное время очистки 150 г/60 мин. А так как в основном используются низкокипящие растворители, такие как ацетон, изопропиловый спирт, то данные параметры подходят для использования их в качестве очищающего растворителя в лабораторной установке.

По завершении процесса установку очищают дистиллированной водой, достают экстракционный патрон из аппарата Сокслета, и очищенный порошок полиэфирэфиркетона переводят в водную суспензию для дальнейшей сушки в распылительной сушке. В общей сложности, все полученные полимеры каждый раз очищались с использованием разработанной лабораторной установки, где добивались более высокой степени чистоты полиэфирэфиркетонов. Это подтверждают ИК-спектры и графики ТГА.

На *рис.* 5 представлены ИК-спектры чистого ПЭЭК и порошка ПЭЭК, содержащего остатки растворителя. Как видно из представленных ИК-спектров, даже наличие 2–3 % примеси дифенилсульфона ведет к появлению дополнительных полос с максимумами в области 1448, 730, 589 и 564 см⁻¹.



Рис. 5. ИК-спектры ПЭЭК: 1 – чистого; 2 – с примесью дифенилсульфона

Также методом ТГА можно определить присутствие примесей дифенилсульфона в образцах ПЭЭК, которые, как видно на кривых, приводят к снижению термостойкости (*puc. 6*).



Рис. 6. Кривые ТГА: ПЭЭК: 1 – чистого; 2 – с примесью дифенилсульфона

Помимо приведенных методов анализа также была проведена качественная проверка промывных вод на наличие ионов фтора. Из литературных данных известно [4], что фторид-ион в водных растворах бесцветен, гидролизуется, и большинство фторидов растворяется в воде. Одной из качественных реакций на ионы фтора является образование с ионами бария белого объемистого осадка:

$$2 F^- + Ba^{2+} \rightarrow BaF_2$$

Берется несколько миллилитров промывной воды с содержанием ионов фтора и прибавляется 1 мл 0,5 н раствора хлорида бария. При наличии ионов фтора в смеси выпадает осадок, который виден на приве-34 денных ниже фотографиях 1–3. Однако, в зависимости от кратности промывки полимера, содержание ионов фтора в смеси уменьшается, что свидетельствует об эффективности способа очистки его водой.



Таким образом, используя ИК-спектроскопию, термогравиметрический анализ, исследование электропроводности и проведение качественных реакций на наличие ионов как неразрывные методы для определения чистоты полимера, мы получили конечный продукт – полиэфирэфиркетон высокой чистоты. Поэтапно удаляя избыточный мономер и побочные продукты солей, мы показали, что присутствие примесей мономера/олигомера оказывает наибольшее влияние на характеристики полимера, что приводит к значительному снижению свойств конечного продукта. Поэтому разработка быстрых, простых и эффективных процедур очистки либо лабораторной установки, учитывающей все вышеуказанные этапы очистки, будет иметь решающее значение для получения улучшенных материалов, конкурентоспособных с обычными органическими аналогами.

Библиография

1. Bannock J.H., Treat N.D., Chabinyc M., Stingelin N., Heeney M., John C. DeMello. The influence of polymer purification on the efficiency of poly(3-hexylthiophene):fullerene organic solar cells // Scientific Reports. 2016. V. 6. Article number 23651.

2. Zhao G., He Y., Li, Y. 6.5 % efficiency of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and Indene-C60 bisadduct by device optimization // Adv. Mater. 2010. V. 22. P. 4355–4358.

3. Chen C.-C., Chang W-H., Yoshimura K., Ohya K., You J., Gao J., Hong Z., Yang Y. An efficient triple-junction polymer solar cell having a power conversion efficiency exceeding 11 % // Adv. Mater. 2014. V. 26. P. 5670–5677.

4. Николаев Н.С., Суворова С.Н., Гурович Е.И. Аналитическая химия фтора. М.: Наука, 1970. 196 с.

ЦВИТТЕР-ИОНЫ АКРИЛОВОЙ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ ГУАНИДИНА И АМИНОГУАНИДИНА

Мусаев Ю.И.*, Мусаева Э.Б., Хаширова С.С.

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

*musaev41@mail.ru

Разработан одностадийный способ получения цвиттер-ионов акриловой и метакриловой кислот, гуанидина и аминогуанидинов.

Ключевые слова: гуанидин, аминогуанидин, акриловая и метакриловая кислоты.

ZWITTER IONS OF ACRYLIC AND METHACRYLIC ACIDS, GUANIDINE AND AMINOGUANIDINE

Musaev Yu.I., Musaeva E.B., Khashirova S.S.

Kabardino-Balkarian State University

One-stage method of obtaining zwitter ions of acrylic and methacrylic acids, guanidine and aminoguanidine were developed.

Keywords: zwitter ions, guanidine, aminoguanidine, acrylic and methacrylic acids.

Известно, что биологически активные вещества (БАВ), содержащие фрагменты гуанидина или аминогуанидина, находят широкое применение как биоциды, т.к. не инактивируются белками, биоразлагаемы, способны к интеркаляции и последующей иммобилизации в неорганические и органические матрицы. Они находят широкое применение в качестве физиологически активных веществ: лекарств, антисептиков, пестицидов [1–3]. Производные гуанидина служат основой многих лекарственных веществ (сульгин, исмелин, фарингосепт) и антибиотиков (стрептомицин, бластицидин, мильдомицин). Природные алматины и хордатины являются веществами, с помощью которых растения защищаются от атаки микроорганизмов.

Акриловая и метакриловая кислоты и их производные характеризуются достаточной реакционной способностью в реакциях радикальной гомо- и сополимеризации. Соответствующие им полимеры являются удобными носителями биологически активных веществ. Это слабые карбоновые кислоты, и их карбоксильные группы с атомом азота азометиновой группировки в производных гуанидина образуют истинные четвертичные иминопроизводные соли [4].

Гуанидин является сильным основанием и в кислой среде легко N-ацилируется карбоновыми кислотами, в частности, акриловой и метакриловой кислотами с образованием амидов, где связь между ацильной группой и гуанидиновой составляющей является ковалентной и относительно устойчивой. Условием распада такой связи для проявления биоцидных свойств молекулой гуанидина является щелочной гидролиз.

В то же время известно, что в щелочной среде атом азота азометиновой группировки в производных гуанидина образует истинные четвертичные иминопроизводные соли с карбоксильной группой слабых карбоновых кислот [4]. При этом катион гуанидиния (аминогуанидиния) координационно взаимодействует с карбоксилат- анионами с образованием катионотропных цвиттер-ионов, которые даже при незначительном изменении рН высвобождают гуанидин (аминогуанидин).

Цвиттер-ионы АКГ CH_2 =CHCOO⁻($H^{\oplus}\Gamma$), АКАГ CH_2 =CHCOO⁻($H^{\oplus}A\Gamma$) на основе акриловой кислоты, гуанидина и аминогуанидина и МКГ

 $CH_2=C(CH_3)COO^-(H^{\oplus}\Gamma)$, МКАГ $CH_2=C(CH_3)COO^-(H^{\oplus}A\Gamma)$, а также на основе метакриловой кислоты, гуанидина и аминогуанидина были получены по разработанному на кафедре органической химии и высокомолекулярных соединений новому одностадийному способу получения цвиттер-ионных структур из карбонатов и бикарбонатов гуанидина и аминогуанидина (схема) [5]:

$$\begin{array}{c} \text{R, rme } \mathbb{R} = \mathbb{H}, \mathbb{C}\mathbb{H}_{3} \\ \text{NH}_{2}\text{-}\mathbb{C} = \mathbb{N}\mathbb{H}, \mathbb{H}_{2}\mathbb{C}_{3}\text{+}\mathbb{H}00\mathbb{C}\text{-}\mathbb{C}\text{=}\mathbb{C}\mathbb{H}_{2} \longrightarrow \mathbb{H}_{2}\mathbb{N}\text{-}\mathbb{C}\text{=}\mathbb{N} \\ \stackrel{H}{\to} \mathbb{H}_{2}\mathbb{N}\text{-}\mathbb{C}\text{=}\mathbb{N} \\ \stackrel{H}{\to} \mathbb{H}_{2}\mathbb{N}\text{-}\mathbb{C}\text{=}\mathbb{C}\mathbb{H}_{2}\text{+}\mathbb{C}0_{2}\text{+}\mathbb{H}_{2}\mathbb{O} \\ \stackrel{H}{\to} \mathbb{H}^{-1}\mathbb{O} \\ \stackrel{H}{\to} \mathbb{H}^{-1}\mathbb{O} \\ \stackrel{H}{\to} \mathbb{H}^{-1}\mathbb{O} \\ \stackrel{H}{\to} \mathbb{O} \\ \stackrel{H}{\to} \\$$

Схема. Одностадийный способ синтеза солей Г и АГ

Реакция протекала при комнатной температуре в среде азота при прикапывании к 10–20 %-ной этанольной суспензии карбоната или бикарбоната гуанидина или аминогуанидина, эквимольного количества свежеперегнанной акриловой или метакриловой кислоты (не содержащей стабилизатор). Суспензию перемешивали 3 часа при комнатной температуре. Образовавшиеся цвиттер-ионы выделяли из спиртового раствора высаждением в избыток диэтилового эфира. Полученную соль переосаждали из смеси воды и этанола.

