

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

TOM XIII, № 3, 2023

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

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

Редакционная коллегия

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

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

Подписной индекс в Каталоге «Пресса России» ф 43720.

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

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

ISSN 2221-7789

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

Телефоны: (88662) 722313

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

© Авторы, 2023

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

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

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

Editorial board

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

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

Subscription index in the catalog «Russian Press» F 43720

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

ISSN 2221-7789

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

Phone number: (88662)722313

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

© Authors, 2023

© Kabardino-Balkarian State University, 2023

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКА

Алчагиров Б.Б., Канаметова О.Х., Хибиев А.Х., Кутуев Р.А., Дышекова Ф.Ф., Кардангушева О.А. Смачиваемость поверхности стали 2Х18Н9Т жидким оловом.....	5
Багов А.М., Хуболов Б.М., Жабоев Ж.Ж. К вопросу о влиянии внутренних электрических полей на электрохромный процесс в многослойных наноразмерных структурах	12
Канаметов А.А. Ван-дер-Ваальсово взаимодействие цилиндрических тел с плоской поверхностью	17
Кудаева Ф.Х. Задачи с фазовыми переходами при низкотемпературном воздействии на биоткани	21
Кудаева Ф.Х., Кайгермазов А.А., Нагоров А.Л., Есанкулова М.Х., Исакова М.М., Бицуев Т.М. Аналог задачи Франкля – Моравец и его применение в теории сопел Лавалля	28
Пшуков А.М., Кокоева А.А. Исследование оптических свойств жидкого органического сцинтиллятора на основе синтина и нафталина для использования в нейтринной физике	39
Хуболов Б.М., Багов А.М., Жабоев Ж.Ж. Структурные и кинетические особенности аморфных тонких пленок оксидных вольфрамовых бронз	45
Черкесова Н.В., Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г. Влияние на структуры «кремний-на-изоляторе» накопленной дозы гамма излучения	50
Черкесова Н.В., Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г. Исследование возможности снижения сопротивления контактов и межсоединений формированием двухслойных W/WSi _x электродов ...	55

ХИМИЯ

Джабраилова Л.Х., Исаева Э.Л. О строении комплексного соединения коеновой кислоты с Cu(II)	59
Джабраилова Л.Х., Исаева Э.Л. О строении комплексных соединений «металлов жизни» с L-гистидином	64
Машуков Н.И. Адаптивные свойства термопластичных кристаллизующихся нанокомпозитов как механизм улучшения эколого-экономических характеристик	68
Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Кожемова К.Р., Санакоева М.О., Байказиев А.Э., Молоканов Г.О. Синтез новых мономеров для реакции полигетероциклизации при получении полиариленипирролов	74
Мусов Х.В., Тлупов А.Ф., Жанситов А.А., Слонов А.Л., Хаширова С.Ю., Балагова М.З. Влияние различных стабилизаторов на термостабильность ПЭТ	78
Санакоева М.О., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Кожемова К.Р., Молоканов Г.О. Исследование влияния модификатора на физико-механические свойства полимерного композита	82
Тлупов А.Ф., Мусов Х.В., Жанситов А.А., Слонов А.Л., Хаширова С.Ю., Мусов И.В., Ржевская Е.В. Исследование влияния кратности экструзии на свойства наполненного углеродным волокном полиэфирэфиркетона	88
Точиев Дж.С., Сапаев Х.Х., Долбин И.В. Влияние связности цепочек наполнителя на свойства композитов на основе полиамида-6	94
Точиев Дж.С., Сапаев Х.Х., Долбин И.В. Эффективный модуль упругости наполнителя для композитов на основе полиамида-6	100
Харасев А.М., Бажева Р.Ч., Парчиева М.М., Ялхороева М.А., Инаркиева З.И., Бесланеева З.Л., Харасева Р.А. Галогенсодержащие ароматические сополиарилениэфиркетоны	105
Харасев А.М., Бажева Р.Ч., Парчиева М.М., Ялхороева М.А., Инаркиева З.И., Бесланеева З.Л. Сополиэфиркетоны на основе гидрохинона и 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена	110
Хасбулатова З.С., Джамбулатов Р.С. Методы исследования свойств полиэфиров	116
Якубова Л.Ю., Селезнева Л.Д., Дмитриенко А.О., Подзорова М.В. Изменение структуры биоразлагаемых полимеров под влиянием агрессивных факторов окружающей среды	119
Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»	125

CONTENTS

PHYSICS

Alchagirov B.B., Kanametova O.Kh., Khibiev A.Kh., Kutuev R.A., Dyshekova F.F., Kardangusheva O.A. Wettability of the surface of steel 12cr18ni9ti by liquid tin	5
Bagov A.M., Khubolov B.M., Zhaboev Zh.Zh. On the influence of internal electric fields on the electronic process in multilayer nanosized structures	12
Kanametov A.A. Van-der-Waals interaction of cylindrical bodies with a flat surfaces	17
Kudayeva F.Kh. Tasks with phase transitions under low-temperature exposure to biological tissues ...	21
Kudayeva F.Kh., Kaygermazov A.A., Nagorov A.L., Esankulova M.H., Isakova M.M., Bitsuev T.M. An analogue of the Frankl – Moravec problem and its application in laval nozzle theory	28
Pshukov A.M., Kokoeva A.A. Investigation of optical properties of a liquid organic scintillator based on synthin and naphthalene for use in neutrino physics	39
Khubolov B.M., Bagov A.M., Zhaboev Zh.Zh. Structural and kinetic features of amorphous thin films oxide tungsten bronzes	45
Cherkesova N.V., Mustafaev G.A., Mustafaev A.G. Effect of accumulated gamma radiation dose on «silicon-on-insulator» structures	50
Cherkesova N.V., Mustafaev G.A., Mustafaev A.G. Research of the possibility of reducing the contacts and interconnects resistance by forming two-layer W/WSi _x gate electrodes	55

CHEMISTRY

Dzhabrailova L.Kh., Isaeva E.L. On the structure of the complex compound of comenic acid with Cu(II)	59
Dzhabrailova L.Rh., Isaeva E.L. On the structure of complex compounds of «metals of life» with l-histidine	64
Mashukov N.I. Adaptive properties of thermoplastic crystallizing nanocomposites as a mechanism for improving ecological and economic characteristics	68
Musaev Yu.I., Musaeva E.B., Kozhemova K.R., Sanakoeva M.O., Baikaziev A.E., Molokanov G.O. Synthesis of new monomers for the polyheterocyclization reaction in the production of polyarylenepyrroles	74
Musov Kh.V., Tlupov A.F., Zhansitov A.A., Slonov A.L., Khashirova S.Yu., Balagova M.Z. Influence of various stabilizers on the thermal stability of pet	78
Sanakoeva M.O., Musaev Yu.I., Musaeva E.B., Kozhemova K.R., Molokanov G.O. Study of the influence of the modifier on the physicomechanical characteristics of the polymer composite	82
Tlupov A.F., Musov Kh.V., Zhansitov A.A., Slonov A.L., Khashirova S.Y., Musov I.V., Rzhetskaya E.V. Investigation of the effect of extrusion multiplicity on the properties of carbon fiber-filled polyetheretherketone	88
Tochiev D.S., Sapaev Kh.Kh., Dolbin I.V. The influence of connectivity of filler chains on properties of composites on the basis of polyamide-6	94
Tochiev D.S., Sapaev Kh.Kh., Dolbin I.V. The effective elastic modulus of filler for composites on the basis of polyamide-6	100
Kharaev A.M., Bazheva R.Ch., Parchieva M.M., Yalkhoroeva M.A., Inarkieva Z.I., Beslaneeva Z.L. Copolyetherketones based on hydroquinone and 1,1-dichloro-2,2-di(3,5-dibrom-4-oxyphenyl)ethylene	105
Kharaev A.M., Bazheva R.Ch., Parchieva M.M., Yalkhoroeva M.A., Inarkieva Z.I., Beslaneeva Z.L., Kharaeva R.A. Halogenated aromatic copolyarylenefirketones	110
Khasbulatova Z.S., Dzhambulatov R.S. Methods of investigations of polyethers properties	116
Yakubova L.Yu., Selezneva L.D., Dmitrienko A.O., Podzorova M.V. Changing the structure of biodegradation polymers under the influence of aggressive environmental factors	119
The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceedings of the Kabardino-Balkarian State University»	125

ФИЗИКА

УДК 546.811; 532.63; 532.64; 532.696; 534.2; 536.4. 032

СМАЧИВАЕМОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ 12Х18Н9Т ЖИДКИМ ОЛОВОМ

¹Алчагиров Б.Б., ¹Канаметова О.Х., ¹Хибиев А.Х., ²Кутуев Р.А., ¹Дышекова Ф.Ф.*, ¹Кардангушева О.А.

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

²Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова

*fatimadysheкова@mail.ru

В опытах на усовершенствованной экспериментальной установке методом лежащей капли в условиях вакуума установлена температурная зависимость краевых углов смачивания $\theta(T)$ полированной поверхности конструкционной нержавеющей стали 12Х18Н9Т жидким оловом в интервале температур 510–920 К. На политерме $\theta(T)$ изученной системы обнаружена критическая температура смачиваемости, равная около 870 К. По мнению авторов, появление критической температуры в основном обусловлено и связано с началом процессов растворения легирующих элементов стали 12Х18Н9Т в жидком олове.

Ключевые слова: жидкие металлы, олово, конструкционные стали, краевые и контактные углы смачивания, капиллярно-пористые системы, ядерные энергетические установки, плазма, защита поверхности первой стенки, взаимодействие жидких металлов с поверхностью, плавление, растворимость, коррозия.

WETTABILITY OF THE SURFACE OF STEEL 12Cr18Ni9Ti BY LIQUID TIN

¹Alchagirov B.B., ¹Kanametova O.Kh., ¹Khibiev A.Kh., ²Kutuev R.A., ¹Dysheкова F.F., ¹Kardangusheva O.A.

¹ Kabardino-Balkarian State University

² The Chechen State University

The temperature dependence of the contact angles $\theta(T)$ of the polished surface of structural stainless steel 12Cr18Ni9Ti with liquid tin in the temperature range 510–920 K was established in experiments on an improved experimental setup using the sessile drop method under vacuum conditions. On the polytherm $\theta(T)$ of the studied system, a critical wetting temperature of about 870 K was found. According to the authors, the appearance of the critical temperature is mainly due to and associated with the onset of the processes of dissolution of alloying elements of 12Cr18Ni9Ti steel in liquid tin.

Keywords: liquid metals, tin, structural steels, edge and contact wetting angles, capillary-porous systems, nuclear power plants, plasma, first wall surface protection, interaction of liquid metals with the surface, melting, solubility, corrosion.

Введение

Смачиваемость жидкими металлами поверхностей сталей и тугоплавких металлов, характеризующаяся краевым углом между жидким металлом и смачиваемой поверхностью, вызывает повышенный научный и технологический интерес для современной техники и технологии в целях совершенствования процессов лужения и пайки, пропитки капиллярно-пористых систем тепловых труб и защитных пластин первой стенки ядерных энергетических установок (ЯЭУ) и т. д. В частности, олово обладает физико-химическими свойствами, позволяющие применять его для получения адгезионно-прочных антикоррозионных покрытий на алюминии, меди, железа, сталях и др. материалах, которые не разрушаются при их механической деформации [1–4]. Добавки олова к ряду полупроводников и многим металлам приво-

дят к улучшению физико-химических свойств получаемых сплавов. В частности, в сплавах на основе олова с литием происходит понижение давление пара лития в чистом виде в тысячу раз [5, 6], что позволяет повысить максимально-допустимые температуры при их эксплуатации в условиях непосредственного воздействия плазмы, удерживаемой в токамаках, термоядерных реакторах и т.д. [5, 7]. Но с другой стороны, жидкое олово и его сплавы проявляют заметную агрессивность при использовании их в области высоких температур, начиная реагировать с нержавеющей сталью или отдельными тугоплавкими металлами, вызывая эрозию поверхностей защитных пластин первой стенки ядерных энергетических установок (ЯЭУ), что приводит к необходимости вынужденных систематических (не реже, чем через каждые 2 года) замен их на новые [7–10].

Между тем температурные зависимости углов смачиваемости жидким оловом и его сплавами конструкционных сталей и тугоплавких материалов изучены недостаточно полно [11–14]. Поэтому успешное решение актуальной проблемы обеспечения хорошей однородной смачиваемости жидким оловом и его сплавами твердых поверхностей требует продолжения прецизионных измерений краевых углов смачивания с целью более полного выявления механизмов смачивания и понимания физикохимии процессов межфазного взаимодействия жидких металлов на границах с поверхностями различных материалов, предназначенные для использования в будущих термоядерных энергетических установках в качестве защитных покрытий материалов первых стенок. В настоящей работе ставится задача изучения температурной зависимости краевых углов смачивания жидким оловом поверхности конструкционной стали 12X18H9T.

Методика эксперимента

Измерения температурных зависимостей краевых углов смачивания $\theta(T)$ поверхности конструкционной стали 12X18H9T жидким оловом осуществлены на автоматизированной экспериментальной установке, подробно описанной в [15, 16], блок-схема которой показана на рис. 1.



Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки для изучения температурной зависимости краевых углов смачиваемости поверхностей твердых тел жидкими металлами и сплавами

Краевые углы смачивания $\theta(T)$ определены с использованием олова с содержанием 99,9999 % основного элемента известным методом большой капли, лежащей на отполированной плоской подложке из стали 12X18H9T размерами $20 \times 20 \times 2$ мм³. Погрешность измерений $\theta(T)$ составила около 1,5 угловых градусов. Температура подложки с каплей олова контролировалась (в зависимости от ее абсолютной величины) с точностью от $\pm 0,1$ К при невысоких и до ± 1 К – при $T \sim 1000$ К. Перед началом экспериментов стальная подложка размещалась на предметном столике внутри трубчатой печи с танталовым нагревателем, смонтированными на стальной плите вакуумного водо-охлаждаемого колпака. После этого катетометром К-670 производилась тщательная юстировка и жесткое закрепление подложки в таком положении, чтобы геометрический «центр» ее поверхности оказался не только вдоль горизонтальной плоскости на одной оптической оси «осветитель – объектив видеокамеры», но и через нее также проходила вертикальная ось капиллярной капельницы с жидким металлом, используемой для подачи и формирования капли олова. Заметим, что нижний кончик капельницы жидкого металла также должен располагаться на определенной высоте над «центром» полированной поверхности подложки. В общем случае эта высота обычно составляет около 2–10 мм (в зависимости от капиллярной постоянной жидкого металла) с тем, чтобы обеспечить надежную «мягкую посадку» выдавленной из капельницы капли олова на плоскую подложку и исключить разбрызгивание или чрезмерную ее деформацию, выводящую за пределы линии периметра смачивания, соответствующего равновесному краевому углу, которая окончательно устанавливается лишь после нескольких последующих затухающих колебаний капли после ее контакта с подложкой. После завершения юстировки вакуумный колпак устанавливается на место.

Наконец, важно подчеркнуть, что используемая нами методика и процедура подготовки исследуемых жидких образцов и подложек обеспечивают раздельную термовакуумную обработку с помощью автономных

нагревателей с целью предотвращения самопроизвольного и преждевременного попадания жидкого олова после его расплавления на подложку до полного завершения термовакuumной обработки, как подробно описано в [17]. Более того, жидкий металл еще в заправочном бункере, после его термовакuumной обработки, предварительно отфильтровывался от возможных поверхностных окислов через тонкие капиллярные сужения на нижних концах бункеров диаметром не более 0,5 мм, и лишь потом подавался в капельницу-дозатор для подачи его на подложку после начала опытов. Видеоизображения профиля капли жидкого олова диаметром около 1 см, лежащей на отполированной подложке из стали 12X18H9T при различных температурах, используемые для последующего обмера и определения краевых углов смачиваемости $\theta(T)$ на большом измерительном микроскопе УИМ-21, показаны на рис. 2.