Особо отметим, что по мере протекания реакции реакционная смесь гомогенизировалась, и образовывался прозрачный раствор. Максимально возможная концентрация карбоната и бикарбоната гуанидина (аминогуанидина) в этаноле составляет 20 % (масс). При концентрациях указанных смесь оставалась гетерогенной после завершения реакции, что затрудняло проведение препаративного синтеза, и только в том случае, когда происходила гомогенизация реакционной смеси, выход продукта реакции составил 85–90 %.

Реакция проводится в токе азота; образующаяся в ходе реакции угольная кислота разлагается до углекислого газа, который удаляется из зоны реакции с током азота. Таким образом реакция идет без побочных продуктов в зоне реакции. Подача азота была необходима не только для удаления углекислого газа, но в первую очередь для предотвращения нежелательного процесса полимеризации виниловых кислот. Продукт реакции высаждался в диэтиловый эфир, следы которого легко удаляются без нагрева под вакуумом.



Рисунок. Образец катионотропной цвиттер-ионной водорастворимой соли аминогуанидиния и метакриловой кислоты МКАГ

В результате получались соли гуанидиния и аминогуанидиния, из которых реакцией радикальной полимеризации в отсутствие стабилизатора можно сразу получить полимеры, а также различные нанокомпозиты, обладающие биоцидными свойствами с пролонгированным сроком действия, путем полимеризации мономера in situ. Чистоту полученных солей определяли с помощью элементного анализа (*табл. 1*).

Таблица 1

	1	Эл	ементный ана	T °C		
JNO	формула	C, %	Н, %	N, %	1 _{пл,} °С	η, %
1	АКГ C ₄ H ₉ N ₃ O ₂	36,71	6,95	32,14	175	82
		36,64*	$6,87^{*}$	32,06*		
2	МКГ	41,42	7,65	29,18	163	86
	$C_5H_{11}N_3O_2$	41,38*	$7,59^{*}$	$28,97^{*}$		
3	АКАГ	33,08	6,97	38,54	185	90
	$C_4H_{10}N_4O_2$	32,88*	6,85*	38,36*		
4	МКАГ $C_5H_{12}N_4O_2$	37,26	7,71	35,18	171	87
		$37,50^{*}$	$7,50^{*}$	$35,00^{*}$		

Данные элементного анализа, температура плавления T_{пл,}° С и выход (η) синтезированных цвиттер-ионов гуанидиния (АКГ, МКГ) и аминогуанидиния (АКАГ, МКАГ)

^{*}расчетные данные; η – выход, %

Следует отметить, что при нагревании цвиттер-ионных катионотропных солей аминогуанидиния и гуанидиния > 120 °C выделяется вода, при этом образуются амидные связи, поэтому приведенные в таблице температуры плавления соответствуют температурам плавления получающихся амидов.

Цвиттер-ионное строение соответствующих солей аминогуанидиния и гуанидиния было доказано ИК- и ЯМР-спектроскопией. Спектры ИК были сняты на фурье-спектрометре ФСМ 1201 с компьютерной системой управления производства АО «СПб Инструментс» Санкт-Петербург. Режим работы прибора: частотная область исследования 400–5000 см⁻¹, разрешение 4 см⁻¹, число сканов 10, отношение сигнал/шум >1300. Образцы для ИК-спектроскопии готовили в виде таблеток с КВг.

В ИК-спектрах ионизованный координационно-связанный карбоксил проявляется в спектре в виде типичной интенсивной полосы поглощения 1524 см⁻¹ для АКГ, АКАГ; 1560, 1528 см⁻¹ для МКГ и 1555 см⁻¹ для МКАГ – эти полосы поглощения характерны для делокализованного цвиттер-иона [119]. Остальные характеристические полосы поглощения, наблюдаемые в ИК-спектрах водорастворимых катионотропных цвиттер-ионных мономеров гуанидиния и аминогуанидиния, полученных нами, приведены в *табл. 2*, и они совпали с приведенными для этих соединений в литературе с данными.

Таблица 2

Фрагмент гуанидина или аминогуанидина Hb $C = 2^{-1}COOH$ $C = 2^{-1}CH_3$ МК				
γ (NH)	γ(CN)	$\gamma(NH_2)$	γ(CNH)	
валент	валент валент деформ			
3549, 3477, 3415	1638	1617	507, 544	
Винильный фрагмент				
γ(CH)	γ(CO)	γ(C=)	γ (CH ₂ =C)	
валент валент скелет. деформ				
2928, 2971	1555	1242, 1367,1420, 1459	918, 1002	

ИК-спектральные данные для АКГ, МКГ, АКАГ, МКАГ (в см⁻¹)

Таблица 3

Соединение	$^{1}\mathrm{H}$	² 'H	^{3a} H	^{3b} H	NH	*NH ₂	СООН
МК	—	1.83	5.56	5.96	_	—	12,31
МКАГ	-	1.76	5.04	5.59	7.79	4.54	_

Данные ЯМР¹Н-спектра метакриловой кислоты и МКАГ

Таким образом, одностадийным способом были получены цвиттер-ионы гуанидина, аминогуанидина, акриловой и метакриловой кислот. Ранее аналогичные цвиттер-ионы получали двухстадийным способом с использованием пожароопасных реагентов. По этому способу соль гуанидина (сульфат, карбонат, нитрат и др.) помещают в этилат натрия, через 12 часов отфильтровывают выпавшую натриевую соль и затем к раствору гуанидина при температуре 0–5 °C прикапывают эквимольное количество очищенной от ингибиторов радикальной полимеризации акриловой или метакриловой кислоты. Основным недостатком такого способа является трудоемкий и огнеопасный процесс приготовления этилата натрия и длительное по времени выпадение натриевой соли неорганической кислоты из абсолютного этанола (8–12 часов). Цвиттерионы высаждают из раствора диэтиловым эфиром:

1)
$$H_2N-C=NH+H_2CO_3 + 2C_2H_5ONa \longrightarrow H_2N-C=NH+Na_2CO_3+C_2H_5OH;$$

 NH_2
2) $H_2N-C=NH+HOOC-C=CH_2 \longrightarrow H_2N-C=N \stackrel{H--O}{\bigcirc \ominus} C-C=CH_2,$
 NH_2
 R
 $R = H, CH_3.$

Библиография

1. Химическая энциклопедия Т. 1 / под ред. И.Л. Кнунянца – М.: Советская энциклопедия, 1988. 1209 с.

2. Отчет филиала № 5 института биофизики Минздрава СССР. Ангарск: 1991.

3. Paranin E.F. 26 Microsymposium on macromolecules // Polymers in medicine and Biology. Prague. 1984. P. 87.

4. Опанасенко О.Н., Яковец Н.В., Крутко Н.П. Поверхностные свойства анионно-ориентированных цвиттер-ионных ПАВ на основе аминов и карбоновых кислот // Вестник Национальной Академии наук Беларуси. Сер.: Химические науки. 2017. № 3. С. 29.

5. Патент РФ 2466125. Способ получения цвиттер-ионных акрилат- и метакрилатаминогуанидинов / Киржинова И.Х., Лигидов М.Х., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Хаширова С.Ю. от 10.11.2012 г.

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ ПИРРОЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ

¹Мусаев Ю.И.*, ¹Мусаева Э.Б., ¹Ошхунов М.М., ²Санакоева М.О.

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова ²Юго-Осетинский государственный университет им. А.А. Тибилова

*мusaev41@mail.ru

Изучены электрофизические свойства пленок полифениленэфирпиррола.

Ключевые слова: пиррольные фрагменты, электропроводящие полимеры, импедансная спектроскопия.

ELECTROCONDUCTIVE PROPERTIES OF POLYMERS CONTAINING PYRROLE FRAGMENTS IN THE MAIN CHAIN

¹Musaev Yu.I., ¹Musaeva E.B., ¹Oshhunov M.M., ²Sanakoeva M.O.

¹Kabardino-Balkarian State University ²South-Ossetian State University

Electrophysical properties films of polyphenilenetherpyrrol were studied.

Keywords: pyrrole fragments, electroconducting polymers, impedance spectroscopy.

По своей природе абсолютное большинство полимерных материалов являются диэлектриками, т.к. обладают высокими электрическими сопротивлениями. Однако в меньшей или большей степени у всех полимеров наблюдается и электрическая проводимость, которая характеризуется электронным, ионным и биполярным механизмами [1].

Электропроводящие полимеры – органические полимеры, которые могут представлять собой как полупроводники, так и проводники (подобные металлам). Чаще всего их полимерная цепь имеет сопряженную систему ненасыщенных связей (*puc. 1*) [2].

Основным преимуществом электропроводящих полимеров является то, что наряду с высокой электропроводностью они могут сочетать такие механические свойства, как гибкость, прочность, ковкость, эластичность и т.д. С помощью различных методов синтеза возможно регулирование их свойств в необходимых направлениях.

Электропроводность полимерных материалов для прикладных целей интерпретируют величиной, по физическому смыслу обратной проводимости, а именно, удельным объемным электрическим сопротивлением (r_v) и удельным поверхностным электрическим сопротивлением (r_s). Для полимерных материалов значение r_v изменяется в очень широких пределах (от 10^{-3} до 10^{18} Ом×м). На значения r_s значительное влияние оказывают условия проведения испытаний. При относительной влажности воздуха 60 % и температуре 20 °C значения r_s для полимеров колеблются в пределах от 10^{-1} до 10^{16} Ом. В сухой атмосфере и в отсутствие загрязнений величина r_s может значительно превышать r_v . Проведение измерений удельных объемного и поверхностного сопротивлений осуществляется методом измерения токов, проходящих через образец (r_v) или по поверхности образца (r_s) при приложении к нему постоянного по напряжению электрического поля.



Рис. 1. Электропроводящие полимеры

Авторами взаимодействием дикетоксима 4,4¹-диацетилифенилоксида с *n*-диэтинилбензолом был синтезирован полифениленэфирпиррол ПФЭП [3, 4], содержащий пиррольные циклы в основной цепи и имеющий полисопряженную систему связей:



Образующийся полимер после высаждения из раствора в диметилсульфоксиде хорошо растворялся в органических растворителях и образовывал методом полива из раствора в хлороформе прочные прозрачные эластичные пленки желтого цвета.

Для определения электрических свойств полифениленэфирпиррола были получены пленки, которые представляли собой диски диаметром 25±1 мм и толщиной 15–50 мкм. Полученные образцы пленки полифениленэфирпиррола были исследованы методом импедансной спектроскопии. Этот метод используется для исследования и определения электрофизических характеристик различных структур, в частности тонкопленочных полимерных материалов. С его помощью удается выявлять влияние микроструктуры образца на его полную проводимость [5].

На графиках образца полученной пленки пирролсодержащего полимера (*puc. 2*) можно наблюдать существование двух участков зависимости ZRe и ZIm от частоты: первый участок с относительно небольшими изменениями величин сопротивлений от частоты в диапазоне 50 000 Гц до ≈300 Гц и второй участок с частотой <300 Гц, где существуют очень «критичные» изменения сопротивления. Удельная электрическая проводимость рассчитывалась для участка 1. Для пленки полифениленэфирпиррола эта величина составила 2,12·10⁻² Ом·м⁻¹, что укладывается в литературные данные [6].



Рис. 2. Зависимость электрического сопротивления образца пленки ПФЭП от частоты (участок 1 от 50 000 Гц до \approx 300 Гц, участок 2 <300 Гц)

Необходимо отметить, что такие интенсивные изменения на участке 2, по всей видимости, связаны с релаксационными процессами. Подобные сопряженные системы имеют несколько времен релаксации. Так, для пленочных образцов полифениленэфирпиррола падение ZRe наблюдается при частоте ≈23 Гц, после чего наблюдается резкое изменение проводимости вплоть до труднообъяснимых отрицательных значений. Изменение ZIm происходит в районе частоты 232 Гц.

Также известно, что проводимость в пленках недопированных образцов полипиррола обеспечивается поляронами (катион радикал) и биполяронами (дикатион), который охватывает 3–4 звена полимерной цепи [7].

Из полученных изображений растровой электронной микроскопии пленочных образцов полимера (*puc. 3*)видно, что пленки имеют гладкую и однородную поверхность, практически бездефектны, поскольку не обнаружено какихлибо повреждений или трещин.



Рис. 3. РЭМ пленки ПФЭП (× 20, 50 нм)

Данные энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии пленок (*puc. 4*) хорошо согласуются с данными, полученными в работе [8], что доказывает строение полученных авторами образцов пленок ПФЭП.



Рис. 4. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия пленки ПФЭП

Главным недостатком импедансного метода при измерениях ионной проводимости материалов является невозможность разделения вклада ионов разного типа в результирующее значение проводимости, что обусловливает неоднозначность полученных этим методом результатов при определении протонной составляющей проводимости.

Предварительные исследования, заключающиеся в разработке электрохимического способа допирования ПФЭП, показали, что проводимость допированных пленок полифенилендипирролов может достигать ~ $10^2 \, \text{Om}^{-1} \text{cm}^{-1}$, а проводимость недопированных пленок при комнатной температуре составляла ~ 10^{-6} - $10^{-7} \, \text{Om}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Таким образом, был разработан один из способов химического допирования пирролсодержащих полимеров. В настоящее время исследования с подбором оптимальных условий допирования образцов ПФЭП и определения их электропроводности продолжаются.

В сущности, механизм переноса заряда в сопряженных полимерах до сих пор до конца неясен, несмотря на более чем тридцатилетнюю историю его изучения. При этом существует проводимость *n*- или *p*-типа, которая может достигать уровня металлической проводимости. Что особенно важно, допирование в полимерах существенным образом отличается от допирования в неорганических соединениях прежде всего тем, что привнесение электрона на цепь или его удаление с цепи сопровождается перераспределением электронной плотности и искажением геометрии, захватывающим несколько элементарных ячеек полимерной структуры.

В результате вокруг избыточного заряда образуется полярон-делокализованный анион/катионрадикал, стабилизированный противоионом допанта. Появление проводимости обусловливают электронные состояния биполяронов и поляронов, расположенных в запрещенной зоне полимера [1]. К тому же, большинство исследователей в этой области склоняются к такому мнению, что проводимость в полимерных структурах имеет скачкообразный характер.

Библиография

1. Блайт Э.Р. Электрические свойства полимеров. М.: Физматлит, 2008. 376 с.

2. Тарасевич М.Р. и др. Электрохимия полимеров. М.: Наука, 1990. 238 с.

3. Патент № 2265622 (РФ). Полимеры, содержащие в основной цепи пиррольные циклы и способ их получения / Ю.И. Мусаев, А.К. Микитаев, Э.Б. Мусаева, О.С. Хамукова.

4. Мусаев Ю.И. Особенности синтеза и механизмы реакций получения полиарилатов, простых ароматических полиэфиров и полипирролов в неводных средах: дисс. ... д-ра хим. наук: 02.00.06. Нальчик, 2004. 301 с.

5. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л. Импедансная спектроскопия в исследовании процессов переноса заряда // Вестник ДВО РАН. 2006. № 5. С. 6–16.

6. Верницкая Т.В., Ефимов О.Н. Полипиррол как представитель класса проводящих полимеров (синтез, свойства, приложения) // Успехи химии. 1997. Т. 66, № 5. С. 489–505.

7. Андреева О.А., Буркова Л.А. Исследование механизма химического дедопирования проводящего полипиррола методом ЭПР-спектроскопии // Физика твердого тела. 2011. Т. 53, № 9. С. 1826–1831.

8. Яцишин М.Н., Гниздюх Ю.А. Структура и морфология пленок полипиррола, химически осажденных на полиэтилентерефталатную подложку // Химия, физика и технология поверхности. 2016. Т. 7, № 1. С. 193–199.

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАРБОНАТА И ЦИКЛИЧЕСКОГО ОЛИГОМЕРА БУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

¹Ржевская Е.В.*, ¹Афаунов Ш.А., ¹Молоканов Г.О., ²Давыдова В.В., ¹Тхакахов Р.Б.

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова ²Российский государственный университет туризма и сервиса

*elena.r-1382@mail.ru

В работе представлены результаты исследования влияния циклического олигомера бутилентерефталата на поликарбонат. Представлены ИК-спектры, ДСК, дифрактограмма цБТ. Получены композиты с цБТ путем экструдирования. Изучены ИК-спектры и механические свойства композитов, содержащих цБТ на основе поликарбоната. Выявлены основные закономерности влияния олигомера на полимер.

Ключевые слова: поликарбонат, циклический олигомер бутилентерефталата, композит, ИК-спектр, механические свойства.

COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYCARBONATE AND BUTYLENE TEREPHTHALATE CYCLIC OLIGOMER

¹Rzhevskaya E.V., ¹Afaunov Sh.A., ¹Molokanov G.O., ²Davydova V.V., ¹Tkhakakhov R.B.

¹Kabardino-Balkarian State University ²Russian State University of Tourism and Service

The paper presents the results of a study of the cyclic oligomer of butylene terephthalate and its effect on polycarbonate. Presented are IR spectra, DSC, diffractogram of CBT. Composites with CBT were obtained by extrusion. The IR spectra and mechanical properties of composites containing CBT based on polycarbonate have been studied. The main regularities of the influence of the oligomer on the polymer are revealed.

Keywords: polycarbonate, cyclic butylene terephthalate oligomer, composite, IR spectrum, mechanical properties.

Введение

Олигомерные циклические бутилентерефталаты (цБТ) представляют собой цикл из нескольких звеньев бутелентерефталата *(рис. 1)*. Цикл состоит из бутиленовых групп и терефталевой группы, соединенных сложноэфирными связями [1, 2].



Рис. 1. Структура цБТ

Материалы на основе цБТ в расплавленном состоянии обладают очень низкой вязкостью, что позволяет применять их при изготовлении изделий сложной конструкции, тонкостенных изделий [3–6]. Поликарбонат (ПК) относится к числу наиболее применяемых конструкционных термопластов с уникальным сочетанием потребительских свойств: прозрачность, высокая стойкость к кислотам и щелочам, к механическим воздействиям, теплостойкость, температурная стабильность, хорошие электроизоляционные свойства, биологическая инертность. В мировой структуре производства конструкционных термопластов доля поликарбоната составляет 11 % [7, 8].

Целью настоящей работы было изучение влияния цБТ на различные свойства ПК торговой марки «Carbomix» ТУ 2226-002-13619882-2006.

Экспериментальная часть

Композиты с ПК и цБТ получали смешиванием в расплаве на двухшнековом экструдере. В поликарбонат добавляли 0,5 и 1 масс.% цБТ в виде порошка и гранул. Композиционные материалы для исследования отливались на плунжерно-поршневой литьевой машине марки Ray-Ran Test Equipment, Ltd. RR/TSMP/105 (Великобритания).