Рис. 2. Видеоизображения профилей капли жидкого олова, лежащей на подложке из полированной стали 12X18H9T при различных температурах

В связи с некоторой неопределенностью в терминологии по смачиваемости, вкладываемые в понятия «критическая температура смачивания» и «температурный порог смачивания», встречающиеся в отечественной и особенно в иностранной литературе [18, 19, 20], посвященной исследованиям температурной зависимости краевых углов смачиваемости $\theta(T)$, считаем здесь необходимым обратить внимание и сделать некоторое уточнение.

Тем более, что далее в этой статье эти понятия будут неоднократно использованы. Зарубежные исследователи, в отличие от отечественных, часто называют «критической температурой смачивания» условную границу перехода от «плохой» и/или «ограниченной» смачиваемости поверхностей твердых тел ($\theta > 90^\circ$) к «хорошей» смачиваемости ($\theta < 90^\circ$), т. е. величину $\theta = 90^\circ$ угловых градусов на температурной зависимости краевых углов смачивания, как это делают авторы [21], рис. 3.

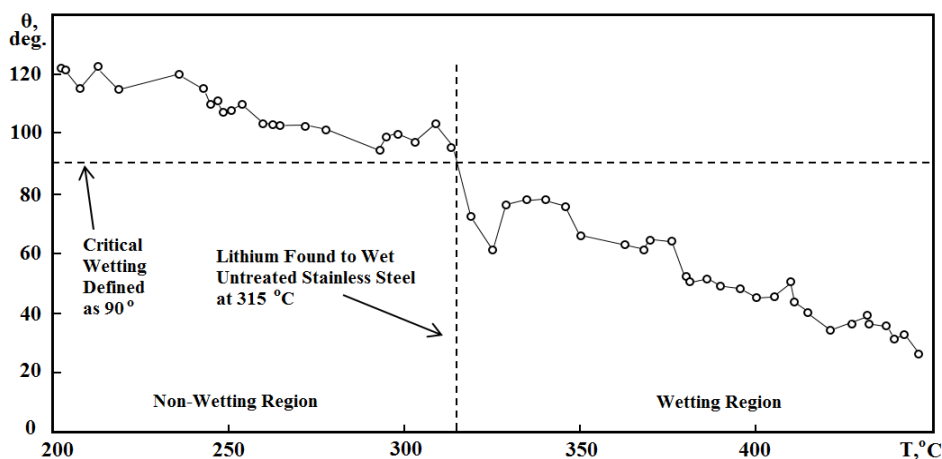


Рис. 3. Температурная зависимость контактных углов $\theta(T)$ смачивания жидким литием необработанной поверхности стали [21]

В нашей литературе ее называют «температурным порогом смачивания» ($T_{\text{порог.}}$), т. е. температуру, при которой начинается переход от несмачиваемости к смачиваемости ($\theta = 90^\circ$). При этой температуре график зависимости на рис. 3 пересекает горизонтальную линию, проходящую через точку $\theta = 90^\circ$ на оси θ , параллельно оси температур, т. е. при постоянном значении $\theta_{\text{const}} = 90^\circ$. Проекция же самой точки пересечения $\theta(T)$ с горизонтальной прямой $\theta_{\text{const}} = 90^\circ$ на ось температур (вертикальная штриховая линия на рис. 3) и есть искомая пороговая температура смачивания $T_{\text{порог.}}$, которая в данном случае равна 327°C .

Термином «критическая температура смачивания» у нас называют явление очень быстрого (или «катастрофического») уменьшения краевых углов $\theta(T)$ смачивания, т. е. когда за короткий период времени в достаточно узких интервалах температур происходит смачивание твердой поверхности жидкостью, т. е. вплоть до нулевых значений θ . Соответствующие температуры называются критической температурой смачивания и обозначаются аббревиатурой (КТС). В качестве примера КТС на рис. 4 показана температурная зависимость углов

смачивания $\theta(T)$ сплавом $Pb_{20}Bi_{80}$ поверхности реакторной стали 12X18H10T, которая составляет около 970 К [22].

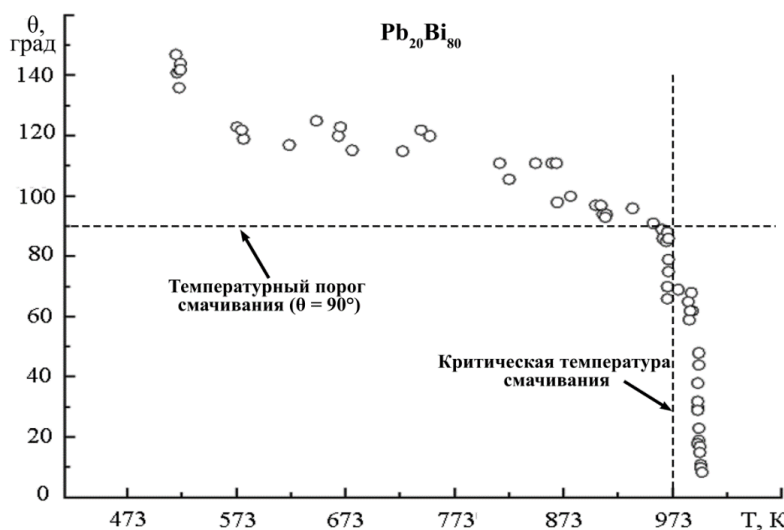


Рис. 4. Температурная зависимость углов смачиваемости сплавом $Pb_{20}Bi_{80}$ поверхности стали 12X18H10T [22]

Результаты экспериментов и их обсуждение

Полученные в опытах результаты изучения температурной зависимости краевых углов смачивания $\theta(T)$ поверхности стали 12X18H9T чистым жидким оловом в интервале от 510 до 920 К, графически представлены на рис. 5. Как видно на рисунке, в диапазоне температур от 510 до 850 К наблюдается медленное (фактически по линейному закону) уменьшение краевых углов смачивания $\theta(T)$ от 120° до 110° угловых градусов. Но дальнейшее повышение температуры контактной пары «жидкое олово – сталь 12X18H9T» до 860 К приводит к резкому уменьшению краевых углов смачивания от 110° до 10° и менее. Таким образом, на температурной зависимости $\theta(T)$ чистым жидким оловом поверхности стали марки 12X18H9T зафиксирована особенность в виде КТС, равная около 870 К.

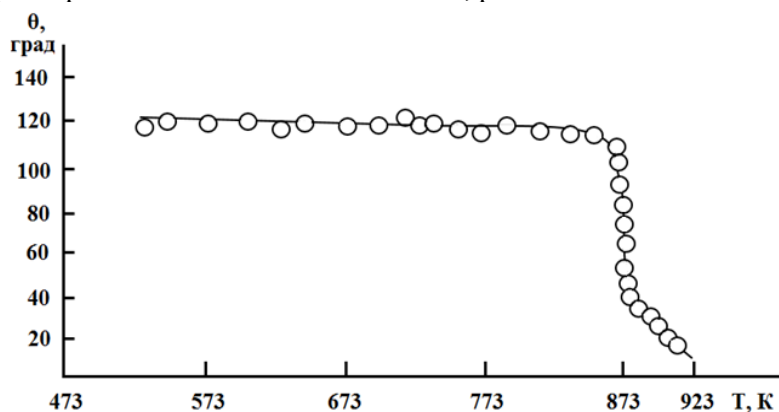


Рис. 5. Температурная зависимость краевых углов смачивания жидким оловом поверхности стали 12X18H9T

Как отмечалось выше, в литературе имеются сведения о подобных критических температурах смачиваемости, обнаруженных рядом авторов для различных систем [22–25], в которых обсуждались также и причины появления КТС на зависимостях $\theta(T)$ и давались возможные объяснения и интерпретации.

Из них следует, что главным образом КТС связана с присутствием окислов на межфазных границах жидких металлов с поверхностью твердых тел и химическими реакциями с их участием в процессе смачивания, поскольку при невысоких температурах поверхности металлов и сталей покрыты оксидными пленками, несмачиваемые жидкими металлами. В частности, П. Проценко и др. [23, 25, 26] при изучении смачиваемости жидким чистым свинцом поверхности нержавеющей мартенситной стали с содержанием 7,5 wt%Cr $Pb-0,55Bi$ получили график зависимости краевых углов смачивания $\theta(T)$, на которой просматриваются две КТС, рис. 6.

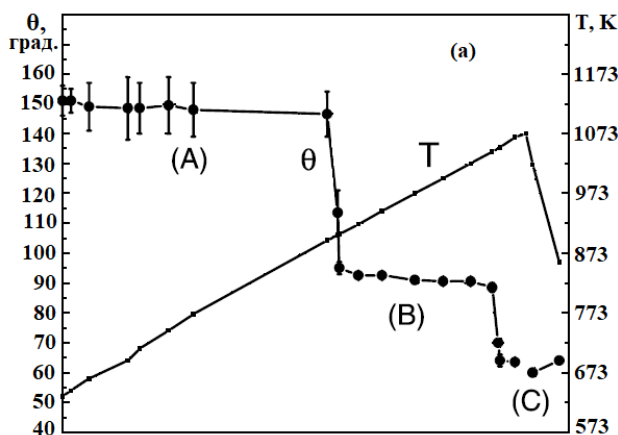


Рис. 6. Температурная зависимость краевых углов смачивания $\theta(T)$ чистым свинцом поверхности мартенситной нержавеющей стали Fe-7.5 wt%Cr, определения методом лежащей капли (скорость нагрева – 200 °C/час) [23]

Действительно, в [23] методами сканирующей электронной микроскопии и фотоэлектронной спектроскопии были изучены изменения химического состава, структуры и толщины оксидных пленок при термической обработке поверхности сталей. Оказалось, что на отшлифованных алмазной пастой поверхностях нержавеющей мартенситной стали с содержанием легирующего элемента хрома (7,5 мас. % Cr), оксидные пленки при комнатной температуре имеют толщину в 2–3 нм, которые с повышением температуры начинали разрушаться. При этом компонентом стали, определяющим степень стабильности оксидной пленки, оказался оксид хрома, при 870 К начинающий рекомбинировать в вакууме с хромом по химической реакции: $\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{CrO}$, т. е. с образованием летучего оксида. Поэтому в области температур 870–920 К на поверхности этих сталей происходят процессы разрушения оксида хрома, приводящие к уменьшению углов смачивания жидким металлом стали. Это было подтверждено также в специальных опытах [26], показавших, что термическая обработка поверхности стали в вакууме 10^{-4} Па приводит к утоньшению пленки оксида хрома до 1,2 нм.

С другой стороны, в работе [7] имеется информация о том, что при температурах выше 870 К, содержащиеся в конструкционных материалах легирующие элементы, начинают растворяться в жидком олове, табл. 1.

Таблица 1

Экспериментально установленные температурные границы совместимости конструкционных материалов с жидкими металлами [7]

Жидкий металл	Конструкционный материал	Температурный порог растворения (°C)
Олово	Растворение большинства конструкционных материалов при смачивании	$T > 600\text{ }^{\circ}\text{C}$

А это означает, что определенная нами критическая температура смачиваемости оловом поверхности стали 12X18H9T (при 600 °C (или 870 К) совпадает с началом растворимости олова с материалом подложки. Поэтому мы считаем разумным предположить, что критическая температура смачиваемости КТС связана также с началом процесса заметного растворения легирующих элементов стали 12X18H9T в жидком олове и обусловлена также этим обстоятельством.

Выводы

1. На температурной зависимости $\theta(T)$ жидким оловом поверхности нержавеющей стали марки 12X18H9T экспериментально установлено наличие особенности в виде критической температуры смачиваемости КТС, равная около 870 К.

2. По нашему мнению, обнаруженная КТС критическая температура смачиваемости на зависимости $\theta(T)$ в основном обусловлена и связана с началом процесса заметного растворения и взаимодействия легирующих элементов в стали 12X18H9T с жидкими оловом.

Библиография

1. Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Анализ смачивания как эффективный метод изучения характеристик покрытий, поверхностей и происходящих на них процессов // Заводская лаборатория. (Диагностика материалов). 2010. Т. 76, № 9. С. 27–36.
2. Drelich J.W., Boinovich L., Chibowski E., Della Volpe C., Hołysz L., Marmur A., Siboni, S. Contact angles: History of over 200 years of open questions // Surface Innovations. 2019. V. 8, N 1–2. P. 3–27.
3. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.
4. Naidich Y.V. The Wettability of Solids by Liquid Metals // Progress in Surface and Membrane Science. 1981. V. 14. P. 353.
5. Sharafat S., Ghoniem N. Summary of thermo-physical properties of Sn and compounds of Sn–H, Sn–O, Sn–C, Sn–Li, and Sn–Si and comparison of properties of Sn, Sn–Li, Li, and Pb–Li // Report SS/NG: UCLA-UCMER-00-31 (UCLA, 2000). 2000. 57 p.
6. Хируненко Л.И., Кобзарь О.А., Помозов Ю.В., Соснин М.Г., Трипачко Н.А. Влияние олова на реакции, протекающие с участием межзельного углерода в облученном кремнии // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37, Вып. 3. С. 304–310.
7. Вертков А. В., Люблинский И. Е. Опыт разработки жидкометаллических элементов, обращённых к плазме стационарного токамака // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2017. Т. 40, № 3. С. 5.
8. Yin F., Su X., Li Z., Wang J. Thermodynamic assessment of the Li–Sn (lithium–tin) system // Journal of alloys and compounds. 2005. V. 393, N 1–2. P. 105–108.
9. A de Castro, Moynihan C., Stemmley S., Szott M., Andruczyk D., Ruzic D.N. Exploration of Sn70Li30 alloy as possible material for flowing liquid metal plasma facing components // Nuclear Materials and Energy. 2020. V. 25. P. 100829.
10. Tazhibayeva I., Ponkratov Y., Lyublinsky I., Gordienko Y., Vertkov A., Tulubayev Y., Orazgaliyev N. Study of liquid tin-lithium alloy interaction with structural materials of fusion reactor at high temperatures // Nuclear Materials and Energy. 2022. V. 30. P. 101–152.
11. Fütterer M.A., Aiello G., Barbier F., Giancarli L., Poitevin Y., Sardain P., Vella G. On the use of tin–lithium alloys as breeder material for blankets of fusion power plants // J. Nuclear Materials. 2000. V. 283. P. 1375–1379.
12. Алчагиров Б.Б., Кушхов Х.Б., Канаметова О.Х., Дмитриенко В.П. Смачиваемость поверхностей конденсированных фаз жидким литием. (Состояние исследований) // Электрохимия в распределенной и атомной энергетике: Сб. Тр. 2 Всерос. сем. Екатеринбург: изд-во «Ажур», 2023. С. 237–241.
13. Дохов М. П., Шериева Э. Х., Ципинова А. Х. Смачивание вольфрама и рения жидким оловом и расчет их межфазных энергий в зависимости от температуры // ТВТ. 2021. Т. 59, № 4. С. 638–640.
14. Легких А.Ю., Асхадуллин Р.Ш., Садовничий Р.П. Обеспечение коррозионной стойкости сталей в тяжелых жидкометаллических теплоносителях // Известия вузов. Ядерная энергетика. 2016. № 1. С. 138–148.
15. Алчагиров Б.Б., Дышекова Ф.Ф., Коков З.А., Кясова О.Х., Таова Т.М., Бесланеева З.О., Хоконов Х.Б. Экспериментальная установка для изучения смачиваемости жидкометаллическими расплавами поверхностей твердых тел // Известия РАН. Серия Физическая. 2017. Т. 81, № 5. С. 703–708.
16. Алчагиров Б.Б., Дадашев Р.Х., Дышекова Ф.Ф., Канаметова О.Х., Элимханов Д.З. Изучение поверхностных свойств жидкостей с использованием современных автоматизированных экспериментальных установок // Нальчик: КБГУ. 2021. 144 с.
17. Алчагиров Б.Б., Дышекова Ф.Ф., Карамурзов Б.С., Таова Т.М., Хоконов Х.Б. Смачиваемость реакторных сталей 12X18H10T и ЭК-173 эвтектическим расплавом PbBi и его сплавами с литием // Известия РАН. Серия Физическая. 2016. Т. 80, № 11. С. 1570–1575.
18. Jasnow D. Critical phenomena at interfaces // Rep. Prog. Phys., 1984. V. 47, N 9. P. 1059–1132.
19. Marmur A. Hydro – hygro – oleo – omni-phobic? Terminology of wettability classification // Soft Matter. 2012. V. 8, N 26. P. 6867–6870.
20. Della Volpe C., Siboni S. Use, abuse, misuse and proper use of contact angles: a critical review // Reviews of Adhesion and Adhesives. 2015. V. 3, N 4. P. 365–385.
21. Fiflis P., Press A., Xu W., Andruczyk D., Curreli D., Ruzic D. N. Wetting properties of liquid lithium on select fusion relevant surfaces // Fusion Engineering and Design. 2014. V. 89, N 12. P. 2827–2832.
22. Алчагиров Б.Б., Дышекова Ф.Ф., Коков З.А., Кясова О.Х., Таова Т.М., Бесланеева З.О., Хоконов Х.Б. Экспериментальная установка для изучения смачиваемости жидкометаллическими расплавами поверхностей твердых тел // Известия РАН. Серия Физическая, 2017. Т. 81, № 5. С. 703–708.
23. Protsenko P., Terlain A., Jeymond M., Eustathopoulos N. Wetting of Fe–7.5% Cr steel by molten Pb and Pb–17Li // J. Nuclear Materials. 2002. V. 307. P. 1396–1399.