Методы исследования. Инфракрасные спектры материалов получали с помощью прибора фирмы Perkin Elmer FT-IR Spectrometer-Spectrum TWO.

Рентгеновские измерения проводили на настольном порошковом дифрактометре D2 PHASER Bruker AXS Германия 2011. с (V-30 kv, A-10 mA) с рентгеновским излучением Си Кα (0,1542 нм). Анализ проводили по значениям положения и ширины большиуглового рефлекса в интервале углов 20 от 10 до 80 с шагом 0,03°.

Теплофизические свойства исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе «Perkin Elmer Differential Scanning Calorimeter» DSC 4000 (США).

Комплекс физико-механических испытаний проводили по следующим методикам: ударную вязкость по Изоду (ГОСТ 19109-84); термическую усадку по ГОСТ 18616-80; значение модуля упругости при изгибе по ГОСТ 4648-71, при растяжении по ГОСТ 11262-80; предельную прочность, предел текучести при растяжении и относительное удлинение при разрыве по ГОСТ 14236-81; измерение твердости по Шору (шкала D) проводилось согласно ГОСТ 24621-91 на твердомере Hildebrand (Германия).

Результаты и обсуждения

Структурный анализ по инфракрасным спектрам сводится в настоящее время к отысканию характеристических полос поглощения и их отнесению к соответствующим структурным элементам с учетом численных значений частот максимумов поглощения, контура (формы) и интенсивности полос. На *рис. 2* изображен инфракрасный спектр поглощения цБТ. Спектры были записаны в диапазоне от 450 до 4000 см⁻¹.



Рис. 2. ИК-спектр поглощения цБТ

На *рис. 3* изображен инфракрасный спектр пропускания цБТ в диапазоне от 450 до 1800 см⁻¹, который содержит 4 основных пика (1712, 1267, 1110 и 725 см⁻¹). Первый пик располагается в коротко-волновой (высокочастотной) части и имеет первостепенное значение для структурного анализа, а остальные три находятся в длинноволновой части инфракрасного спектра. Как правило, длинноволновая часть гораздо более сложна и содержит наряду с характеристическими полосами большое число интенсивных полос поглощения, положение и контур которых сугубо индивидуальны для каждой сложной молекулы.

Дифрактометр позволяет показать результат качественного и количественного состава, определение фазового состава и параметры кристаллических решеток. На *рис. 4* показана дифрактограмма рентгенноструктурного анализа цБТ. Первичную информацию о состоянии вещества можно получить из внешнего вида рентгеновских спектров. Хорошо окристаллизованный и однородный по параметрам решетки материал дает узкие и высокие дифракционные пики, плохо окристаллизованный, неоднородный материал – широкие и низкие.



Рис. 3. ИК-спектр пропускания цБТ

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) входит в группу методов термического анализа, с помощью которого определяются энергетические изменения в исследуемом веществе. Метод ДСК основан на нагревании и охлаждении образца с заданной скоростью и фиксировании изменения температуры образца при фиксированном тепловом потоке. На *рис. 5* и *6* показаны пики, полученные на ДСК. На *рис. 5* изображен эндотермический пик, характерный для плавления (98 °C), а на *рис. 6* – экзотермический пик, характерный для кристаллизации (145 °C).



На *рис.* 7–9 представлены ИК-спектры пропускания ПК и композитов на его основе. Из *рис.* 7 видно, что при добавлении в ПК цБТ в виде гранул пик на 800 см⁻¹ смещается вправо, и его интенсивность меняется. На *рис.* 8 и 9 показано увеличение интенсивности пика на 2960 см⁻¹ в два раза, и чем больше добавляется цБТ, тем интенсивнее пик, и практически он не зависит от форм-фактора. Более подробно ИК-спектры ПК, цБТ и композитов представлены в *табл.* 1.



Рис. 7. ИК-спектры пропускания (а – ПК экстр.; б – ПК+0,5 % цБТг; в – ПК+1 % цБТг)



Рис. 8. ИК-спектры пропускания (а – ПК экстр.; б – ПК+0,5 % цБТг; в – ПК+1 % цБТг)



Рис. 9. ИК-спектры пропускания (а – ПК экстр.; б – ПК+0,5 % цБТп; в – ПК+1 % цБТп.)

811,75

_

554,83

2966

1769,73

1594,16

1503,76

1409.44

1364,6

1219,29

1186,89

1158,36

1102,22

1079,68

1013,72

886,92

827,9

767,39

706,16

553,88

871,54

724,59

509,03

ИК-спектры композитов ПК+0,5 % цБТг ПК+1 % цБТг ПК+0,5 % цБТп ПК+1 % цБТп ПК экстр. цБТ 2963,7 2965,87 2964,09 1769,18 1711,85 1769,19 1769,46 1769,46 _ _ _ _ 1502,61 1503,26 1503,71 1502,19 1407.92 _ _ _ _ — 1267,08 1219,25 1219,21 1219,16 _ 1118,31 1186,69 1186,6 1187,04 1186,87 1100,02 1157,99 1157,86 1158,36 1158,42 _ _ _ _ _ 1079,47 1079,35 1079,47 1079,53 1017,33 1013.81 1013,62 1013,69 1013.59 948,31 886,14 _ _ _

Таблица 1

813,43

_

554,81

На рис. 10 приведены результаты исследования ударной вязкости полученных композиций. Как видно из рисунка, наибольшее значение ударной вязкости имеет композиция ПК+1 % ЦБТп на 30,37 % (по сравнению с экструдированным ПК).

811,54

553,91

827,87

764,32

_

553,39



Рис. 10. Ударная вязкость по Изоду с энергией маятника 5,5 Дж

В табл. 2 и 3 приведены данные, полученные на универсально испытательной машине GT-TCS-2000 на образцах, изготовленных согласно ГОСТ [5], при температуре 296 ± 2 К и скорости подвижного захвата 1.7×10^{-4} м/с. Из *табл.* 2 видно, что наибольшие значения модуля упругости при изгибе имеет композиция ПК+1 % цБТп, а значения модуля упругости композиции ПК+1 % цБТг при растяжении составляют 1 мм/мин и 10 мм/мин.

50

Таблица 2

Состав	Терм.	Модуль упругости	Модуль упругости при растяжении, МПа		
	усадка, 70	npu usi uoc, wiria	1 мм/мин	10 мм/мин	
ПК экстр	0,7	2343	1483	1753	
ПК+0,5 % цБТп	0,9	2521	1626	1676	
ПК+0,5 % цБТг	1	2337	1639	1685	
ПК+1 % цБТп	1	2575	1573	1610	
ПК+1 % цБТг	0,9	2507	1682	1817	

Физико-механические характеристики композитов

Примечание. Индекс «п» означает, что цБТ был измельчен до порошкообразного состояния, а индекс «г» – гранулят.

Из *табл. 3* видно, что наибольшее значение прочности при разрыве имеет материал ПК+0,5 % цБТ на 10,1 единиц больше экстр. ПК.

Таблица З

Состав	$\sigma_{{}_{p_{M}}}$, МПа	ϵ при $\sigma_{_{p_M}}$, %	σ_{pt} , МПа	ϵ при σ_{p_T} , %	ε _{pp} , %
ПК экстр.	53	8	—	—	8,6
ПК+0,5 % цБТп	63,1	10,8	59,2	9,2	12
ПК+0,5 % цБТг	62,4	11,1	59	9,7	14,8
ПК+1 % цБТп	60	9,2	55,6	7,8	12,2
ПК+1 % цБТг	62,8	10,3	55,7	8	10,8

Физико-механические свойства композитов

Примечание. Индекс «п» означает, что цБТ был измельчен до порошкообразного состояния, а индекс «г» – гранулят; σ_{pm} – прочность при растяжении; ϵ – относительное удлинение; σ_{pr} – прочность при пределе текучести; ϵ_{pp} – относительное удлинение при разрыве.

Была исследована твердость по Шору по шкале D образцов композитов ПК с различным содержанием цБТ. Из *табл. 4* видно, что с увеличением содержания цБТ, возрастает твердость композита, причем у неизмельченного олигомера значение твердости выше.

Таблица 4

Состар	Твердость по Шору (шкала D)			
	Макс. (1 с.)	Релакс. (15 с.)		
ПК экстр.	75,5	74,2		
ПК+0,5 % цБТп	75,6	73,9		
ПК+1 % цБТп	76,1	74,5		
ПК+0,5 % цБТг	75,9	73,9		
ПК+1 % цБТг	76,2	74,6		

Дюрометрия композитов на основе ПК и цБТ

Примечание. Индекс «п» означает, что цБТ был измельчен до порошкообразного состояния, а индекс «г» – гранулят.

Как показали проведенные исследования, введение в ПК циклического бутилентерефталата позволяет улучшить его перерабатываемость, повысить ударную вязкость, твердость, предел текучести, прочность при растяжении и удлинение при максимальной нагрузке.

По нашему мнению, увеличение показателя прочности при растяжении связано с внедрением цБТ в межслоевое пространство ПК, вследствие чего увеличивается сила взаимного трения макромолекул ПК. Этим же механизмом можно объяснить увеличение удлинения разрыва при введении цБТ. Оптимальной концентрацией наполнителя мы считаем 0,5 %, однако затрудняемся давать суждения о форм-факторе наполнителя (гранулят или порошок).

Выводы

Введение в поликарбонат цБТ позволяет улучшить его перерабатываемость, повысить ударную вязкость, твердость, предел текучести, прочность при растяжении и относительное удлинение. Оптимальная концентрация циклического бутилентерефталата в матрице поликарбоната 0,5 %. Циклический олигомер бутилентерефталат внедряется в межслоевое пространство поликарбоната и увеличивает силу фрикционного взаимодействия молекул.

Библиография

1. Patent U.S. 5,668,186. Cyclic oligomer chemistry / Brunelle D.J., Kailasam G., Serth-Guzzo. J., Wilson. P. 1997.

2. Tripathy A.R., Elmoumni A., Winter H.H., MacKnight W.J. Effects of catalyst and polymerization temperature on the in-situ polimerization of cyclic poly(butylene terephtalate) oligomers for composite applications // Macromolecules. 2005. V. 38, N 3. P. 709–715.

3. Сазонов В.В., Газаев М.М., Микитаев А.К. Перспективы применения циклических полибутилентерефталатов // Новые композиционные материалы: материалы 6 Всероссийской научно-практической конференции. Нальчик, 2010. С. 378.

4. Сазонов В.В., Микитаев М.А., Микитаев А.К. Циклические олигомерные бутилентерефталаты: свойства и применение // Пластические массы, 2011. № 3. С. 12–19.

5. Ржевская Е.В., Молоканов Г.О., Хаширова С.Ю. Исследование скорости горения и твердости композиций на основе полиэтилена низкой плотности, таунита и ЦБТ // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки: материалы III Международной научно-практической конференции. Владикавказ: 2012. С. 22–24.

6. Ржевская Е.В., Мусов И.В., Хаширова С.Ю. Разработка и исследование физических свойств нанокомпозитных материалов на основе полиэтилена низкой плотности, многослойных углеродных нанотрубок и циклического бутилентерефталата // Перспектива-2012: материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Нальчик: 2012. Т. Ш. С. 373–377.

7. Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Кяров А.А. Изучение совместимости композиционных материалов на основе поликарбоната // Новые композиционные материалы: материалы VI Всероссийской научно-практической конференции. Нальчик, 2010. С. 34.

8. Ржевская Е.В., Молоканов Г.О., Хаширова С.Ю. Исследование физико-механических свойств композитных материалов на основе поликарбоната и олигомерного циклического бутелентерефталата // Перспектива-2013: материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Нальчик, 2013. Т. П. С. 228–232. УДК 541

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ ПО ВОДОРОДУ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНОВ

¹Шабаев А.С.*, ¹Хаширова С.Ю., ^{1,2}Микитаев М.А., ³Дубовицкая Л.Л.

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова ²Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии Госкорпорации «Росатом» ³Российский государственный университет туризма и сервиса

*albetrshabaev53@mail.ru

Исследованы барьерные свойства суперкострукционных материалов на основе полиэфирэфиркетонов. Подобраны наполнители, способные значительно улучшать барьерные свойства. Установлена связь между скоростью газопроницаемости и процентным содержанием наполнителя. Определена зависимость скорости газопроницаемости от показателя текучести расплава.

Ключевые слова: полиэфирэфиркетон, показатель текучести расплава, скорость газопроницаемости, барьерные свойства, композитные материалы.

POLYMER MATERIALS INVESTIGATION OF HYDROGEN GAS PERMEABILITY OF COMPOSITE BASED ON POLYETHER ETHER KETONES

¹Shabaev A.S., ¹Khashirova S.Yu., ^{1,2}Mikitaev M.A., ³Dubovitskaya L.L.

¹Kabardino-Balkarian State University ²Leading Research Institute of Chemical Technology of «Rosatom» State Corporation ³Russian State University of Tourism and Service

The barrier properties of superstructural materials based on polyetheretherketones have been studied. Selected fillers can significantly improve the barrier properties. A relationship has been established between the gas permeability rate and the percentage of filler. The dependence of the gas permeability rate on the melt flow index has been determined.

Keywords: polyetheretherketone, melt flow index, gas permeability rate, barrier properties, composite materials.

Введение

Современная энергетика, основанная в основном на использовании углеводородных источниках сырья, оценивается как предкризисная. Дело не только в истощении этих ресурсов, но и в возрастании опасности загрязнения окружающей среды, приводящего к глобальным изменениям климата. Безусловно, атомная энергетика с учетом запасов урана будет играть все большую роль в мировой экономике, а в не столь отдаленном будущем решающее место в экономике займет термоядерная энергетика. Остается неясным, каким образом энергия будет использоваться в транспорте, который на сегодняшний день потребляет более половины всех используемых углеводородов.

Поиск альтернативных возобновляемых и экологически чистых источников, способных обеспечить энергией все виды современного транспорта показал, что наиболее перспективным является водород [1–3].

Толчком к развитию водородной энергетики послужило создание современных топливных элементов с высоким КПД, ракетных и автомобильных водородных двигателей, а также заправочных станций и хранилищ.

Дальнейшее развитие водородной энергетики связано с успешным решением одной из важнейших задач – безопасным хранением и транспортировкой. Будучи энергоемким, экологически чистым и технологически гибким энергоносителем, водород в то же время представляет значительные неудобства, связанные с тем, что при комнатной температуре и атмосферном давлении – это газ с чрезвычайно низкой плотностью (~ 0,09 кг/м³).

Для увеличения плотности водорода используют два основных метода – баллоны со сжатым под давлением несколько сот атмосфер газом (плотность возрастает до 7–8 кг/м³) и водород в жидком состоянии в криогенных системах. Хранение в сжатом виде под давлением наиболее привлекательно по своей доступности и дешевизне для первых поколений автомобилей, потребляющих водородное топливо.

Однако при таких условиях хранения водород ведет к хрупкости металла. Хрупкий металл может создавать утечку водорода на трубопроводе или в аккумуляторе, что может вести к взламыванию или растрескиванию стенок, и как следствие – к катастрофе. Создание соответствующего сплава, стойкого к воздействию водорода, значительно увеличит вес изделий и добавит водородному проекту дороговизны.

В связи с этим целью настоящей работы является создание и исследование барьерных свойств суперконструкционных композиционных полимерных материалов, способных заменить металлические емкости и трубопроводы для хранения и транспортировки водорода.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был использован ПЭЭК, синтезированный в «Центре полимерных материалов и аддитивных технологий» КБГУ следующего строения:



Композиты получали смешиванием в расплаве на экструдере с пятью зонами нагрева со скоростью вращения шнека 60 об./мин и прямой подачей ингредиентов через бункер.

Для исследования газопроницаемости по водороду из композиционного материала были отлиты образцы на литьевой машине марки SZS-20 HaitaiMachinery при температуре расплава 390–400 °C и температуре пресс-формы 180 °C.

Исследование газопроницаемости композиционных материалов проводилось на хроматографе «Цвет-800» с использованием адаптированной к хроматографу специальной диффузионной ячейки по методике, описанной в работе [4].

Режимы хроматографирования в этом случае были следующие:

- объемный расход газа-носителя аргона 30 мл/мин;

- температура детектора по теплопроводности 150 °C;
- температура термостата колонок 150 °C;
- температура испарителя 100 °С;

- ток детектора по теплопроводности 150 мА;

– для анализа водорода использовалась насадочная колонка длиной 2 метра, заполненная активированным углем марки АГ-3.

Типичная хроматограмма представлена на рис. 1.



Рис. 1. Типичная хроматограмма

Результаты и обсуждение

Выбор полиэфиркетонов в качестве матрицы для создания композиционных материалов, способных заменить металлические емкости и трубопроводы применительно к водородной энергетики, связан с тем, что они обладают высокой термической и термоокислительной устойчивостью [5, 6], эффективно стабилизируются фосфорорганическими стабилизаторами [7, 8], позволяющими получать изделия без потерь термических свойств. Кроме этого, эти материалы сочетают в себе уникальную комбинацию физикомеханических свойств и химстойкости [9].

Скорость газопроницаемости W определяется по формуле:

$$W = \frac{V}{StP}$$
, [см³/см²·сутки·атм]

где V – объем газа, прошедшего через мембрану, определяемого с помощью газового хроматографа (см³); S – площадь мембраны (см²); t – время проникновения газа (сутки); P – перепад давления в камерах (1 атм).

Для выяснения оптимальных временных режимов проникновения водорода через пленку ПЭЭК был изучен среднестатистический образец со средними показателями вязкости и ПТР (показатель текучести расплава).

Оказалось, что при времени диффузии водорода через мембрану 2 часа погрешность измерения объема проникшего газа составляет 0,1 %. Кроме этого, была установлена линейная зависимость скорости проникновения газа в зависимости от времени, что позволило авторам производить перерасчет скорости газопроницаемости к любому времени.

Результаты исследования скорости газопроницаемости за сутки следующие:

1. $H_2 = 1,8$ мкл $W = 1,91 \times 10^{-3}$; 2. $H_2 = 1,2$ мкл $W = 1,82 \times 10^{-3}$; 3. $H_2 = 1,4$ мкл $W = 1,75 \times 10^{-3}$; 4. $H_2 = 1,3$ мкл $W = 1,72 \times 10^{-3}$; $W_{cp} = 1,8$.

При расчете средних величин скорости газопроницаемости явно выпавшие значения отбрасывались (дефекты литья).