24. Williamson J.C., Weatherford Emily E., Makayla M. Den Beste, K. Caroline Riley. Off-critical wetting layer divergence at the liquid/vapor interface of binary liquid mixtures // J. Chemical Physics. 2022. V. 157, N 8. P. 13–18.
25. Prozenko P., Terlain A., Traskine V., Eustathopoulos N. The role of intermetallics in wetting in metallic systems // Scripta Materialia. 2001. V. 45. P. 1439–1445.
26. Проценко П.В. Смачивание поверхности и границ зерен тугоплавких металлов легкоплавкими расплавами: автореф. дис.... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2002. 24 с.

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ВНУТРЕННИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА ЭЛЕКТРОХРОМНЫЙ ПРОЦЕСС В МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУРАХ

Багов А.М.*, Хуболов Б.М., Жабоев Ж.Ж.

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

*vegros@rambler.ru

Рассмотрено качественное влияние физических условий – внутренних электрических полей и приповерхностных барьеров – на формирование процессов электрохромного окрашивания в многослойной системе: тонкая пленка оксида индия, легированная оловом (JTO)/оксидная вольфрамовая бронза $MxWO_3$ /электролит. Определяющим фактором обозначены наномасштабные переходные слои в этой системе, обусловленные градиентом поля, наложенного в процессе вакуумной концентрации, внутреннего электрического поля.

Ключевые слова: оксидная вольфрамовая бронза, монокристалл, тонкая пленка, электрохромный эффект, аморфная структура.

ON THE INFLUENCE OF INTERNAL ELECTRIC FIELDS ON THE ELECTRONIC PROCESS IN MULTILAYER NANOSIZED STRUCTURES

Bagov A.M., Khubolov B.M., Zhaboev Zh.Zh.

Kabardino-Balkarian State University

The influence of physical conditions – internal electric fields and surface barriers – on the formation of electrochromic coloration processes in a multilayer system: a thin film of indium oxide doped with tin (JTO)/oxide tungsten bronze $MxWO_3$ /electrolyte is considered qualitatively. The determining factor is the nanoscale transition layers in this system, because of the gradient of the field imposed in the process of vacuum concentration, internal electric field.

Keywords: oxide tungsten bronze, monocrystal, thin film, electrochromic effect, amorphous structure.

Для развития физических представлений об электрохромизме оксидных вольфрамовых бронз (ОВБ) рассмотрим одно из объемных свойств – проводимость. Величины и температурные зависимости электропроводимости (σ) у ОВБ переменного состава $MxWO_3$ (где M – Li , Na , K , Cs , Tl ; $0,3 \leq x \leq 0,9$) отличаются по литературным данным для разных x . У бронз состава $Na_{0,9}WO_3$ наблюдается высокая проводимость металлического типа, а с уменьшением она меняется (снижается) по величине и становится проводимостью полупроводникового типа с электронами в качестве основных носителей заряда [1]. Это естественно, так как по составу она приближается при этом к оксиду вольфрама ($x \rightarrow 0$), а многие оксиды в той или иной мере проводят электрический ток за счет подвижных электронов или дырок.

Оксиды переходных металлов (ОПМ) и, в частности оксидные вольфрамовые бронзы (ОВБ) [2] интенсивно изучаются как материалы для многих областей современной электроники. Однако механизм поглощения центрами окраски наводимыми приложенным напряжением или пропущенным током, остается дискуссионным [3–5]. Все модели электрохромизма в триоксиде вольфрама (WO_3) и в оксидных вольфрамовых бронзах (ОВБ), в том числе и аналитические [6], основывались на двух положениях: – электрохромное окрашивание обусловлено инжекцией протонов и электронов в электрохромный материал (ЭХМ); – вследствие такой инжекции образуется водородно-вольфрамовая бронза, ответственная за электрохромный эффект.

Отсюда следует несколько фундаментальных заключений о том, что следует ожидать с физической точки в поведении ОВБ, когда они использованы в качестве электродов в электрохромных устройствах (ЭХУ).

Результаты и их обсуждение

У бронз с металлической проводимостью концентрация свободных электронов велика. С позиции зонной теории запрещенная зона отсутствует у металлов уровень Ферми (электрохимический потенциал электронов μ_e) совпадает (либо близок) с нижней границей зоны проводимости. Такие проводники в качестве электродов отличаются тем, что в процессах электролиза электрическое поле не проникает в объем электрода; наложенное извне напряжение меняет напряженность поля лишь в двойном электрическом слое и объеме электролита.

Изменение величины X в ОВБ в зависимости от ее состава приводит к изменению μ_e (уровня Ферми) и, следовательно, работы выхода электрона. Поэтому контактная разность потенциалов может возникать не только на границе ОВБ/электролит, но и на контакте двух, даже однотипных, но разных по составу бронз. В последнем случае градиент электрического поля должен возникать внутри (в объеме) твердого тела в месте спая двух бронз. Как это может проявиться в электрохромизме рассмотрим в дальнейшем. Электрохромный эффект – процесс изменения характера взаимодействия электромагнитного излучения, падающего на конденсированное тело, при изменении кинетических характеристик электронной подсистемы данного тела. При этом электролитический контакт лишь обеспечивает инжекцию дырок или электронов в электрохромный материал. При таком подходе к электрохромному процессу становятся едиными и механизмы термохромизма и электрохромизма, в которых падающее излучение или термонагрев обеспечивают изменение кинетических характеристик электронной подсистемы фотохромного или термохромного материала.

С точки зрения физики конденсированного состояния электрохромный эффект состоит из двух электронных процессов в конденсированной системе. Во-первых, инжекции (экстракции) электронов (дырок) на локализованные состояния вблизи уровня Ферми на состояния на границе электрохромный материал/жидкий электролит (твердый электролит). Локализованные состояния создаются группой атомов, в которую входят ион вольфрама $W(+6)$, ион $Li(+1)$, $Na(+1)$, $K(+1)$, $Cs(+1)$ в ОВБ, или ион $H(+1)$ в триоксиде вольфрама и вакансии кислорода $V(O^-)$. Во-вторых, электронного перехода: внутрицентрового $d-d$ перехода или перехода с переходом заряда типа металл-лиганд (ПЗМЛ). Обедненные по щелочному металлу ОВБ с низкой полупроводниковой проводимостью (особенно напыленные на подложку с ЛТО тонкие пленки бронз) не могут быть идентичны металлическому электроду. При электролизе внешнее напряжение частично падает на слой бронзы, меняя напряженность поля в ее объеме и энергию заряженных частиц. Как следствие становится возможным протекание химических (окислительно-восстановительных) процессов с участием самого материала (оксида, ОВД), что хорошо известно в явлениях электрохромизма на чистых оксидах. Физически это означает заполнение или освобождение определенных электронных уровней. Например, электрохимическое восстановление эквивалентно с точки зрения физики заселению определенных уровней электронами. Как правило, это сопровождается изменением цвета, т. е. изменением энергии электронных переходов, чем и обусловлен электрохромизм оксидов. Кроме того, химическое превращение оксида (окисление и восстановление) при наложении электрического поля означает также изменение состава вещества. Меняется энергия частиц в кристаллической решетке, в том числе электрохимический потенциал электронов, т. е. уровень Ферми. Поэтому электрохромный слой своеобразен по сравнению с обычными полупроводниками. В нем меняются во времени важнейшие физические характеристики (уровень Ферми, работа выхода, проводимость, энергия поверхности и энергия адсорбции на границе с электролитом) непосредственно в процессе окрашивания и обесцвечивания. На это расходуется энергия электрического поля и заряд, а зависимость от времени приводит к явлениям гистерезиса и запаздывания в установлении стационарного тока, потенциала и других параметров (например, эстанса, т.е. энергии поверхности) после наложения внешних напряжений в импульсном или динамическом режиме.

Рассмотрим некоторые особенности в поведении монокристаллов натрий-вольфрамовой бронзы в исходном состоянии и подвергнутой анодной обработке. Одно различие между поверхностью исходного монокристалла бронзы, не обладающего электрохромными свойствами, и его гранью, подвергнутой анодированию, в настоящее время достаточно хорошо известно. Оно заключается в пониженной концентрации натрия в поверхностном слое грани после анодирования. Условно можно представить себе контакт обедненного по натрию поверхностного слоя с объемом бронзы, не затронутых анодной обработкой, как $p-n$ -переход. Резкой границы между слоем на поверхности и объемом в одном кристалле

быть не может, и переход от однородного состава бронзы в объеме к переменному вблизи поверхности, по нашему мнению, постепенный и монотонный. Несмотря на размытость границы, физически, из-за отличий в μ_e и концентрации свободных электронов (в объеме они выше) возникает градиент потенциала и электрическое поле внутри обедненного слоя. Это по сути дела возникновение диффузионного электрического поля в неравномерно легированном полупроводнике. При этом поверхность кристалла приобретает электрохромные свойства. Следовательно, смысл и значение анодной обработки заключается в следующем: электрическое поле первоначально отсутствует в кристалле и не проникает в него (как и в металлический электрод) при слишком больших внешних напряжениях во время электролиза и электрохромизм отсутствует. Но после анодирования поле существует в поверхностном слое даже в отсутствии дальнейших внешних воздействий, и бронза окрашивается и обесцвечивается при варьировании потенциала. Физическая природа этой особенности монокристаллов натрий-вольфрамовой бронзы состава $Na_{0,9}WO_3$ была исследована нами методами пронографии и ядерных реакций [7].

Исследование показало их высокое структурное совершенство. Обеднение по натрию приповерхностного слоя присутствует и при катодной, и при анодной поляризации, и глубина обеднения растет с ростом времени поляризации и величины напряжения.

Технологически в целях улучшения характеристик электрохромных устройств (ЭХУ) тонкие пленки бронз наносятся поверх слоя полупроводника с более высокой проводимостью (JTO). Отличия в составе и физических свойствах слоев бронзы и полупроводника (JTO) велики. Концентрация подвижных электронов проводимости весьма сильно отличаются. Считая напыленную бронзу тоже электронным полупроводником, можно сказать, что при ее напылении формируется контакт двух полупроводников n -типа. Причем более высокая концентрация свободных электронов в проводящем слое JTO создает почти полную аналогию контакту обедненный слой/объем бронзы на монокристалле. Так же, как и там, в напыленном слое бронзы на границе с JTO образуется пространственный заряд и возникает градиент электрического поля вследствие перехода электронов из JTO в бронзу. Отличие может заключаться в однородном химическом составе напыленного слоя бронзы по толщине в сравнении с обедненным слоем на монокристалле. Если напыление проведено качественно, а толщина больше области пространственного заряда, то электрическое поле может быть не диффузионного типа и не распространяться на всю толщину напыленного слоя бронзы. Но принципиального значения такого рода отличие не имеет, так как напыленные пленки приобретают электрохромные свойства сразу в процессе изготовления и не требуют предварительной анодной обработки. Таким образом достаточным условием для электрохромного окрашивания является существование электрического поля внутри активного слоя бронзы.

Исследование электропереноса в бинарных металлических системах при контактном плавлении методом электрокристаллизации, также представляет интерес для сравнительного анализа [8, 9]. С учетом сказанного можно объяснить основные экспериментальные результаты, обычно наблюдающиеся в исследованиях. На монокристалле ОБВ потенциодинамические измерения обнаруживают очень значительную разницу в величинах тока [10], который протекает до и после образования электрохромного слоя. Токи в несколько раз больше на окрашивающемся кристалле, причем степень анодирования оказывает влияние на возрастание тока. Этот результат можно объяснить, учитывая основное условие окрашивания – существование электрического поля внутри электрохромного слоя.

Во-первых, внешнее напряжение должно преодолевать влияние этого поля, чтобы поток электронов мог протекать через электрохромный слой. Для этого требуется переформирование пространственного заряда на границе слой/объем так, чтобы могло происходить изменение напряженности поля, соответствующее протеканию электронов в ту или иную сторону. На переформирование расходуется определенная часть заряда за счет токов смещения, которые увеличивают общий ток. Чем сильнее анодирование, тем глубже в кристалл проникает обедненный слой и, следовательно, шире область электрического поля и тем больше токи смещения.

Во-вторых, широко распространено убеждение в образовании водородно-вольфрамовых бронз с формулой типа $Na_xH_yWO_3$ или даже H_xWO_3 . Очевидно, надо говорить не о химических соединениях, а лишь о существовании протонов в кристаллической решетке, когда речь идет о монокристалле Na_xWO_3 .

Протоны – дополнительные электронные уровни, образующие необходимые энергетические условия для электронного окрашивания. С наших позиций эти условия создаются электрическим полем внутри электрохромного слоя. Смещение поля в одном направлении (катодное смещение потенциала) способствует проникновению протонов в объем и нахождению их там, обратное смещение (анодное) препятствует и заставляет их удаляться в электролит. При этом процесс насыщения слоя водородом

увеличивает величину тока поляризации, потому что на это, также как на удаление из слоя, расходуется заряд. Это вторая возможная причина роста токов после анодирования кристалла.

В-третьих, анодная обработка монокристалла, изменяет свойства поверхностного слоя, приводит к возрастанию токов на потенциодинамических J, φ (ток-потенциал) – кривых во всем интервале циклирования потенциала, кроме анодного предела. Там ток остается близким к нулю, как и до анодирования, т. е. в данном случае влияние сформированного элетрохромного слоя не проявляется. Это легко понять, учитывая смещение электрического поля, существующего в слое. При анодной поляризации потенциал бронзы увеличивается, и переход электронов должен происходить из обедненного слоя, где их концентрация выше. Смещение поля увеличивает электрический барьер для перехода электронов в обратном направлении, а диффузионный дырочный ток, который мог бы протекать беспрепятственно, по-видимому, также мал, как и для анодирования из-за незначительной концентрации дырок в объеме бронзы. В этих условиях в области объемного заряда в полупроводнике (электрохромном слое) образуется обедненный носителями заряда слой с пониженной проводимостью (так называемый запорный слой). При воздействии внешнего поля на полупроводник значительная часть напряжения падает на запорном слое, и анодный ток падает по мере формирования и утолщения такого слоя вместо того, чтобы увеличиваться с ростом анодной поляризации. В электрохимических исследованиях иногда называют такое явление пассивированием, но не всегда точно дают физическое определение этому понятию.

В-четвертых, при окрашивании напыленных пленок бронзы, наблюдается большое разнообразие в интенсивности цвета, скорости его появления и исчезновения, в величинах напряжений, необходимых для окрашивания. Часто отжиг напыленных пленок способствует улучшению их электрохромных качеств. Отмечается влияние температуры подложки во время напыления и других условий формирования пленок на вышеперечисленные параметры. Такого рода экспериментальные факты легче обнаружить, чем объяснить. Температурные условия могут приводить к перекристаллизации, текстурированию фазовым, и химическим превращениям, если они подтверждаются аналитически. Но протекание таких процессов являясь первопричиной изменения электрохромных свойств все же не объясняет физическую сущность этого изменения, которая заключается, прежде всего, во вновь возникающих энергетических условиях. Если произошли температурные процессы, например, исчезла окраска напыленной пленки при отжиге, возросла скорость или контрастность окрашивания при воздействии внешних напряжений и таким образом, с нашей точки зрения, ставшие иными состав и структура меняют электронные свойства пленок (работу выхода, концентрацию и подвижность носителей заряда) и, следовательно, энергетические условия на контакте пленки с подложкой (слоем ЛТО), от которых зависит контактная разность потенциалов и формирование пространственного заряда в полупроводнике. Поэтому физические параметры возникающего электрического поля в пленках (напряженность, глубина проникновения) могут быть очень разнообразны по множеству причин. Как утверждалось выше, зависят в свою очередь электрохромные свойства пленок. Поясним это на примерах.