Для улучшения барьерных свойств ПЭЭК авторами были созданы композиционные материалы с наполнителями, в качестве которых использовались углеволокна, стекловолокна, галлаузит и герпегежская белая глина (1 % от массы полимера).

Оказалось, что скорость газопроницаемости по водороду значительно уменьшается для композиционного материала с герпегежской белой глиной.

1. ПЭЭК исх.	$W = 1,8 [cm^3/cm^2 \cdot cytku \cdot atm]$
2. ПЭЭК+1 % ув.	$W = 1,7 [cm^3/cm^2 \cdot cytku \cdot atm]$
3. ПЭЭК+1 % св.	$W = 1,4 [cm^{3}/cm^{2} \cdot cytku \cdot atm]$
4. ПЭЭК+1 % галл.	$W = 1,2 [cm^3/cm^2 \cdot cytku \cdot atm]$
5. ЛЭЭК+1 % герп.	W = 0,45 [cm3/cm2 · сутки · атм

В дальнейшем были получены композиционные материалы с различным процентным содержанием белой герпегежской глины как наиболее перспективным наполнителем. Результаты представлены на *рис.* 2.



Рис. 2. Зависимость скорости газопроницаемости от процентного содержания наполнителя

Для сравнения была изучена такая же зависимость для зарубежного аналога полиэфирэфиркетона марки Victrex.

Ход кривых зависимости скорости газопроницаемости для обоих образцов сопоставим. Они имеют явно выраженный минимум при концентрации наполнителя 0,5 %. Несмотря на то, что скорость газопроницаемости для исходного зарубежного образца несколько меньше нашего, минимальные их значения существенно разнятся. Из графиков следует, что по сравнению с Victrex, наблюдается улучшение барьерных свойств более чем в три раза, а по сравнению с исходным – практически на порядок.

Дальнейшее увеличение концентрации наполнителя в обоих случаях ухудшает барьерные свойства.

Было замечено, что при получении образцов для исследования барьерных свойств из ПЭЭК различных партий, отличающихся показателем текучести расплава (вязкостью расплава), скорость газопроницаемости заметно меняется. В связи с этим следующим этапом исследования барьерных свойств ПЭЭК была попытка установить зависимость скорости газопроницаемости от показателя текучести расплава (ПТР). Результаты представлены на *рис. 3.*



Рис. 3. Зависимость скорости газопроницаемости от показателя текучести расплава

Оказалось, чем ниже ПТР, тем лучше барьерные свойства полимеров. При значениях ПТР больше 40 г/10мин скорость газопроницаемости увеличивается в разы.

Выводы

1. Разработана методика исследования скорости газопроницаемости полимерных материалов с помощью газовой хроматографии.

2. Определены оптимальные временные режимы анализа барьерных свойств, обеспечивающих погрешность измерений не более 0,1 %.

3. Установлена связь между процентным содержанием наполнителя и скоростью газопроницаемости.

4. Выявлено влияние показателя текучести расплава на скорость газопроницаемости.

Библиография

1. Некрасов В.Н. Учебник общей химии. М.: Химия, 1972. 472 с.

2. Андриевский Р.А. О механизме электролитического выделения водорода на ИМС ТіFе в кислых растворах // Электрохимия. 1982. Т. 18, № 9. С. 1059–1063.

3. Гамбург Д.Ю., Семенов В.П., Дубовкин Н.Ф., Смирнова Л.Н. Водород. Свойства, получение, хранение, применение: справочник. М.: Химия, 1989. 672 с.

4. Шабаев А.С., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К., Мусов И.В., Слонов А.Л. Исследование барьерных свойств и остаточного ацетальдегида в ПЭТ композициях // Пластические массы. 2016. № 11–12. С. 7–9.

5. Шабаев А.С., Жанситов А.А., Башоров М.Т., Локьяева З.А., Чеченов И.З., Ржевская Е.В., Хаширов А.А. Сравнительные исследования термической деструкции полиэфиркетонов различного строения методом пиролитической газовой хроматографии // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2017. Т. VII, № 2. С. 64–69.

6. Shabaev A.S., Zhansitov A.A., Kurdanova Z.I., Kuchmenova L.Kh., Khashirova S.Yu. Investigation of thermal and thermo-oxidative degradation of poli (etheretherketone) be gas chromatographe // Chin. J. Chromatogr. 2018. V. 36, N 4. P. 395–399.

7. Шабаев А.С., Жанситов А.А., Хакяшева Э.В., Хаширова С.Ю. Исследование закономерностей термоокислительных превращений нестабилизированного и стабилизированного полиэфиркетона // Новые полимерные композиционные материалы: материалы XIII Международной научно-практической конференции, посвященной памяти заслуженного деятеля науки РФ и КБР, проф. Микитаева А.К. Нальчик: Принт-Центр, 2017. С. 293–298.

8. Шабаев А.С., Жанситов А.А., Курданова Ж.И., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. Новый метод исследования термической деструкции полисульфонов // Высокомолекулярные соединения Б. 2017. Т. 59, № 2. С. 168–176.

9. Slonov A.L., Musov I.V., Rzhevskaya E.V., Musov Kh.V., Tlupov A.F., Zansitov A.A. Investigation of the properties of polyetheretherketone blends and carbon-filled composites based on them // Key Engineering Materials. 2021. V. 899. P. 426–433.

ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ С ПРОТОНООБМЕННОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МЕМБРАНОЙ НА ОСНОВЕ NAFION: ОБЗОР

*Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю.

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

*shahmurzova.kamila@yandex.ru

В работе представлен обзор свойств полимерных мембран на основе перфторсульфонной кислоты промышленных марок Nafion и возможных путей улучшения протонной проводимости мембран.

Ключевые слова: топливный элемент, протонообменная полимерная мембрана, Nafion.

FUEL CELLS WITH NAFION-BASED PROTON-EXCHANGE POLYMER MEMBRANE: A REVIEW

Shakhmurzova K.T.*, Kurdanova Zh.I., Zhansitov A.A., Khashirova S.Yu.

Kabardino-Balkarian State University

This paper provides an overview based on perfluorosulfonic acid of the properties of Nafion industrial grades and possible ways to improve the proton conductivity of membranes.

Keywords: fuel cell, proton-exchange polymer membrane, Nafion.

Перспективы использования водорода в энергетических целях (аккумулирование, транспортировка, производство и потребление энергии) известны давно, и многие страны заявили о своем желании перейти на так называемое углеродно-нейтральное состояние. Переход с углеродсодержащих энергоносителей на новые технологии позволит сократить выбросы углекислого газа в атмосферу, приводящие к экологической катастрофе [1].

Одним из важнейших компонентов водородной энергетики являются топливные элементы. Топливные элементы (ТЭ) и электролизеры с протонообменной полимерной мембраной обеспечивают эффективное использование и производство водорода для безэмиссионного транспорта и устойчивых энергетических систем [2–7]. Это чистое, надежное и более энергоэффективное решение для удовлетворения быстрорастущего спроса на электроэнергию.

По оценкам экспертов, объем мирового рынка ТЭ с ППМ в 2020 году составил 1,56 млрд долл. США. Экспертами прогнозируется, что данный рынок вырастет до 22,74 млрд долл. США. Теоретически возможным объемом мирового потребления водорода к 2050 году называется величина 1,37 млрд тонн в год или 49 % от мировых потребностей в конечной энергии к этому времени [8]. На сегодняшний день ключевыми игроками на мировом рынке топливных элементов с полимерно-электролитной мембраной являются DuPont Fuel Cells, Hitachi Limited, CMR Fuel Cells PLC, Panasonic Corporation, Samsung SDI Company Limited, Polyfuel Inc., Sharp Corporation, Toshiba Corporation, Ultracell Corporation и Fujikura Limited.

Топливные элементы состоят из анода и катода, разделенных электролитом (*puc. 1*). Принцип ТЭ основан на электрохимической реакции, протекающей на электродах, содержащих катализатор (в основном в качестве катализатора выступает платина): окисление подаваемого топлива (водород, метанол, муравьиная кислота и т.д.) (анод) и восстановление поступающего с воздухом кислорода (катод). Перенос образующихся протонов водорода осуществляется с помощью мембраны (электролит) [9–11].



Рис. 1. Схема топливного элемента

На мировом рынке представлено пять основных типов ТЭ:

– щелочные (ЩТЭ) и фосфорнокислые (ФКТЭ), в которых в качестве электролита выступают растворы щелочей либо кислот; такие ТЭ работают при температуре 100–250 °C; несмотря на то, что данные ТЭ являются наиболее дешевыми в изготовлении, они быстро выводятся из строя из-за коррозии и забивания топливных элементов карбонатами;

– высокотемпературные твердооксидные ТЭ, в которых в качестве электролитов используются оксиды металлов (ТОТЭ) и расплавы карбонатов (РКТЭ); данные ТЭ работают при 550–850 °C; в структуру таких ТЭ обычно входит реформер-метан, из которого производится водород;

– ТЭ с протонопроводящей полимерной мембраной; довольно низкие температуры работы от 0 до 100 °C и малогабаритность конструкции позволяют применять их не только в стационарных источниках энергии, но и в мобильных: автомобилях, летательных аппаратах и т.д. [12].