Предположим, толщины двух однотипных по составу пленок отличаются, а внешнее напряжение на них одинаково. Тогда напряженности внешних полей в пленках будут разными. Наложение их на контактную разность потенциалов будет увеличивать или уменьшать собственный потенциальный барьер тоже не одинаково. Отсюда отличие в величинах тока и, следовательно, в скоростях окрашивания.

Время напыления пленки составляет от одной до нескольких минут. Будем считать, что оно слишком мало для формирования пространственного заряда в пленке из-за недостаточно высокой температуры и медленной диффузии электронов. Тогда, чтобы установился равновесный электронный контакт, требуется дополнительное время или нагрев. Поэтому отжиг может повлиять на электрохромные свойства пленки.

Предположим, при напылении пленок в одном случае допущено по какой-либо причине незначительное отклонение по составу, не контролируемое и не обнаруживаемое химическим анализом. Причинами могут быть неоднородность материала для напыления, случайные загрязнения на подложке или в вакуумной камере. Поскольку пленка – полупроводник, то отклонение может заметно сказаться на физических свойствах пленки (проводимость, концентрация носителей, заряд поверхности). Не случайно в технологии тонкопленочных наносистем уделяют огромное влияние чистоте полупроводниковых материалов, чтобы получать стабильные и надежные электронно-дырочные переходы с регулярными характеристиками. Нерегулярность характеристик – одна из самых распространенных «неприятностей» в создании полупроводниковых контактов с большой площадью. В нашем случае она может приводить к неравномерному окрашиванию или к разному быстрдействию электрохромных устройств.

Электрохромные устройства, являясь многослойными планарными наноструктурами, базируются на неупорядоченных тонких пленках сложных оксидов. При толщинах отдельных слоев в десятки и сотни нанометров и используемых рабочих напряжениях, величины электрических полей, как правило, лежат в предпробойных значениях для используемых материалов. Однако широкий спектр возможных применений планарных электрохромных наноструктур оправдывает любые исследовательские и финансовые затраты на их разработку.

Библиография

1. Хуболов Б.М., Хоконов Х.Б., Подлинов В.П. Исследование температурной зависимости проводимости в тонких пленках натрий-вольфрамовых бронз // Поверхность. 2003. № 2. С. 88–93.
2. Котванова М.К., Перов Э.И. Синтез и исследования электропроводящих оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама // Фундаментальные исследования. 2004. № 3. С. 125–135.
3. Ghang J.F., Gilbert B.L., San T.J. Electrochromic Systems for Display Applications // Soc. Solid Science and Technology. 1975. V. 127, N 7. P. 955–962.
4. Colton R.J., Guzman A.M., Rabalais J.W. Photochromism and Electrochromism in Amorphous Transition Metal Oxide Films // Accounts Chemical Research Journal. 1978. V. 11, N 4. P. 170–176.
5. Секушин Н.А. Электрохромизм аморфных тонких пленок WO_3 в условиях дефицита протонов // Электрохимия. 2009. Т. 45, № 2.
6. Фаунен Б.В., Кренделл Р.С. Электрохромные дисплеи на основе WO_3/BKN : Дисплеи. М.: Мир, 1982. С. 228–266.
7. Хуболов Б.М., Арбузов В.Я. Исследование приповерхностного слоя монокристаллов натрий-вольфрамовых бронз методами протонографии и ядерных реакций // Вестник КБГУ. Серия Физические науки. 2002. № 7. С. 23–25.
8. Bagov A.M., Tamaev T.Kh., Khasanov A.I., Uspazhiev R.T., Gachaev A.M., Zubkhadzhiyev M.A.V. Phase formation in contacting zinc melting with indium and stannic in the presence of strontium impurity and microhardness of derived alloys // In book: Proceedings of the International Symposium «Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research» (ISEES 2018). International Symposium on Engineering and Earth Sciences. Ser. «Advances in Engineering Research». 2018. P. 142–145.
9. Bagov A.M., Tamaev T.Kh., Khasanov A.I., Zubkhadzhiyev M.A.V. Influence of electric transfer on mutual diffusion and macroscopic flow in binary melts growing during contact melting // In book: Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology. Proceedings of the International Symposium «Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research» dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019). 2019. P. 153–156.
10. Хуболов Б.М. Электрохромизм натрий-вольфрамовых бронз: дисс. канд.-мат. 01.04.07. Нальчик: КБГУ, 1990. 156 с.

ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ТЕЛ С ПЛОСКОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Канаметов А.А.

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

kanametov_a@mail.ru

Рассматривается динамическое взаимодействие нейтрального тела цилиндрической формы с плоской поверхностью в случае, когда движение тела происходит параллельно поверхности. Показано, что как для параллельной, так и для перпендикулярной ориентации ван-дер-ваальсова сила трения значительно меньше силы, статического притяжения.

Ключевые слова: сила Ван-дер-ваальса, ван-дер-ваальсово трение, нанотрубка, атомно-силовая микроскопия и спектроскопия.

VAN-DER -WAALS INTERACTION OF CYLINDRICAL BODIES WITH A FLAT SURFACES

Kanametov A.A.

Kabardino-Balkarian State University

Dynamical interaction of an neutral cylindrical body moving parallel to the flat surface is considered. For the both of perpendicular and parallel orientation of nanotube dynamical frictional forces are much smaller than the static attractional one.

Keywords: Van der Waals forces, Van der Waals friction, nanotube, atomic force microscopy and spectroscopy.

Статья является продолжением работы [1], в которой рассматривалось динамическое ван-дер-ваальсово (ВДВ) взаимодействие между зондом атомно-силового микроскопа (АСМ) и плоским образцом в модели сплошной среды. В этот раз акцент сделан на тела цилиндрической формы (наностержни, нанотрубки, нановис커сы и т.д.).

С одной стороны, это вызвано тем, что тела цилиндрической формы часто рассматриваются в качестве рабочих элементов устройств нано- и микросистемной техники. В частности, в сканирующей зондовой микроскопии нанотрубки углерода, как показано в работе [2] могут быть эффективными чувствительными элементами, обеспечивающими атомарное разрешение, а в [3] показано, что модифицированные углеродные нанотрубки могут быть химически чувствительными сенсорами. Не меньший интерес при этом представляют и неуглеродные нанотрубки, многочисленность модификаций которых хорошо известна [4]. Простота геометрии нанотрубки, частично упрощающая методы контроля ее формы в сочетании с уникальными механическими свойствами являются дополнительными факторами, определяющими перспективность ее применения в методиках сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) в качестве зондирующего элемента.

С другой стороны, те же факторы играют положительную роль при решении вопросов фундаментального характера, связанных с механизмами возникновения флуктуационно-электромагнитного взаимодействия между покоящимися и движущимися друг относительно друга телами.

В статье будут рассматриваться тела сравнительно малых размеров (относительно размеров серийных зондов АСМ), однако, полученные результаты могут быть применены и для тел микронных размеров, при условии корректного учета эффектов запаздывания. В отсутствии электрических и магнитных полей для нейтральных (незаряженных и немагнитных) тел взаимодействие обусловлено

динамическими силами ВДВ. В режиме латерального движения, когда пробное тело движется вдоль поверхности образца, возникают силы ВДВ притяжения (ВДВП) и силы ВДВ трения (ВДВТ).

Первые применения аддитивного приближения для расчета притягивающих сил ВДВ между нанотрубкой и плоским образцом, по-видимому, были предприняты в работе [2]. При этом рассматривалось только консервативное взаимодействие, а отталкивательная часть потенциала взаимодействия моделировалась комбинацией потенциала Морзе и отталкивательной части потенциала Леннарда-Джонса. Учет же динамических эффектов не проводился до сих пор. Кроме того, известно, что для калибровочных целей в АСМ и в вопросах уточнения фундаментальных механизмов ВДВ взаимодействия ключевое значение имеет корректный учет не только геометрии взаимодействующих тел, но и их взаимной ориентации. В этой связи представляется актуальной задача разработки теоретической модели динамического ВДВ взаимодействия тел цилиндрической формы с плоской проводящей поверхностью с учетом их относительного движения и взаимной ориентации.

Следуя алгоритму рассуждений работы [1] воспользуемся общим выражением для динамической силы ВДВ, действующей на нейтральную наночастицу, движущуюся параллельно поверхности (см. формулу (1) в [1]). При одинаковой температуре частицы и образца, силы, действующие между ними, запишутся в виде двух выражений:

$$F_z = -\frac{3}{4\pi} \frac{\hbar}{z^4} r^3 I_z(\omega), \quad (1)$$

$$F_x = -\frac{3}{8\pi} \frac{\hbar^2 V}{z^5} \frac{r^3}{k_B T} I_x(\omega), \quad (2)$$

где z – расстояние между наночастицей и образцом, V – скорость частицы, T – температура частицы и образца, $\hbar$ и k_B – постоянные Планка и Больцмана, F_z – сила ВДВП, F_x – сила ВДВТ, а функции $I_z(\omega)$ и $I_x(\omega)$ определяются так же, как и в [1]. В силу того, что рассматриваемые расстояния, на которые пробное тело отдалено от поверхности не превышает 100 нм, эффекты запаздывания не принимаются в расчет. Рассуждая далее так же, как и в работе [1] после интегрирования по объему пробного тела, получим конечные выражения для сил ВДВТ и ВДВП. Для нанотрубки при нормальной к поверхности ориентации (НО) будем иметь

$$F_z = -\frac{9\hbar}{16\pi^2} I_z(\omega) (G_z(z, R, H, d)), \quad (3)$$

$$F_x = -\frac{9}{32\pi^2} \frac{\hbar^2 V}{k_B T} I_x(\omega) (G_x(z, R, H, d)), \quad (4)$$

где геометрические факторы $G_z(z, R, H, d)$ и $G_x(z, R, H, d)$ зависят только от параметров геометрии полый нанотрубки толщиной d , радиусом R и длиной H и имеют вид

$$G_z(z, R, H, d) = -\frac{\pi}{3} (R^2 - (R-d)^2) \left(\frac{1}{(z+H)^3} - \frac{1}{z^3} \right), \quad (5)$$

$$G_x(z, R, H, d) = -\frac{\pi}{4} (R^2 - (R-d)^2) \left(\frac{1}{(z+H)^4} - \frac{1}{z^4} \right). \quad (6)$$

Заметим, что полученные выражения справедливы для полых нанотрубок с открытыми концами и при незначительной модификации (3) и (4) могут быть применены для нанотрубок с закрытыми концами, в том числе заполненных другим веществом. Отметим так же, что выражения (5) и (6) полностью согласуются с результатами, следующими из [5].

При параллельной ориентации (ПО) силы притяжения и трения после интегрирования по объему нанотрубки принимают вид:

$$F_z = -\frac{9\hbar}{16\pi^2} I_z(\omega) (G_z^e(z, R, H) - G_z^i(z, R, H, d)), \quad (7)$$

$$F_x = -\frac{9}{16\pi^2} \frac{\hbar^2 V}{k_B T} I_x(\omega) (G_x^e(z, R, H) - G_x^i(z, R, H, d)), \quad (8)$$

а соответствующие геометрические факторы $G_z^e(z, R, H)$, $G_x^e(z, R, H)$, $G_z^i(z, R, H, d)$, и $G_x^i(z, R, H, d)$, имеют вид

$$G_z^e(z, R, H) = \pi H \left(\frac{R^2 (z+R)}{((z+R)^2 - R^2)^{5/2}} \right), \quad (9)$$

$$G_z^i(z, R, H, d) = \pi H \left(\frac{(R-d)^2(z+R)}{\left((z+R)^2 - (R-d)^2\right)^{5/2}} \right), \quad (10)$$

$$G_x^e(z, R, H) = \frac{\pi H R^2}{4} \left(\frac{4(z+R)^2 + R^2}{\left((z+R)^2 - R^2\right)^{7/2}} \right), \quad (11)$$

$$G_x^i(z, R, H, d) = \frac{\pi H (R-d)^2}{4} \left(\frac{4(z+R)^2 + (R-d)^2}{\left((z+R)^2 - (R-d)^2\right)^{7/2}} \right). \quad (12)$$

Выражения (7)–(12), как следует из литературного обзора, ранее не были получены другими авторами. Как и в [1] в качестве материалов пробного тела и образца выберем золото, нанотрубки и наностержни которого теоретически исследовались в работе [6]. В силу малой изученности диэлектрических свойств наноструктур золота, в качестве модели диэлектрической проницаемости для них, так же, как и для объемного образца, используем низкочастотное приближение (см. (4) в [1]), причем для дипольной поляризуемости $\alpha(\omega)$ частички вещества нанотрубки воспользуемся классической моделью

$$\alpha(\omega) = r^3 \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2}, \quad (13)$$

где r – радиус наночастицы, $\varepsilon(\omega)$ – частотно зависящая диэлектрическая проницаемость материала нанотрубки. В статье [6] показано, что с ростом числа атомов в нанотрубке из золота ее свойства становятся ближе к свойствам хороших проводников, поэтому принимая с удовлетворительной точностью статическую проводимость золота равной $\sigma = 1.85 \cdot 10^{17} \text{ с}^{-1}$ получим, что частотные интегралы $I_z(\omega)$ и $I_x(\omega)$ дадут значения, различающиеся на 5 порядков величины, причем значения $I_z(\omega)$ больше значений $I_x(\omega)$. Таким образом, как и ожидалось для выбранной модели, функции диэлектрической проницаемости силы ВДВТ будут значительно слабее сил ВДВП. При $T=300 \text{ К}$, $V=1 \text{ м/с}$ (скорости движения нанотрубки выберем равными типичным скоростям движения зондов АСМ), $R=5 \text{ нм}$, $H=50 \text{ нм}$ и $d=0.5 \text{ нм}$, проведем расчеты для нанотрубки, ориентированной перпендикулярно поверхности.

Результаты расчетов приведены в виде универсальных зависимостей абсолютных значений силы от относительного расстояния, нормированного на радиус нанотрубки (рис. 1а, 1б). Как видно из рис. 1а абсолютные значения сил ВДВТ очень малы и примерно на 4 порядка величины меньше сил ВДВП для протяженных зондов АСМ микронных размеров. Это значит, что измерение сил ВДВТ между хорошо проводящими наночастицей и образцом еще более затруднительно, чем для протяженных зондов АСМ.

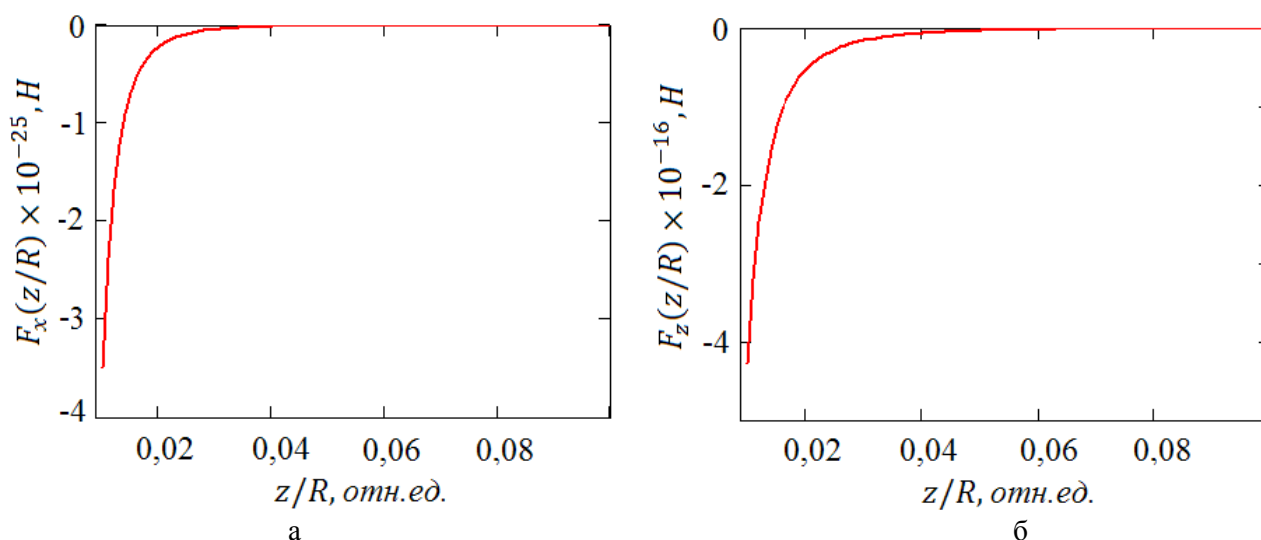


Рис. 1. Абсолютные значения силы ВДВ в зависимости от относительного расстояния z/R между нанотрубкой из золота (НО) и поверхностью золота:
а) – сила ВДВТ, б) – сила ВДВП. R – внешний радиус нанотрубки

Значения сил ВДВП (рис. 1б) нанотрубки к образцу меньше типичных значений для зондов АСМ на 2–3 порядка величины. Такое расхождение между величинами сил ВДВТ и ВДВП при сравнении с

силами на протяженном зонде объясняется разницей в значениях функций $I_z(\omega)$ и $I_x(\omega)$. В целом же, полученные значения ВДВП хорошо согласуются с результатами других авторов. Отметим, что на рисунках 1а и 1б показаны результаты только для НО нанотрубки.

При рассмотрении результатов для ПО ничего принципиально нового не наблюдается и все выводы, сделанные для рис. 1, справедливы и в этом случае тоже. Единственная особенность результатов расчета при ПО состоит в том, что значения сил, полученных для нее немного (примерно на порядок) выше значений для НО. Это хорошо видно из рис. 2, на котором показано отношение сил при НО к силам при ПО для ВДВТ (а) и ВДВП (б). Практически во всем диапазоне расстояний силы при НО меньше сил при ПО, причем на расстояниях примерно 0,25 отн. ед. наблюдается минимум отношения их значений, а на далеких расстояниях, очевидно, они сравниваются по величине.

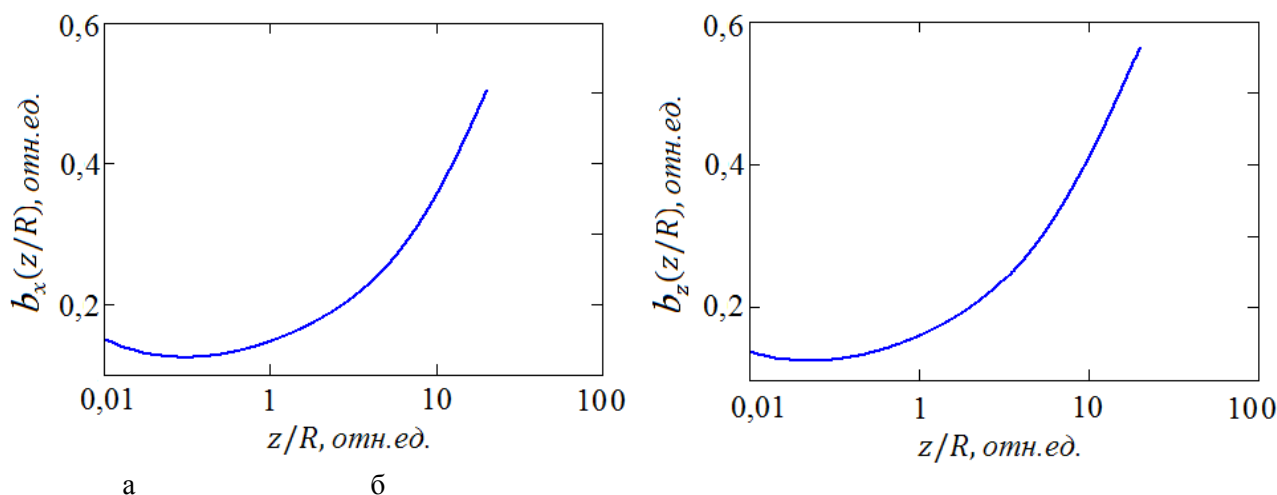


Рис. 2. Отношение сил ВДВ при НО к силам при ПО в зависимости от относительного расстояния z/R между нанотрубкой из золота и поверхностью золота: а) – отношение сил ВДВТ, б) – отношение сил ВДВП. R – внешний радиус нанотрубки

Таким образом, из результатов расчета следует, что в устройствах нано – и микросистемной техники, и в частности в СЗМ, где проводящие нанотрубки используются в качестве подвижных чувствительных элементов динамические силы ВДВТ не играют ощутимой роли. Однако, как следует из [6], чем меньше атомов в нанотрубке из золота, тем ближе ее свойства к полупроводникам и диэлектрикам, а значит – абсолютные значения сил ВДВТ могут значительно возрасти.

Библиография

1. Канаметов А.А., Кодзоков А.Х. Динамическая сила Ван-дер-Ваальса при движении зонда АСМ параллельно поверхности // Известия КБГУ. 2023. Т. 13, № 1. С. 21–24.
2. Дедков Г.В., Рехвиашвили С.Ш. Нанотрубки и силовые взаимодействия в атомно-силовом микроскопе // ЖТФ. 1999. Т. 69, № 8. С. 124–127.
3. Запороцкова И.В., Борозина Н.П., Пархоменко Ю.Н., Кожитов Л.В. Сенсорные свойства углеродных нанотрубок // Известия ВУЗов. Материалы электронной техники. 2017. Т. 20, № 1. С. 5–21.
4. Ivanovskii A.L. Non-carbon nanotubes: synthesis and simulation // Russian Chemical Reviews. 2002. V. 71, N 3. P. 175–194.
5. Дедков Г.В., Канаметов А.А., Дедкова Е.В. Электростатические и ван-дер-ваальсовы силы в воздушном контакте зонда атомно-силового микроскопа с проводящей поверхностью // ЖТФ. 2009. Т. 79, № 12. С. 79–85.
6. Миронов Г.И., Пекпатрова А.Г. Электронная структура золотых нанотрубок хиральности (5,0) в модели Хаббарда // Известия ВУЗов. Поволжский регион. Физико-математические науки. 2021. № 4. С. 140–154.

ЗАДАЧИ С ФАЗОВЫМИ ПЕРЕХОДАМИ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА БИОТКАНИ

Кудасева Ф.Х.

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

kfatimat@yandex.ru

Для исследования динамики температурного поля, а также для математических расчетов и прогнозирования в работе построена математическая модель в виде задачи с фазовыми переходами. Получены новые методы исследования возникающей одномерной задачи с фазовыми переходами при низкотемпературном воздействии на биологические ткани. Разработаны программы предложенных вычислительных алгоритмов на основе построенных математических моделей и проведены численные расчеты на ЭВМ.

Ключевые слова: низкотемпературный процесс, криовоздействие, биологическая ткань, математическое моделирование, задачи с фазовыми переходами.

TASKS WITH PHASE TRANSITIONS UNDER LOW-TEMPERATURE EXPOSURE TO BIOLOGICAL TISSUES

Kudayeva F.Kh.

Kabardino-Balkarian State University

To study the dynamics of the temperature field, as well as for mathematical calculations and forecasting, a mathematical model is constructed in the form of a problem with phase transitions. New methods have been obtained for investigating the emerging one-dimensional problem with phase transitions under low-temperature exposure to biological tissues. The programs of the proposed computational algorithms based on the constructed mathematical models have been developed and numerical calculations on a computer have been carried out.

Keywords: low-temperature process, cryotherapy, biological tissue, mathematical modeling, problems with phase transitions.

Введение

В настоящее время процесс низкотемпературного воздействия на биологические ткани занимает устойчивые позиции в современной биотехнологии, физиологии, медицине.

При низкотемпературном воздействии на биологическую ткань происходит изменение температуры, что приводит к изменению его физического состояния, происходит фазовый переход. На поверхности фазового перехода все время сохраняется постоянная температура. При движении поверхности фазового перехода происходит выделение скрытой теплоты кристаллизации. Решение этой проблемы требует определения температурного поля в разных частях области биологической ткани, характеризующиеся различными теплофизическими характеристиками. Возникает также граница раздела этих зон, которая называется свободной (подвижной) границей, являющаяся неизвестной и требующая определения.

В процессе низкотемпературного воздействия на биологическую ткань, образуется полностью пораженный объем ткани, ограниченный изотермой криопоражения, объем замороженной ткани, ограниченный изотермами криопоражения и замораживания, объем охлажденной ткани, ограниченной изотермами замораживания и влияния криовоздействия, вне которой тепловое возмущение отсутствует. Образовываются фазы и границы раздела этих фаз. На динамику замораживания влияет геометрия охлаждающей поверхности криозонда и ее температура, теплофизические характеристики замороженной

и незамороженной биологической ткани, ее структура, метаболическая скорость теплообразования, скорость кровотока, температура крови и условия теплообмена на поверхности биологической ткани.

Поэтому наиболее подходящими для исследования динамики температурного поля, для математических расчетов и прогнозирования являются задачи со свободными границами (задачи типа Стефана, задачи с фазовыми переходами, задачи с подвижными границами), относящиеся к наиболее сложным задачам математической физики [1, 2].

По теплофизическому смыслу возникающие задачи характеризуются следующими особенностями: существование предельных стационарных решений, монотонная зависимость температурного поля от одной из пространственных координат при фиксированных остальных координатах и времени; возникновение внутренних источников тепла, зависящих от температуры ткани. Существование предельных стационарных решений дает возможность рассматривать более простые стационарные задачи, позволяющие определять максимальные размеры зон криопоражения и замораживания биологической ткани. Монотонность дает возможность осуществить переход к практически более предпочтительным постановкам задач с фазовыми переходами для поля изотерм. Возникновение внутренних источников тепла позволяет описать эффект пространственной локализации температурного поля в охлаждаемой биологической ткани.

Цель работы – построение математической модели низкотемпературного воздействия на биологические ткани, разработка методов решения возникающей одномерной задачи и построение программы на языке Python расчета неизвестной свободной границы, границы раздела фаз и температурного поля.

Объект исследования – динамика температурного поля при низкотемпературном воздействии на биологические ткани в медицине.

Предмет исследования – задачи с фазовыми переходами, численные методы и программы анализа математического моделирования.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) сформулировать новую постановку задачи с фазовыми переходами для исследования процессов криовоздействия на биологические ткани;
- 2) разработать новые методы исследования возникающей одномерной задачи с фазовыми переходами при низкотемпературном воздействии на биологические ткани;
- 3) разработать программы предложенных вычислительных алгоритмов на основе построенных математических моделей и осуществить с их использованием численные расчеты на ЭВМ.

В работе использованы методы дифференциальных уравнений, интегральных уравнений, численные методы решения алгебраических нелинейных уравнений, систем нелинейных уравнений.

Полученные результаты найдут применение в криомедицине для расчета режимов низкотемпературного воздействия на биологическую ткань, при определении значений параметров процесса замораживания, при конструировании и совершенствовании криоинструментов, в химической технологии для определения концентрации веществ, а также в строительстве, в нефтегазодобыче, в металлургии, в криобиологии и в других областях.

1. Постановка задачи

Пусть Ω – материальная среда, где происходит низкотемпературное воздействие на биологическую ткань, S поверхность, ограничивающая Ω . Явление теплопроводности, происходящее в материальной среде Ω , описывается скалярным полем температуры $u = u(P, t)$, векторным полем потока тепла $\vec{q} = \vec{q}(P, t)$, $P \in \Omega$, $t \geq 0$ и удельной тепловой энергией $e = e(P, t)$. Эти поля порождаются источниками тепла $W = W(P, t)$ и условиями теплоотвода с поверхности S , $P: (x, y, z)$ – пространственная координата, t – время, в течение которого происходит низкотемпературное воздействие на биологические ткани.

Закон сохранения тепловой энергии для области $\omega \subset \Omega$ выражает равенство энергии, произведенной источниками тепла за произвольный промежуток времени $t_2 - t_1 > 0$, сумме энергий, затраченных на повышение внутренней энергии, и энергии, переданной через поверхность $\partial\omega$, внешней среде, т. е.

$$\int_{t_1}^{t_2} \int_{\omega} W dv dt = \int_{t_1}^{t_2} \int_{\omega} e_t dv dt + \int_{t_1}^{t_2} \int_{\partial\omega} \vec{q} \cdot \vec{n} dS dt. \quad (1)$$

В (1) dv и dS – элементы объема и поверхности, $\vec{n}$ – орт внешней нормали к $\partial\omega$. Из интегрального уравнения баланса тепловой энергии (1), в силу теоремы Гаусса–Остроградского и произвольности

области, согласно основной лемме вариационного исчисления следует дифференциальное уравнение баланса тепловой энергии в точке P

$$\operatorname{div} \vec{q} + e_t = W, \quad P \in \Omega, \quad t > 0. \quad (2)$$

Величины $\vec{q}$, e , W в случае активных сред связаны со скалярным полем температуры $u(P, t)$ и его градиентом соотношениями, зависящими от материальной среды Ω . В общем случае эти связи характеризуются материальными уравнениями вида

$$e = e(u), \quad W = W(u), \quad \vec{q} = -\lambda(u, |\operatorname{grad} u|) \operatorname{grad} u, \quad (3)$$

где λ – скалярная величина, называемая коэффициентом теплопроводности в случае $\lambda = \lambda(u)$ и турбулентным коэффициентом теплопроводности в случае $\lambda = \lambda(|\operatorname{grad} u|)$, $\lambda(u)$ – ограниченная положительная функция.

С введением в рассмотрение внутренней удельной энергии все условия вытекают из самого уравнения теплопроводности.

Биологическая ткань пронизана разветвленной сетью капилляров, которые снабжают кровью охлажденную незамороженную и замороженную не криопораженную области биологической ткани. Температура протекающая по капиллярам крови является функцией координат и времени, неизвестна, но всегда выше температуры охлажденной ткани.

В средах с фазовыми переходами $\lambda(u)$ терпит разрыв, т. е.

$$[\lambda(u)]_{u^*} = \lambda(u^*+0) - \lambda(u^*-0) = \bar{\lambda} - \underline{\lambda},$$

где u^* – температура фазового перехода.

Зависимость $e = e(u)$ представляет собой одно из основных материальных уравнений теплопроводности. В задачах с фазовыми переходами терпит разрыв в точке $u = u^*$, т. е.

$$[e(u)]_{u^*} = e(u^*+0) - e(u^*-0) = \bar{\rho} \Lambda,$$

где Λ – скрытая теплота фазового перехода, ρ – плотность среды.

В общем случае $e = e(u)$ нелинейно, неоднозначно, т. е. может иметь место гистерезис, когда с увеличением u энергия возрастает по восходящей кривой, а при уменьшении – убывает по нисходящей. В задачах с фазовыми переходами используется только предельный случай гистерезисной зависимости e от u , когда ширина гистерезисной петли стягивается в точку, а высота равна величине $p = \bar{\rho} \Lambda$.

Тепловые процессы в активных неинертных средах сопровождаются возникновением внутренних источников или стоков тепла, существенно зависящих от температуры, т. е. $W = \pm W(u)$. Такие зависимости необходимо учитывать при охлаждении и замораживании биологических тканей, при возникновении фазовых переходов. В ряде случаев они изменяют не только количественные характеристики процессов, но и качественную картину их протекания, позволяя описать совершенно невозможные в рамках линейной теории эффекты пространственно-временной локализации тепловых возмущений.