Основные типы и характеристики ТЭ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Типы ТЭ	ППМ	ЩТЭ	ФКТЭ	РКТЭ	ТОТЭ
Рабочая температура. °С	0–100	100–250	160-200	600–700	550-850
Электролит	Полимер	КОН	H ₃ PO ₄	LiCO ₃ / K ₂ CO ₃	Y ₂ O ₃ / ZrO ₂
Анод	Pt/C	Pt/C	Pt/C	Сплав Ni	Ni/YSZ
Катод	Pt/C	Pt/C	Pt/C	NiO	LSM
Окислитель	О2/воздух	O ₂ /воздух без СО ₂	О2/воздух	О2/воздух/ СО2	О2/воздух
КПД элемента, %	~60	~60	~42	~50	~75

Типы топливных элементов

Исходя из сказанного, наиболее перспективными ТЭ являются топливные элементы с протонопроводящей полимерной мембраной.

В научной литературе описано два механизма протонной проводимости через полимерную мембрану [13].

1. Механизм Гроттуса – поворот структурного фрагмента и перескок протона с неподвижного акцептора на неподвижный донор (*puc. 2*).



Рис. 2. Механизм Гроттуса

2. Транспортный механизм – молекулы воды соединяются с мембраной электролита, образуя протонпроводящий канал (кластер), а молекулы воды действуют как транспортное средство для транспортировки протонов (*puc.* 3).



Рис. 3. Транспортный механизм переноса протона

Для полимерной мембраны, набухающей в водной среде, характерен механизм по транспортному типу.

Широкое применение в качестве протонопроводящей полимерной мембраны (ППМ) нашли мембраны на основе перфторсульфонной кислоты под торговой маркой Nafion®, выпускаемой DuPont еще с 60-х годов прошлого столетия. Nafion представляет собой сополимер, включающий последовательно соединенные звенья тетрафторутилена и перфторированные виниловые эфиры, содержащие сульфогруппы [14–20].

В настоящее время существует несколько марок Nafion (NafionTM 117, 112, 115, NafionTM HP, NafionTM 211, NafionTM XL, NafionTM 212, NafionTM NE1035, NafionTM 115 и NafionTM 1110) в виде мембран, полученных методами экструзии либо полива из раствора. Так, Nafion 112, Nafion 115 и Nafion 117 являются экструзионными мембранами с эквивалентным весом 1100 г/моль и толщинами 2×10^{-3} , 5×10^{-3} и 7×10^{-3} дюйма соответственно [21].

Получение такого материала является весьма трудоемким и состоит из шести стадий:



За счет ярко выраженных гидрофобных свойств перфторированного скелета и наличия полярных сульфогрупп в мембране происходит самоорганизация, в процессе которой образуются транспортные каналы, богатые водой и сульфогруппами, разделенные гидрофобными полимерными цепями. Такая уникальная структура обеспечивает мембранам Nafion® одновременно высокую протонную проводимость и механическую прочность [22].

Основные свойства торговых марок Nafion представлены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства	Значение	Метод испытания
Модуль упругости при растяжении, МПа (kpsi)		
– 50 % относительной влажности, 23 °С (73 °F)	249 (36)	ACTM D882
– пропитанный водой, 23 °С (73 °F)	114 (16)	ACTM D002
– пропитанный водой, 100 °С (212 °F)	64 (9,4)	
Предел прочности при растяжении, не более, МПа (kpsi)		
– 50 % относительной влажности, 23 °С (73 °F)	43 (6.2) in MD, 32	
	(4.6) in TD	
– пропитанный водой, 23 °С (73 °F)	34 (4.9) in MD, 26	ACTM D882
	(3.8) in TD	
– пропитанный водой, 100 °С (212 °F)	25 (3.6) in MD, 24	
	(3.5) in TD	
Относительное удлинение при разрыве, %		ACTM D882
– 50 % относительной влажности, 23 °С (73 °F)	225 in MD,	

Свойства мембраны Nafion 117

	1		
	310 in TD		
– пропитанный водой, 23 °С (73 °F)	200 in MD,		
	275 in TD		
– пропитанный водой, 100 °С (212 °F)	180 in MD,		
	240 in TD		
Сопротивление разрыву — исходное, г/мм			
– 50 % относительной влажности, 23 °С (73 °F)	6000 in MD, TD	ASTM D1004	
– пропитанный водой, 23 °С (73 °F)	3500 in MD, TD		
– пропитанный водой, 100 °С (212 °F)	3000 in MD, TD		
Электропроводность, S/ст	0,10 мин	[8]	
Общая кислотная емкость, мэкв/г	0,95–1,01	-	
Общая кислотная емкость, мэкв/г	5	ACTM D570	
Водопоглощение, % воды	38	ACTM D570	
Изменение толщины, % увеличение			
– от 50 % относительной влажности,	10		
23 °С (73 °F) до пропитанной водой, 23 °С (73 °F)		ACTM D756	
– от 50 % относительной влажности,	14		
23 °С (73 °F) до пропитанной водой, 100 °С (212 °F)			
Линейное расширение, % увеличение			
– от 50 % относительной влажности,	10		
23 °С (73 °F) до пропитанной водой, 23 °С (73 °F)		ACTM D756	
т 50 % относительной влажности, 15			
23 °С (73 °F) до пропитанной водой, 100 °С (212 °F)			

Помимо высоких прочностных характеристик, такие мембраны характеризуются и высокими термическими свойствами (устойчивы вплоть до 250–300 °C), однако при более высоких температурах наблюдаются процессы десульфирования и деструкции эфирных боковых цепей.

Протонная проводимость мембран напрямую зависит от относительной влажности среды, и данной тематике посвящено немало работ [23–26]. В *табл. 3* приведены значения протонной проводимости различных марок Nafion в зависимости от влажности среды.

Таблица 3

Тип Nafion	Температура, °С	Относительная влажность, %	Протонная проводимость (mS/cm)	Источник
Nafion 115	100	100	170	23
Nafion 117	100	70	85	24
Nafion 117	100	0	0,37	25
Nafion 115	100	0	0,67	26

Протонная проводимость Nafion мембран в зависимости от влажности среды

Как видно из *табл. 3*, Nafion показывает очень низкую протонную проводимость в безводных условиях, что связано с разрушением ионных кластеров и, как следствие, потеря доступных путей для протонной проводимости.

В работе [27] исследователями было изучено влияние метанола, этанола, пропанола-2 и воды на протонную проводимость и поверхностные свойства мембран (*табл. 4*).

Таблица 4

Растворитель	Протонная проводимость (mS/cm)
Вода	101,3
Метанол	2,6
Метанол/вода (75/25)	3,11
Метанол/вода (50/50)	6,67
Метанол/вода (25/75)	9,12
Этанол	1,02
Этанол/вода (75/25)	1,95
Этанол/вода (50/50)	4,44
Этанол/вода (25/75)	7,70
Пропанол-2	0,26
Пропанол-2/вода (75/25)	1,17
Пропанол-2/вода (50/50)	2,39
Пропанол-2/вода (25/75)	5,31

Протонная проводимость Nafion в различных растворителях

Как видно из *табл. 4*, относительная проводимость мембран уменьшается в случае использования спиртов (по сравнению с водой) в среднем на 90 %. Для водно-спиртовых смесей проводимость увеличивается пропорционально содержанию воды.

К основным недостаткам Nafion относится невозможность использования данных мембран при температуре выше 90 °C. Это связано с тем, что протонная проводимость начинает уменьшаться при повышении температуры (при этом снижается и влажность), так как кластеры воды при повышенных температурах перестают быть связанными. Это ограничивает применение Nafion при температурах выше 100 °C [28].

В связи с этим в последнее время большое внимание уделяется разработке мембран, которые эффективно работали бы в безводных условиях [29–31]. Мембраны Nafion характеризуются двумя пиками стеклования: 125 °C соответствует температуре стеклования основной полимерной цепи и 195 °C – боковым цепям, содержащим –SO₃H-группы. Таким образом максимальная рабочая температура составляет 125 °C. Легирование мембран ионной жидкостью (ИЖ) приводит к более высокой термической стабильности Nafion [30]. Авторы данного исследования выявили, что температура оказывает значительное влияние на протонную проводимость мембран, так при повышении температуры от 25 до 170 °C проводимость повышалась от 0,93 mS/cm до примерно 107 mS/cm. Авторы получили гибридную мембрану [31] на основе Nafion, ИЖ-OH и SiO₂. ИЖ с гидроксильной группой, которая действует как акцептор и донор протонов, образует прочные водородные связи как с Nafion, так и с нано-SiO₂, что приводит к эффективной сети водородных связей в тройной мембране. Такая сеть безводных водородных связей наделяет ППМ более высокой протонной проводимостью и большей термической стабильностью. Однако данные разработки находятся на начальном этапе и требуют дальнейшего изучения в данной области.

Как показал анализ литературы, мембраны Nafion зарекомендовали себя как эффективные материалы для ТЭ, работающих при температуре до 90 °С. Однако широкое внедрение топливных элементов пока сдерживает высокая стоимость комплектующих (мембран, платиновых катализаторов) и связанные с их применением ограничения рабочего интервала температур. Решить эти проблемы позволит разработка новых типов протонпроводящих мембран и биметаллических катализаторов.

Библиография

1. Шалимов Ю.Н., Кудряш В.И., Гусев А.Л., Парфенюк В.И., Литвинов Ю.В., Сычев А.М., Харченко Е.Л., Шалимов Д.Л., Гаврилова Н.В., Миленина Е.С., Савельева Е.Л. Проблемы применения водорода в энергетике // Альтернативная энергетика и экология. 2009. № 3 (71). С. 61–74.