$W = W(u)$, $u_n \leq u \leq \bar{u}$ есть ограниченная непрерывная функция в интервале температур $u_n \leq u \leq u^{**}$, $u^* < u^{**}$ и монотонно убывающая в интервале $u^{**} < u < \bar{u}$, где u_n – температура криопоражения, u^* – температура замораживания, $\bar{u} = 36,7^\circ \text{C}$. Для существования пространственной локализации теплового возмущения и отогрева биологической ткани за конечное время непременным условием является условие $W'(u) = -\infty$. Ему удовлетворяет функциональная зависимость

$$W = W_0 \bar{u}^{1-\beta} (\bar{u} - u)^\beta [\eta(u - u^*) - \eta(u - \bar{u})],$$

где $W_0 = c_k m_k$, c_k – теплоемкость крови, m_k – скорость потока массы крови, $0 \leq \beta < 1$, $\eta(u)$ – функция Хевисайда. Заслуживает внимания простейшая кусочно-постоянная аппроксимация $W = \underline{w} \eta(u - u_n) + (\bar{w} - \underline{w}) \eta(u - u^*) - \bar{w} \eta(u - \bar{u})$, где $\underline{w}$, $\bar{w}$ – средние значения мощностей источников тепла в замороженной и незамороженной биологической ткани.

Материальные уравнения позволяют исключить из (2) вектор плотности потока тепла $\vec{q} = -\lambda(u)gradu$ и удельную тепловую энергию $e = \int_{u^*}^u c(u)\rho(u)du + p\eta(u - u^*)$. В результате получаем квазилинейное дифференциальное уравнение теплопроводности

$$\operatorname{div}(\lambda(u)gradu) - [c\rho + p\delta(u - u^*)]u_t = -W(u), \quad (4)$$

где $\delta(u)$ – дельта-функция Дирака. С введением в рассмотрение поверхности раздела фаз

$\Phi^*(P, t) = u(P, t) - u^*$ его можно переписать в виде

$$\operatorname{div}(\lambda(u)gradu) - c\rho u_t = -W(u) + p\Phi_t^* \delta(\Phi^*), \quad (5)$$

где $\delta(\Phi^*)$ – дельта-функция Дирака с носителем на поверхности $\Phi^*(P, t) = 0$. Формально этот переход следует из равенства $\delta(u - u^*)u_t = \delta(\Phi^*)\delta(\Phi^*)$, получающегося при дифференцировании по t тождества $\eta(u - u^*) = \eta(\Phi^*)$.

В каждой из подобластей Ω_1 и Ω_2 , на которые поверхность $\Phi^*(P, t)=0$ разбивает область Ω , получаем квазилинейное уравнение

$$\operatorname{div}(\lambda(u)gradu) - c\rho u_t = -W(u), \quad P \in \Omega_1 \cup \Omega_2 \quad (6)$$

При таком классическом подходе необходимо рассматривать условия сопряжения

$$[u]_{\Phi^*} = 0, \quad \left[\lambda(u) \frac{\partial u}{\partial n}\right]_{\Phi^*} = -\frac{p\Phi_t^*}{|\operatorname{grad}\Phi^*|} = -p\nu_n, \quad (7)$$

где символ $[]$ означает скачок стоящей под ним функции при переходе через поверхность $\Phi^*(P, t)=0$, $\vec{n} = \frac{\operatorname{grad}\Phi^*}{|\operatorname{grad}\Phi^*|}$, ν_n – кажущаяся скорость движения поверхности в направлении внешней нормали.

Первое из условий (7) выражает непрерывность температурного поля, а второе вытекает из уравнения (5) после интегрирования по цилиндрической области ω_ε , содержащей произвольную часть поверхности раздела $\Phi^*(P, t)=0$, и перехода к пределу, когда ω_ε вырождается в эту поверхность, т. е.

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{\omega_\varepsilon} \operatorname{div}(\lambda(u)gradu) dV = \int_{\Phi^*(P, t)=0} \left[\lambda(u) \frac{\partial u}{\partial n}\right]_{\Phi^*} dS,$$

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{\Phi^*(P, t)=0} dS \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \Phi_t^* \delta(\Phi^*) dn = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{\Phi^*(P, t)=0} \Phi_t^* dS \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \delta(\Phi^*) \frac{d\Phi}{|\operatorname{grad}\Phi|} = \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \frac{\Phi_t^* dS}{|\operatorname{grad}\Phi^*|}.$$

Следовательно,

$$\int_{\Phi^*(P, t)=0} \left[\lambda(u) \frac{\partial u}{\partial n}\right]_{\Phi^*} dS = p \int_{\Phi^*(P, t)=0} \frac{\Phi_t^* dS}{|\operatorname{grad}\Phi^*|},$$

откуда согласно основной лемме вариационного исчисления и следует второе условие сопряжения (7), известное как условие Стефана.

Для однозначного определения процесса необходимо задать еще некоторые дополнительные условия. Дополнительные условия должны обеспечивать существование решения, т. е. задача не должна быть переопределенной и не должна быть недоопределенной. Еще одним из условий, которое должно выполняться является условие устойчивости решения, которое бывает далеко не всегда.

Для определения температурного поля в теле Ω , ограниченном поверхностью S в любой момент времени, необходимо задать распределение температуры в нем в начальный момент времени и закон теплового взаимодействия поверхности S с окружающей средой, т. е. необходимо задать начальное и краевые условия. Простейшие краевые условия состоят в задании на S температуры или потока тепла как функции координаты поверхности и времени.

Начальные условия определяют состояние системы в некоторый выделенный момент времени, который считается «начальным», т. е. условие при $t=0$. Уравнения параболического типа содержат первую производную по времени, поэтому для него ставится одно начальное условие, накладываемое на решение.

Граничные или краевые условия определяют состояние решения на границе области, в которой ищется решение.

Для аппроксимации и экспериментального определения более удобным является функциональная зависимость плотности потока тепла через изотермическую поверхность, выделяемого биологической тканью, от температуры. Поток тепла является непрерывной и монотонно убывающей функцией температуры.

В системе координат, связанной с изотермическими поверхностями и нормальными к ним, уравнение (2) принимает вид

$$\frac{\partial q}{\partial n} + e_t = W, \quad (8)$$

где q – модуль вектора плотности потока тепла. Привлекая закон Фурье $q = -\lambda(u) \frac{\partial u}{\partial n}$ и исключая дифференцирование по нормали $q dn = -\lambda du$, получаем

$$qq_u - \lambda e_t = -\lambda W. \quad (9)$$

Для стационарных процессов, в активных средах следует взаимосвязь между источниками и потоком тепла

$$W = -\lambda^{-1}(u)qq_u, \quad q = \sqrt{2 \int_{\underline{u}}^{\bar{u}} \lambda(u)W(u)du}. \quad (10)$$

Экспериментальное определение функциональной зависимости $q=q(u)$ в ряде случаев представляет более простую проблему по сравнению с определением источников тепла $W=W(u)$.

Первое из равенств (10) позволяет пересчитать $W(u)$ по $q(u)$, а второе позволяет найти зависимость координаты n от температуры

$$n = n_0 - \int_{\underline{u}}^{\bar{u}} \frac{\lambda(u)}{q(u)} du, \quad \underline{u} \leq u \leq \bar{u}, \quad n_0 = n(\underline{u}). \quad (11)$$

Если $q(\bar{u}) = 0$, то при $u = \bar{u}$ интеграл (11) становится несобственным, дает необходимое условие существования пространственной локализации или диффузионного возмущения.

Таким образом, для определения температурного поля, неизвестных поверхностей и поверхности раздела фаз получаем следующую задачу

$$\begin{aligned} \operatorname{div}(\lambda(u) \operatorname{grad} u) - c \rho u_t &= -W(u) + p \Phi^* \delta(\Phi^*), \quad P \in \Omega(t), \quad t > 0, \\ u(P, 0) &= u_0(P), \quad P \in \Omega(0), \\ \frac{\partial u}{\partial n} &= H(P)(u - u_c), \quad P \in S(P, t) = 0, \quad t > 0, \\ u(P, t) &= 0, \quad \frac{\partial u}{\partial n} = 0, \quad P \in \Gamma(P, t) = 0, \quad t > 0, \\ [u]_{\Phi^*} &= 0, \quad \left[\lambda(u) \frac{\partial u}{\partial n} \right]_{\Phi^*} = - \frac{p \Phi^*}{|\operatorname{grad} \Phi^*|} = -p v_n, \quad P \in \Phi^*(P, t) = 0, \quad t > 0. \end{aligned} \quad (12)$$

II. Одномерная задача с фазовыми переходами

Рассмотрим одномерную задачу с фазовыми переходами типа Стефана [3–5]

$$\begin{aligned} u_{xx} - [k(u) + p \delta(u - 1)]u_t &= f(u), \quad 0 < x < s(t), \quad t > 0, \\ u(x, 0) &= 0, \quad 0 \leq x \leq s(0); \quad s(0) = 0, \\ u_x(x, t) - H[u(x, t) - u_c(t)] &= 0, \quad x = 0, \quad t > 0, \\ u(x, t) &= 0, \quad u_x(x, t) = 0, \quad x = s(t), \quad t > 0, \\ u(x, t) &= 1, \quad x = x^*(t), \quad t > 0, \end{aligned} \quad (13)$$

где $k(u) = a^{-2}(u)$, $f(u) = W(u)$, $p = \frac{P}{e}$, $a^2(u) = \frac{\lambda\{T[v(u)]\}}{(\bar{T} - T^*)e_T|_{T=\bar{T}-(\bar{T}-T^*)v(u)}}$, $T(P, t)$ – температурное поле,

$v(P, t)$ – безразмерная температура, $H(P)$ – коэффициент теплообмена с окружающей средой, $u_c(t)$ – температура внешней среды (аппликатора криозонда), $s(t)$ – неизвестная свободная граница, $x^*(t)$ – граница раздела фаз, t – время (с), x – пространственная переменная (мм), $\bar{T} = 36,7^\circ \text{C}$, $T^* = 0^\circ \text{C} \div -3^\circ \text{C}$, $\bar{\lambda}$, $\bar{e}$, w – размерные множители.

Стационарная задача, соответствующая (13) имеет вид

$$\begin{aligned} u_{xx} &= f(u), \quad 0 < x < s, \\ u_x(x) - H[u(x) - u_c] &= 0, \quad x = 0, \\ u(x) = 0, \quad u_x(x) &= 0, \quad x = s, \\ u(x) &= 1, \quad x = x^*. \end{aligned} \quad (14)$$

При $f(u) = 1$ для определения $u(x)$, s и x^* получаем

$$\begin{aligned} u(x) &= \frac{x^2}{2} - sx + \frac{s^2}{2} \\ \begin{cases} x^{*2} - 2sx^* + s^2 - 1 = 0, \\ Hs^2 + 2s + 2Hu_c = 0. \end{cases} \end{aligned} \quad (15)$$

При $f(u) = u^\beta$, $0 \leq \beta < 1$ получаем нелинейное алгебраическое уравнение

$$H(u(0) - u_c) \mp \sqrt{\frac{2}{\beta+1}} u^{\frac{\beta+1}{2}}(0) = 0, \quad (16)$$

где $u(0)$ – положительный корень уравнения (16).

Составлена программа на языке Python определения $u(x)$, s и x^* для $f(u)=1$. При температуре аппликатора $u_c = -2^\circ\text{C}$ и при увеличении коэффициента теплообмена H значение свободной границы увеличивается, а граница раздела фаз меняется незначительно. Динамика температурного поля при $u_c = -2^\circ\text{C}$, $H=0.15$, $s=3$, $\beta = 0.99$ и $\beta = 0.001$ представлена на рис. 1.

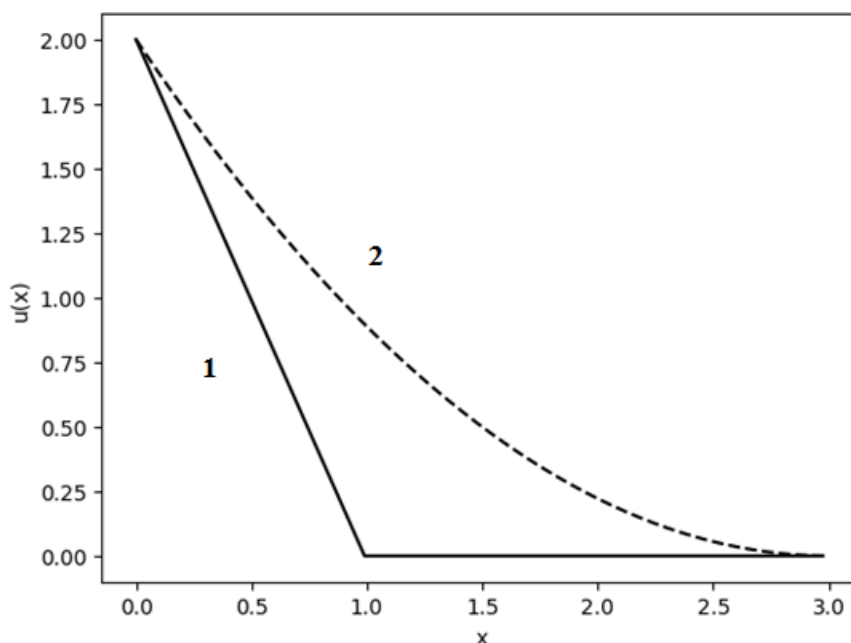


Рис. 1. Зависимость температуры от координаты области низкотемпературного воздействия ($0 < x < s$): 1 – $\beta = 0.99$, 2 – $\beta = 0.001$

Как видно из рис. 1, с увеличением β происходит ускорение динамики температурного поля к стационарному состоянию.

Заключение

Проведенные в работе исследования улучшили понимание низкотемпературного воздействия на биологические ткани, а полученные результаты могут быть применены к расчету режимов низкотемпературного воздействия на биологическую ткань, определению значения параметров процесса замораживания, а также при конструировании и совершенствовании криоинструментов.

Библиография

1. Митропольский Ю.А., Березовский А.А., Кудеева Ф.Х. Задачи со свободной границей в криохирургии // Нелинейная механика и математическая физика. 1993. Т. 18, № 52. С. 83–91.
2. Фридман А. Уравнения с частными производными параболического типа. М.: Мир, 1968. 428 с.
3. Кудеева Ф.Х., Кайгермазов А.А. Нагоров А.Л. Двумерные задачи со свободными границами в проблемах медицины // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Физика. Математика. 2022. № 2. С. 80–92.
4. Кудеева Ф.Х., Кайгермазов А.А. Хашхожева Д.А. Задача со свободными границами в медицине // Южно-Сибирский научный вестник. 2022. № 6. С. 8–12.
5. Кудеева Ф.Х. Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ для описания низкотемпературных процессов криовоздействия на биологические ткани // Математические методы в технологиях и технике. 2023. № 2. С. 107–114.

АНАЛОГ ЗАДАЧИ ФРАНКЛЯ – МОРАВЕЦ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕОРИИ СОПЕЛ ЛАВАЛЯ

Кудаева Ф.Х., Кайгермазов А.А.*, Нагоров А.Л., Есанкулова М.Х., Исакова М.М., Бицыев Т.М.

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

*arслан1961@yandex.ru

Рассмотрена задача Франкля – Моравец для смешанного уравнения гипербола-параболического типа, которая описывает течение внутри сопла Лавалю. Представлено доказательство существования и единственности решения задачи.

Ключевые слова: сопло Лавалю, уравнение гипербола-параболического типа, задача Франкля-Моравец; метод абс.

AN ANALOGUE OF THE FRANKL – MORAVEC PROBLEM AND ITS APPLICATION IN LAVAL NOZZLE THEORY

Kudayeva F.Kh., Kaygermazov A.A., Nagorov A.L., Esankulova M.H., Isakova M.M., Bitsuev T.M.

Kabardino-Balkaria State University

We consider the Frankl-Moravec problem for a mixed hyperbolic-parabolic equation, which describes the flow inside the Laval nozzle. The proof of the existence and uniqueness of the solution of the problem is presented.

Keywords: Laval nozzle, hyperbolic-parabolic equation, Frankl-Moravec problem; abc method.

Введение

Благодаря новым приложениям уравнений смешанного типа теория краевых задач для них получила в последнее время новый импульс развития. При этом важную роль в приложениях занимают краевые задачи для уравнений гипербола – параболического типа [1, 2]. Уравнения смешанного гипербола-параболического типа возникают при математическом моделировании различных процессов естественного, например, при изучении движения газа или малосжимаемой жидкости в канале, окруженной пористой средой. В канале газодинамическое давление жидкости или газа удовлетворяет волновому уравнению, а в пористой среде описывается уравнением фильтрации, которое совпадает с уравнением диффузии. Математическое моделирование напряженности электромагнитного поля в неоднородной среде, состоящей из диэлектрика и проводящей среды, приводит к системе, состоящей из волнового уравнения и уравнения диффузии. Многие задачи теплообмена в средах с различным временем релаксации и массообмена в капиллярно-пористых средах также сводятся к задачам для гипербола-параболических уравнений.

Задача Франкля [3] и ее аналоги для смешанных гипербола – параболических уравнений мало изучены. Доказать однозначную разрешимость таких задач не всегда удается.

1. Постановка задачи

Пусть Ω конечная, односвязная область плоскости xOy ограниченная:

1) отрезками AA_0, BB_0, A_0B_0 прямых $x=0$, $x=1$, $y=1$, соответственно, лежащих в полуплоскости $y > 0$,

2) монотонной кривой $\Gamma: y = -\mu(x)$, $0 \leq x \leq l$, расположенной внутри характеристического треугольника ABC и имеющей единственную общую точку с характеристикой AC , и выходящей из

точки $B(1,0)$ частью C_1B характеристики BC . Ω_1 и Ω_2 – параболическая и гиперболическая части области Ω соответственно.

В области Ω рассмотрим смешанное уравнение гипербола – параболического типа

$$Lu \equiv 0 = \begin{cases} u_{xx} + a(x, y)u_x + b(x, y)u_y + c(x, y)u, & y > 0, \\ u_{xx} + k(y)u_{yy} + d(x, y)u, & y \leq 0, \quad k(y) \leq 0 \text{ при } y \leq 0. \end{cases} \quad (1)$$

Здесь $a(x, y), b(x, y), c(x, y), k(y), d(x, y)$ – заданные, достаточно гладкие функции.

Задача Франкля – Моравец (ФМ). Найти решение уравнения (1) со следующими свойствами:

- 1) $u(x, y) \in C(\bar{\Omega}) \cap C^2(\Omega \setminus AB) \cap C^1(\Omega)$,
- 2) $u(x, y)$ является решением уравнения (1), при $y \neq 0$;
- 3) удовлетворяет граничным условиям

$$u|_{AA_0} = f_1(y), \quad u|_{BB_0} = f_2(y), \quad u|_{\Gamma} = \psi(x). \quad (2)$$

2. Существование и единственность решения задачи ФМ

Покажем, что решение $u(x, y)$ уравнения (1) в области Ω тождественно равно нулю, если

$$u|_{AA_0 \cup BB_0 \cup \Gamma} = 0. \quad (3)$$

Действительно. Пусть решение задачи существует. Вводя обозначения

$$u(x, 0) = \tau(x), \quad u_y(x, 0) = \nu(x) \quad (4)$$

и переходя к пределу при $y \rightarrow 0$ в уравнении (1), из параболической части будем иметь

$$\tau''(x) + a(x, 0)\tau'(x) + b(x, 0)\nu(x) + c(x, 0)\tau(x) = 0, \quad (5)$$

$$\tau(0) = \tau(1) = 0. \quad (6)$$

Считая $b(x, 0) \neq 0$ для всех $x \in I = [AB]$ из (5), имеем:

$$\alpha_0(x)\tau''(x) + \alpha_1(x)\tau'(x) + \alpha_2(x)\tau(x) = \nu(x), \quad (7)$$

где $\alpha_0(x) = -\frac{1}{b(x, 0)}, \alpha_1(x) = -\frac{a(x, 0)}{b(x, 0)}, \alpha_2(x) = -\frac{c(x, 0)}{b(x, 0)}$.

Умножив (7) на $\tau(x)$ и интегрируя на AB , имеем

$$\begin{aligned} I_1 = \int_0^1 \tau(x)\nu(x)dx &= \int_0^1 \alpha_0(x)\tau(x)\tau''(x)dx + \int_0^1 \alpha_1(x)\tau(x)\tau'(x)dx + \int_0^1 \alpha_2(x)\tau^2(x)dx = \\ &= i_1 + i_2 + \int_0^1 \alpha_2(x)\tau^2(x)dx. \end{aligned} \quad (8)$$

Учитывая (6) и интегрируя по частям, получим

$$i_1 = \int_0^1 \alpha_0(x)\tau(x)\tau''(x)dx = -\int_0^1 \alpha_0'(x)\tau(x)\tau'(x)dx - \int_0^1 \alpha_0(x)\tau'^2(x)dx. \quad (9)$$

$$-\int_0^1 \alpha_0'(x)\tau(x)\tau'(x)dx = \int_0^1 \alpha_0''(x)\tau^2(x)dx + \int_0^1 \alpha_0'(x)\tau(x)\tau'(x)dx. \quad (10)$$

Отсюда получаем

$$\int_0^1 \alpha_0'(x)\tau(x)\tau'(x)dx = -\frac{1}{2} \int_0^1 \tau''(x)\tau^2(x)dx. \quad (11)$$

Из (11) и (9) имеем

$$i_1 = -\int_0^1 \alpha_0(x)\tau'^2(x)dx + \frac{1}{2} \int_0^1 \alpha_0''(x)\tau^2(x)dx. \quad (12)$$

$$i_2 = \int_0^1 \alpha_1(x)\tau(x)\tau'(x)dx = -\int_0^1 \alpha_1(x)\tau(x)\tau'(x)dx - \int_0^1 \alpha_1'(x)\tau^2(x)dx. \quad (13)$$

Отсюда имеем $2 \int_0^1 \alpha_1(x)\tau(x)\tau'(x)dx = -\int_0^1 \alpha_1'(x)\tau^2(x)dx$.

Значит

$$i_2 = -\frac{1}{2} \int_0^1 \alpha'_1(x) \tau^2(x) dx. \quad (14)$$

С учетом (14), (12) из (8) имеем

$$I_1 = \int_0^1 \tau(x) v(x) dx = -\int_0^1 \alpha_0(x) \tau'^2(x) dx + \frac{1}{2} \int_0^1 \alpha_0''(x) \tau^2(x) dx - \\ - \frac{1}{2} \int_0^1 \alpha'_1(x) \tau^2(x) dx + \int_0^1 \alpha_2(x) \tau^2(x) dx. \quad (15)$$

Из (15) следует, что если выполнены условия

$$a'(x)b(x) - a(x)b'(x) \leq 0, \quad b''(x)b(x) - 2b'^2(x) \leq 0, \quad b(x) \leq 0, \quad c(x) \leq 0,$$

то $I_1 \leq 0$.

Покажем теперь, что из гиперболической части области Ω_2 следует

$$I_2 = \int_0^1 \tau(x) v(x) dx \geq 0.$$

Учитывая, что

$$\frac{1}{k(y)} uu_{xx} = \left(\frac{1}{k(y)} uu_x \right)_x - \frac{1}{k(y)} u_x^2, \quad uu_{yy} = (uu_y)_y - u_y^2,$$

имеем

$$0 = \iint_{\Omega_2} k(y) u \left[\frac{1}{k(y)} \left(u_{xx} + k(y) u_{yy} + \frac{d(x,y)}{k(y)} u \right) \right] dx dy = \\ = \int_{AC_1 \cup C_1 B \cup BA} \left(\frac{1}{k(y)} uu_x \right) dy - (uu_y) dx + \iint_{\Omega_2} \left[-\frac{1}{k(y)} u_x^2 - u_y^2 + \frac{d(x,y)}{k(y)} u^2 \right] dx dy. \quad (16)$$

$$\int_{AC_1 \cup C_1 B \cup BA} \left(\frac{1}{k(y)} uu_x \right) dy - (uu_y) dx = \int_{AC_1} \left(\frac{1}{k(y)} uu_x \right) dy - (uu_y) dx + \\ + \int_{C_1 B} \left(\frac{1}{k(y)} uu_x \right) dy - (uu_y) dx + \int_{BA} \left(\frac{1}{k(y)} uu_x \right) dy - (uu_y) dx. \quad (17)$$

Из (16) и (17) следует

$$- \int_{BA} \left(\frac{1}{k(y)} uu_x \right) dy - (uu_y) dx = \int_{AC_1} \left(\frac{1}{k(y)} uu_x \right) dy - (uu_y) dx + \\ + \int_{C_1 B} \left(\frac{1}{k(y)} uu_x \right) dy - (uu_y) dx + \iint_{\Omega_2} \left[-\frac{1}{k(y)} u_x^2 - u_y^2 + \frac{d(x,y)}{k(y)} u^2 \right] dx dy = \\ = T_1 + T_2 + T_3. \quad (18)$$

Из ус-

ловия $u|_{\Gamma} = 0$ имеем, что $\frac{1}{k(y)} u_x dy - u_y dx = 0$.

Отсюда

$$T_1 = \int_{AC_1} \left(\frac{1}{k} uu_x \right) dy - (uu_y) dx = 0. \quad (19)$$

Из (19) и (18) получим

$$- \int_{AB} uu_y dx = \int_{BA} \frac{1}{k(y)} uu_x dy + T_2 + T_3. \quad (20)$$

На прямой $y = 0$ $dy = 0$. Значит

$$- \int_{AB} uu_y dx = T_2 + T_3. \quad (21)$$

Преобразуем теперь T_2 . Интегрируя по частям и учитывая (3) получим

$$\begin{aligned} T_2 &= \int_{C_1B} \left(\frac{1}{k(y)} u u_x \right) dy - (u u_y) dx = \\ &= \int_{C_1B} -\frac{1}{\sqrt{-k(y)}} u [u x dx + u y dy] = - \int_{C_1B} \frac{1}{\sqrt{-k(y)}} u du = \frac{1}{4} \int_{C_1B} \frac{k'_y}{(-k(y))^{3/2}} u^2 dy. \end{aligned} \quad (22)$$

Из (22), (21) имеем

$$\int_0^1 \tau(x) v(x) dx = \frac{1}{4} \int_{C_1B} \frac{k'(y) u^2}{(-k(y))^{3/2}} dy + \iint_{\Omega_2} \left[-\frac{1}{k(y)} u_x^2 - u_y^2 + \frac{d(x, y)}{k(y)} u^2 \right] dx dy. \quad (23)$$

Выясним, при каких условиях $\iint_{\Omega_2} \left[-\frac{1}{k(y)} u_x^2 - u_y^2 + \frac{d(x, y)}{k(y)} u^2 \right] dx dy \geq 0$.

Переходя в уравнении (1) к характеристическим координатам

$$\xi = x - \int_0^y \frac{1}{\sqrt{-k(t)}} dt, \quad \eta = x + \int_0^y \frac{1}{\sqrt{-k(t)}} dt \quad (24)$$

получим

$$u_\xi u_\eta = \frac{8(-k(y))^{3/2}}{k(y)k'(y)} u_{\xi\eta} u_\eta + u_\eta^2 + \frac{2(-k(y))^{3/2}}{k(y)k'(y)} d(\xi, \eta) u u_\eta. \quad (25)$$

Далее находим

$$\begin{aligned} &\iint_{\Omega_2} \left[-\frac{1}{k(y)} u_x^2 - u_y^2 + \frac{d(x, y)}{k(y)} u^2 \right] dx dy = \\ &= 8 \iint_{\Delta} \frac{1}{k\sqrt{-k}} u_\xi u_\eta d_\xi d_\eta - 2 \iint_{\Delta} \frac{d}{k\sqrt{-k}} u^2 d_\xi d_\eta = \mu_1 + \mu_2 \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \mu_1 &= 8 \iint_{\Delta} \left[\frac{1}{k\sqrt{-k}} \frac{8(-k)^{3/2}}{kk'} u_{\xi\eta} u_\eta + \frac{1}{k\sqrt{-k}} u_\eta^2 + \frac{2}{k\sqrt{-k}} \frac{(-k)^{3/2}}{kk'} duu_\eta \right] d_\xi d_\eta = \\ &= 64 \iint_{\Delta} \frac{1}{k'} u_{\xi\eta} u_\eta d_\xi d_\eta + 8 \iint_{\Delta} \left[\frac{1}{k\sqrt{-k}} u_\eta^2 + \frac{2}{k'} duu_\eta \right] d_\xi d_\eta = S_1 + S_2, \end{aligned} \quad (27)$$

где Δ – прообраз области при отображении (24).

Из (25) и (26) имеем

$$\begin{aligned} S_2 &= 8 \iint_{\Delta} \left[\frac{1}{k\sqrt{-k}} u_\eta^2 + \frac{2}{k'} duu_\eta \right] d_\xi d_\eta = \\ &= 8 \iint_{\Delta} \frac{1}{k\sqrt{-k}} \left[u_\eta + \frac{k\sqrt{-k}}{k'} du \right]^2 d_\xi d_\eta - 8 \iint_{\Delta} \frac{k\sqrt{-k}}{k'^2} d^2 u^2 d_\xi d_\eta = j_1 + j_2. \end{aligned} \quad (28)$$

Выражение, $j_1 \geq 0$. Рассмотрим выражение

$$\begin{aligned} \mu_2 + j_2 &= -2 \iint_{\Delta} \frac{d}{k\sqrt{-k}} u^2 d_\xi d_\eta - 8 \iint_{\Delta} \frac{k\sqrt{-k}}{k'^2} d^2 u^2 d_\xi d_\eta = \\ &= -2 \iint_{\Delta} \frac{1}{k\sqrt{-k}} du^2 \left[1 + \frac{4k^4}{k'^2} d \right] d_\xi d_\eta. \end{aligned} \quad (29)$$

Пусть выполнены условия

$$1) d(\xi, \eta) \leq 0; \quad 2) 1 + 4 \frac{k^4}{k'^2} d(\xi, \eta) \geq 0. \quad (30)$$

Тогда $\mu_2 + j_2 \geq 0$.

Покажем теперь, что

$$\begin{aligned} S_1 &= 64 \iint_{\Delta} \frac{1}{k'} u_{\xi\eta} u_{\eta} d_{\xi} d_{\eta} \geq 0. \\ S_1 &= 64 \iint_{\Delta} \frac{1}{k'} u_{\xi\eta} u_{\eta} d_{\xi} d_{\eta} = 32 \iint_{\Delta} \frac{1}{k'} (u_{\eta}^2)_{\xi} d_{\xi} d_{\eta} = \int_0^1 d_{\eta} \int_{\gamma(\eta)}^{\eta} \frac{1}{k'} (u_{\eta}^2)_{\xi} d_{\xi} = \\ &= \int_0^1 \left[\frac{1}{k'} u_{\eta}^2 \Big|_{\gamma(\eta)}^{\eta} - \int_{\gamma(\eta)}^{\eta} \left(\frac{1}{k'} \right)' u_{\eta}^2 d_{\xi} \right] d_{\eta} = \\ &= \left\{ \int_0^1 \frac{1}{k'} u_{\eta}^2 \Big|_{\gamma=\gamma(u)}^{\xi=\eta} d_{\eta} + \iint_{\Delta} \frac{k''}{(k')^2} u_{\eta}^2 d_{\xi} d_{\eta} \right\} \geq 0 \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\int_0^1 \tau(x) \nu(x) dx \geq 0, \quad (31)$$

если выполняется условие (30).

Справедлива следующая теорема.

Теорема. Пусть выполнены условия

- 1) $a(x, y) \in C^1(\Omega_1)$; $b(x, y) \in C^2(\Omega_1)$, $c(x, y) \in C(\Omega_1)$,
- 2) $a'_x b - ab'_x \leq 0$, $b''_x b - 2(b'_x)^2 \leq 0$, $b(x, y) < 0$, $c(x, y) \leq 0$ при $(x, y) \in \Omega_1$,
- 3) $d(x, y) < 0$, $(x, y) \in \Omega_2$,
- 4) $1 + \frac{4(k(y))^4}{(k'(y))^2} d(x, y) > 0$, $((x, y) \in \Omega_2$.

Тогда, задача ФМ имеет единственное решение.

Действительно, при выполнении условий 1), 2) теоремы из параболической части следует, что

$$\int_0^1 \tau(x) \nu(x) dx \leq 0. \text{ В силу неравенства (31) из гиперболической части } \Omega_2 \text{ области } \Omega \text{ имеем}$$

$$\int_0^1 \tau(x) \nu(x) dx \geq 0. \text{ Следовательно, } \int_0^1 \tau(x) \nu(x) dx = 0.$$

Отсюда следует единственность задачи ФМ.