2. Alberti G., Casciola M., Massinelli L., Bauer B. Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells (110–160 °C) // Journal of Membrane Science. 2001. V. 185(1). P. 73–81.

3. Kreuer K.D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells // Journal of Membrane Science. 2001. V. 185(1). P. 29–39.

4. Ünlü M., Zhou J., Kohl P.A. Hybrid polymer electrolyte fuel cells: alkaline electrodes with proton conducting membrane // Angewandte Chemie. 2010. V. 122(7). P. 1321–1323.

5. Kang N.R., Pham T.H., Nederstedt H., Jannasch P. Durable and highly proton conducting poly(arylene perfluorophenylphosphonic acid) membranes // Journal of Membrane Science. 2021. V. 623. P. 11–74.

6. Scott K., Xu C., Wu X. Intermediate temperature proton-conducting membrane electrolytes for fuel cells // Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment. 2013. V. 3(1). P. 24–41.

7. Bhadra S., Kim N. H., Lee J. H. A new self-cross-linked, net-structured, proton conducting polymer membrane for high temperature proton exchange membrane fuel cells // Journal of Membrane Science. 2010. / V. 349(1-2). P. 304–311.

8. https://www.transparencymarketresearch.com/polymer-electrolyte-membrane-fuel-cell-market.html.

9. Shripad T.R., Pradeep M. Fuel cells: principles, design, and analysis. Edition: 1st Edition Publisher: CRC Press, Boca Raton. Taylor & Francis Group, 2014, 455 p.

10. Xianguo Li. Principles of fuel cells. Boca Raton, CRC Press. 2005. 592 p.

11. Viktor H., Shigenori M. Fuel cells and hydrogen. Luxembourg, Elsevier Science. 2018. 296 p.

12. Филипов С.П., Голодницкий А.Э., Кашин А.М. Топливные элементы и водородная энергетика // Энергетическая политика. 2020. № 11(53). С. 28–39.

13. Fazal A., Al-Ahmed A. Nanomaterial-incorporated sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) based proton-conducting membranes: properties and applications // Advanced Nanomaterials for Membrane Synthesis and Its Applications. 2019. P. 227–252.

14. Yoshiaki H., Terada H., Shimoda H. Electrolyte membrane for polymer electrolyte fuel cell and producing method thereof // Patent JP 3342726B2. 2001.

15. Masayuki T., Kiyonari M., Yoshiaki H., Haruhisa M. Solid polymer electrolyte fuel cell and method of manufacturing the same // Patent JP3342726B2. 1993.

16. Yoshiaki H., Hiromitsu K., Satoru M. Solid high polymer electrolyte fuel cell // Patent JP2001035508A. 2001.

17. Atsushi M., Shinji K., Toyoaki I., Azusa I. Membrane-electrode assembly for solid polymer electrolyte fuel cells and process for its production // Patent US 20030008198A1. 2003.

18. Eiji E. Electrolyte membrane for polymer electrolyte fuel cell, process for its production and membraneelectrode assembly for polymer electrolyte fuel cell // Patent US 20070111076A1. 2007.

19. Tomoyuki T., Naoko M. Polymer Electrolyte Fuel Cell // Patent US20130330649A1. 2013.

20. Hiroshi S. Composite electrolyte membrane, membrane-electrode assembly, fuel cell, and methods for manufacturing same // Patent WO2009068949A2. 2009

21. Mauritz K.A., Moore R.B. State of understanding of Nafion // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 4535–4586.

22. Diat O., Gebel G. Proton channels // Nature Materials. 2008. V. 7(1). P. 13-14.

23. Lee S.Y., Shin D.W., Wang C., Lee K.H., Guiver M.D., Lee Y.M. A capillary water retention effect to improve mediumtemperature fuel cell performance // Electrochem Commun. 2013. V. 31. P. 1–5.

24. Sigwadi R., Dhlamini M., Mokrani T., Nemavhola F., Nonjola P., Msomi P. The proton conductivity and mechanical properties of Nafion®/ZrP nanocomposite membrane // Heliyon. 2019. V. 5(8). P. 25–37.

25. Schmidt C., Gluck T., Schmidt-Naake G. Modification of Nafion membranes by impregnation with ionic liquids // Chem Eng Technol: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology. 2008. V. 31(1). P. 74–83.

26. Fu Y.-Z., Manthiram A. Nafion/eimidazolee H3PO4 composite membranes for proton exchange membrane fuel cells // J Electrochem Soc. 2007. V. 154(1). P. 153–161.

27. Affoune A.M., Yamada A., & Umeda M. Conductivity and surface morphology of Nafion membrane in water and alcohol environments // Journal of Power Sources. 2005. V. 148. P. 9–17.

28. De Almeida S.H., Kawano Y. Thermal behavior of Nafion membranes // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 1999. V. 58. P. 569–577.

29. Chen J.-C., Chen P.-Y., Liu Y.-C., Chen K.-H. Polybenzimidazoles containing bulky substituents and ether linkages for hightemperature proton exchange membrane fuel cell applications // J. Membr. Sci. 2016. V. 513. P. 1–7.

30. Karimi M.B., Hooshyari K., Salarizadeh P., Beydaghi H., Ortiz-Martínez V.M., Ortiz A. A comprehensive review on the proton conductivity of proton exchange membranes (PEMs) under anhydrous conditions: Proton conductivity upper bound // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. V. 46(69). P. 34413–34437.

31. Li Y., Shi Y., Mehio N., Tan M., Wang Z., Hu X., Jin X. More sustainable electricity generation in hot and dry fuel cells with a novel hybrid membrane of Nafion/nano-silica/hydroxyl ionic liquid // Applied Energy. 2016. V. 175. P. 451–458.

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

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

1. Основные документы, необходимые для публикации

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

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

• фамилия, имя, отчество (полностью) каждого автора;

• место работы (наименование организации), ученая степень, ученое звание, должность каждого автора;

• контактные телефоны, почтовый индекс и адрес, адрес электронной почты (e-mail) каждого автора.

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

1.4. Внешняя рецензия доктора наук (по желанию).

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

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

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

2. Правила оформления статьи

2.1. Объем статьи – в пределах 15 страниц формата A4, интервал – 1,5, размер шрифта Times New Roman Cyr 14 пт; поля страницы: слева – 3 см, справа – 1 см, сверху – 2,0 см, снизу – 2,5 см.

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

2.2. Статья должна включать:

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

• название статьи (на русском и английском языках);

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

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

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

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

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

• подпись автора (авторов).

2.3. Иллюстрации к статье (рисунки, фотографии) должны быть черно-белыми, четкими (разрешение не менее 300 dpi, расширение *jpg) и вставлены в текст. Обычный размер иллюстраций – не более половины листа A4. Формулы и символы помещаются в текст с использованием редактора формул Microsoft Education. Таблицы вставляются в текст; ссылки на рисунки и таблицы обязательны; названия таблиц и подрисуночных подписей обязательны.

2.4. Нумерация страниц обязательна.

2.5. Тип файла в электронном виде – RTF.

Образцы оформления литературы:

книга

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

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

статья из книги, сборника, журнала

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

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

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

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

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

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

3. Порядок рецензирования

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

3.2. Результаты рецензирования редакция сообщает автору по электронной почте.

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

Статьи представляются в редакционно-издательский отдел ИПЦ КБГУ.

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

Контактный телефон: (8662) 72-23-13.

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

Ответственный секретарь редакции – Долбин Игорь Викторович.

После положительного решения редколлегии о публикации статьи в журнале «Известия КБГУ» автор (или авторы) статьи перечисляет на р. сч. КБГУ плату из расчета 350 руб. (в т.ч. НДС) за страницу рукописи.

Назначение платежа: редакционно-издательские услуги («Известия КБГУ»), код дохода 07430201010010000130, разрешение № 0732069510 от 30.03.05 г. пункт 1. В стоимость входят расходы по доставке журнала по территории России. Автор (или авторы) статьи получает 2 экземпляра журнала бесплатно.

Для выкупа дополнительных номеров журнала необходимо передать в редакцию (ИПЦ КБГУ) письмо-заявку с указанием номера и количества экземпляров журнала и перечислить на р. сч. КБГУ плату из расчета 25 руб. (в т.ч. НДС) за один экземпляр журнала с назначением платежа: редакционно-издательские услуги (за журнал «Известия КБГУ»), код дохода 07430201010010000130, разрешение № 0732069510 от 30.03.05 г. пункт 1.

Реквизиты КБГУ для платежей:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова» (КБГУ)

Почтовый и юридический адрес: 360004, Кабардино-Балкарская Республика, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173 Телефон: 42-25-60, Voice/fax: +7(495) 3379955 Телетайп: 257245 «Альфа» E-mail: bsk@kbsu.ru ОКПО 02069510 **OKOHX 92110** ОГРН 1020700739234 от 22.07.11 г. ОКОГУ 13240 OKATO 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 P/c 40501810100272000002 КБК 000000000000000130

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

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

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

ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

PROCEEDINGS OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

TOM XI, № 3, 2021

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

В печать 21.09.2021. Формат 60х84 ¹/₈. 6,97 усл.п.л. 7,0 уч.-изд.л. Дата выхода в свет 25.09.2021.

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

> Печать трафаретная. Бумага офсетная. Тираж 1000 экз. Заказ № 118.

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