Докажем теперь существование решения задачи ФМ. Пусть $d(x, y) = 0$, $k(y) = (-y)^m$, $0 < m < 1$

и кривая Γ вначале совпадает с куском характеристики AC , а потом отходит от нее.

Уравнение (1) примет вид

$$0 = \begin{cases} u_{xx} + a(x, y)u_x + b(x, y)u_y + c(x, y)u, & y > 0 \\ u_{xx} - (-y)^m u_{yy}, & y < 0, 0 < m < 1. \end{cases} \quad (32)$$

При $y < 0$ в характеристических координатах

$$\xi = x - \frac{2}{2-m} (-y)^{\frac{2-m}{2}}, \quad \eta = x + \frac{2}{2-m} (-y)^{\frac{2-m}{2}}$$

уравнение (32) примет вид

$$u_{\xi\eta} - \frac{\beta}{\eta - \xi} (u_{\eta} - u_{\xi}) = 0, \quad \beta = \frac{m}{2(m-2)}. \quad (33)$$

Область Ω_2 при этом перейдет в область Δ ($\xi = 0$, $0 \leq \eta \leq \bar{x}_1 < 1$, $\xi = \bar{\gamma}(\eta)$, $\bar{x}_1 \leq \eta \leq 1$, $\eta = 1$), причем предполагается, что $\bar{\gamma}(x_1) = 0$, $\xi(1) < x_1$.

Регулярное в области Ω_2 решение уравнения (32) удовлетворяющее условиям

$$u(x, 0) = \tau(x),$$

$$\lim_{y \rightarrow 0} u_y(x, y) = [2(1 - 2\beta)]^{2\beta} \lim_{\eta \rightarrow \xi} (\eta - \xi)^{2/3} (u_\eta u_\xi) = v(x)$$

имеет вид [4]

$$\begin{aligned} u(x, y) = & \Theta_1 \int_0^1 \tau \left(x + \frac{2}{2-m} (-y)^{\frac{2-m}{2}} (1-2\xi) \right) \xi^\beta (1-\xi)^\beta d\xi + \\ & + \frac{\Theta_1}{2-m} (-y)^{\frac{2-m}{2}} \int_0^1 \tau' \left(x + \frac{2}{2-m} (-y)^{\frac{2-m}{2}} (1-2\xi) \right) (1-\xi)^\beta (1-2\xi)^\beta d\xi + \\ & + \Theta_3 y \int_0^1 v \left(x + \frac{2}{2-m} (-y)^{\frac{2-m}{2}} (1-2\xi) \right) \xi^{-\beta} (1-\xi)^{-\beta} d\xi, \end{aligned} \quad (34)$$

$$\text{где } \Theta_1 = \frac{\Gamma(2+2\beta)}{\Gamma^2(1+\beta)}, \quad \Theta_2 = [2(1-2\beta)]^{2\beta-1} \frac{\Gamma(2-2\beta)}{\Gamma^2(1-\beta)}, \quad \Theta_3 = \frac{\Gamma(2-2\beta)}{\Gamma^2(1-\beta)}.$$

Характеристика, проходящая через точку $(x_1, 0)$, имеет вид

$$x_1 - x = \frac{2}{2-m} (-y)^{\frac{2-m}{2}}.$$

Подставив (35) в (34) и обозначив ξ через t , получим

$$\begin{aligned} u(x, x_1) = & \Theta_1 \int_0^1 \tau [x + (x_1 - x)(1-2t)] t^\beta (1-t)^\beta dt + \\ & + \frac{\Theta_1}{2} (x_1 - x) \int_0^1 \tau' [x + (x_1 - x)(1-2t)] (1-t)^\beta (1-2\beta)^\beta dt - \\ & - \Theta_3 \left[\frac{2-m}{2} (x_1 - x)^{\frac{2}{2-\beta}} \right] \int_0^1 v [x + (x_1 - x)(1-2t)] t^{-\beta} (1-t)^{-\beta} dt. \end{aligned}$$

Делая замену $z = x + (x_1 - x)(1-2t)$ из последнего, находим

$$\begin{aligned} u(x, x_1) = & -\Theta_4 (x_1 - x)^{-1-2\beta} \int_{x_1}^{2x-x_1} \tau(z) (z-x_1)^\beta (z-2x+x_1)^\beta dz - \\ & - \Theta_5 (x_1 - x)^{-2\beta} \int_{x_1}^{2x-x_1} \tau'(z) (z-x_1)^\beta (z-2x+x_1)^\beta dz + \\ & + \Theta_3 \int_{x_1}^{2x-x_1} v(z) (x-z)^{-\beta} (z-2x+x_1)^{-\beta} dz, \end{aligned} \quad (36)$$

$$\text{где } \Theta_4 = \Theta_1 2^{-1-2\beta}, \quad \Theta_5 = \Theta_1 2^{-1-\beta}.$$

Переходя в (36) к характеристическим координатам (ξ, η) и полагая $\eta = x_1$, обозначив z через t , получим

$$\begin{aligned} \psi(\xi) = & -\Theta_4 (x_1 - \xi)^{-1-2\beta} \int_{x_1}^{\xi} \tau(t) (t-x_1)^\beta (t-\xi)^\beta dt - \\ & - \Theta_5 (x_1 - \xi)^{-2\beta} \int_{x_1}^{\xi} \tau'(t) (t-x_1)^\beta (t-\xi)^\beta dt + \\ & + \Theta_6 \int_{x_1}^{\xi} v(t) (t-\xi)^{-2\beta} dt, \end{aligned} \quad (37)$$

$$\text{где } \Theta_6 = \Theta_3 (-1)^{-\beta}.$$

Приравнявая выражение (34) к $\overline{\varphi_1(x)}$ на Γ_1 получим

$$\Theta_1 \int_0^1 \tau[2x(1-t)] t^\beta (1-t)^\beta dt + \frac{\Theta_1}{2} x \int_0^1 \tau'[2x(1-t)] (1-t)^\beta (1-2t)^\beta dt - \\ - \Theta_3 \left(\frac{2-m}{2} x \right)^{\frac{2}{2-m}} \int_0^1 \nu[2x(1-t)] t^{-\beta} (1-t)^{-\beta} dt = \overline{\varphi_1(x)}.$$

Сделаем в последнем выражении замену $2x(1-t) = z$, получим

$$\Theta_7 \int_{2x}^0 \nu(z) (2x-z)^{-\beta} z^{-\beta} dz = \Theta_4 x^{-1-2\beta} \int_{2x}^0 \tau(z) z^\beta (2x-z)^\beta dz - \\ - \Theta_5 x^{-1-2\beta} \int_{2x}^0 \tau'(z) z^\beta (z-x)^\beta dz + \overline{\varphi_1(x)}, \quad (38)$$

где $\Theta_7 = \Theta_3 \left(\frac{2-m}{2} \right)^{\frac{2}{2-m}} 2^{2\beta-1}$.

Или, деля на Θ_7 и обозначая $2x$ через x , z через t имеем

$$\int_0^x \frac{\nu(t) dt}{(x-t)^\beta t^\beta} = \Theta_8 x^{-2\beta} \int_0^x \tau'(t) t^\beta (2t-x)^\beta dt - \\ - \Theta_9 x^{-1-2\beta} \int_0^x \tau(t) t^\beta (x-t)^\beta dt + \Theta_{10} \overline{\varphi_1} \left(\frac{x}{2} \right), \quad (39)$$

где $\Theta_8 = \frac{\Theta_5}{\Theta_7} 2^{3\beta}$, $\Theta_9 = \frac{\Theta_4}{\Theta_7} 2^{-1-2\beta}$, $\Theta_{10} = \frac{1}{\Theta_7}$.

Дифференцируя (39) по x , находим

$$-\beta \int_0^x \frac{\nu(t) dt}{t^\beta (x-t)^{1+\beta}} = \Theta_{11} x^{-2\beta-1} \int_0^x \tau'(t) t^\beta (2t-x)^\beta dt - \\ - \frac{\Theta_{11}}{2} x^{-2\beta} \int_0^x \tau'(t) t^\beta (2t-x)^{\beta-1} dt + \\ + \Theta_{12} x^{-2(1+\beta)} \int_0^x \tau(t) t^\beta (x-t)^\beta dt - \Theta_{13} x^{-1-2\beta} \int_0^x \tau(t) t^\beta (x-t)^{\beta-1} dt + \overline{\mu}(x), \quad (40)$$

где $\Theta_{11} = -2\beta\Theta_8$, $\Theta_{12} = (-1-2\beta)\Theta_9$, $\Theta_{13} = \beta x^{-1-2\beta}\Theta_9$, $\overline{\mu}(x) = \Theta_8 \tau'(x) + \Theta_{10} \overline{\varphi_1}' \left(\frac{x}{2} \right)$,

Обращая (40) как интегральное уравнение Абеля, будем иметь

$$-\beta x^\beta \nu(x) = \frac{\sin \pi(1+\beta)}{\pi} \Theta_{11} \frac{d}{dx} \int_0^x \frac{\xi^{-1-2\beta} d\xi}{(x-\xi)^{-\beta}} \int_0^\xi \frac{t^\beta \tau'(t) dt}{(2t-\xi)^{-\beta}} - \\ - \frac{\sin \pi(1+\beta)}{\pi} \frac{\Theta_{11}}{2} \frac{d}{dx} \int_0^x \frac{\xi^{-2\beta} d\xi}{(x-\xi)^{-\beta}} \int_0^\xi \frac{t^\beta \tau'(t) dt}{(2t-\xi)^{1-\beta}} + \\ + \frac{\sin \pi(1+\beta)}{\pi} \Theta_{12} \frac{d}{dx} \int_0^x \frac{\xi^{-2(1+\beta)} d\xi}{(x-\xi)^{-\beta}} \int_0^\xi \frac{t^\beta \tau(t) dt}{(t-\xi)^{-\beta}} - \\ - \frac{\sin \pi(1+\beta)}{\pi} \Theta_{13} \frac{d}{dx} \int_0^x \frac{\xi^{-1-2\beta} d\xi}{(x-\xi)^{-\beta}} \int_0^\xi \frac{t^\beta \tau(t) dt}{(t-\xi)^{1-\beta}} + \\ + \frac{\sin \pi(1+\beta)}{\pi} \Theta_8 \frac{d}{dx} \int_0^x \frac{\mu(\xi)}{(x-\xi)^{-\beta}} d\xi = I_1 + I_2 + I_3 + I_4 + I_5. \quad (41)$$

Делая замену $\xi = \frac{2t-\zeta}{x-\zeta}$, в первых двух интегралах и $\xi = \frac{t-\zeta}{x-t}$ в третьем и четвертом, а также

учитывая свойства $F(a, b, b, z) = (1-z)^{-a}$, $F(a, b, a, z) = F(b, a, a, z)$ гипергеометрической функции [5], получим

$$I_1 = L_1 x^{-\beta} \frac{d}{dx} \int_0^x \tau'(t) (x-2t)^{1+2\beta} t^{-1-\beta} F(1+2\beta, 1+\beta, 1+\beta, \frac{x}{2t}) dt,$$

$$\text{где } L_1 = \frac{\sin \pi(1+\beta)}{\pi} \frac{\Theta_{11}}{(-\beta)} \frac{1}{2^{1+2\beta}}.$$

$$I_2 = L_2 x^{-\beta} \int_0^x t^{-\beta} (x-2t)^{2\beta-1} \tau'(t) F\left(2\beta, \beta, \beta, \frac{x}{2t}\right) dt,$$

$$\text{где } L_2 = -\frac{1}{2^{2\beta}} \frac{\sin \pi(1+\beta)}{\pi\beta} \frac{\Theta_{11}}{2}.$$

$$I_3 = L_3 x^{-\beta} \frac{d}{dx} \int_0^x t^{-2-\beta} (t-x)^{1+2\beta} F\left(2+2\beta, 1+\beta, 2+2\beta, \frac{t-x}{t}\right) \tau(t) dt,$$

$$\text{где } L_3 = \frac{\Gamma^2(1+\beta)}{\Gamma(2+2\beta)} \frac{\sin \pi(1+\beta)}{\pi\beta} \Theta_{12}.$$

$$I_4 = L_4 x^{-\beta} \frac{d}{dx} \int_0^x t^{-1-\beta} (t-x)^{1+2\beta} F\left(1+2\beta, 1+\beta, 2+2\beta, \frac{t-x}{t}\right) \tau(t) dt,$$

$$\text{где } L_4 = \frac{\Gamma^2(1+\beta)}{\Gamma(2+2\beta)} \frac{\sin \pi(1+\beta)}{\pi\beta} \Theta_{13}.$$

Подставив (40) в (37) с учетом выражений для $I_1 - I_4$ получим

$$\begin{aligned} \psi(\xi) = & \Theta_4 (x_1 - \xi)^{-1-2\beta} \int_{\xi}^{x_1} k_1(t, \xi) \tau(t) d\tau + \Theta_5 (x_1 - \xi)^{-2\beta} \int_{\xi}^{x_1} k_1(t, \xi) \tau'(t) d\tau + \\ & + r_0 \int_{\xi}^{x_1} k_2(t, \xi) \tau'(t) dt - (A + B + C), \end{aligned} \quad (42)$$

$$\text{где } k_1(t, \xi) = (t-x_1)^{\beta} (t-\xi)^{\beta}, \quad k_2(t, \xi) = (t-\xi)^{-2\beta}, \quad r_0 = (-2)^{1+2\beta},$$

$$A = L_2 \Theta_6 \int_{x_1}^t (t-\xi)^{-2\beta} t^{-\beta} \frac{d}{dt} \int_0^t \xi^{-2-\beta} (\xi-t)^{1+2\beta} F\left(2+2\beta, 1+\beta, 2+2\beta, \frac{\xi-t}{\xi}\right) \tau(\xi) d\xi dt,$$

$$B = L_3 \Theta_6 \int_{x_1}^{\xi} (t-\xi)^{-2\beta} t^{-\beta} \frac{d}{dt} \int_0^t \xi^{-1-\beta} (\xi-t)^{1+2\beta} F\left(1+2\beta, 1+\beta, 2+2\beta, \frac{\xi-t}{\xi}\right) \tau(\xi) d\xi dt,$$

$$C = L_4 \Theta_6 \int_{x_1}^{\xi} (t-\xi)^{-2\beta} t^{-\beta} \frac{d}{dt} \int_0^t \mu(\zeta) (t-\zeta)^{\beta} d\zeta dt.$$

Используя, что $F(a, b, c; z) = F(b, a, c; z)$ имеем

$$F\left(2+2\beta, 1+\beta, 2+2\beta, \frac{\xi-t}{\xi}\right) = \left(\frac{t}{\xi}\right)^{-1-\beta},$$

$$\int_0^t \xi^{-2-\beta} (\xi-t)^{1+2\beta} F\left(2+2\beta, 1+\beta, 2+2\beta, \frac{\xi-t}{\xi}\right) \tau(\xi) d\xi = \int_0^t \xi^{-1} (\xi-t)^{1+2\beta} t^{-1-\beta} \tau(\xi) d\xi,$$

$$\frac{d}{dt} \int_0^t \xi^{-1} (\xi-t)^{-1-\beta} \tau(\xi) d\xi \int_0^t [(-1-2\beta)(\xi-t)^{2\beta} t^{-1-\beta} - (1+\beta)t^{-2-\beta} (\xi-t)^{1+2\beta}] \xi^{-1} \tau(\xi) d\xi,$$

Учитывая последние вычисления в (42), получим

$$\psi(\xi) = \Theta_4(x_1 - \xi)^{-1-2\beta} \int_{\xi}^{x_1} k_1(t, \xi) \tau(t) dt + \int_{\xi}^{x_1} \Lambda_1(t, \xi) \tau'(t) dt + A + B + C + D, \quad (43)$$

где

$$\Lambda_1 = \Theta_5(x_1 - \xi) k(t, \xi) - L_0 \Theta_6 k_2(t, \xi) - L_1 \Theta_6 k_3(t, \xi),$$

$$D = L_4 \Theta_6 \int_{\xi}^{x_1} (t - \xi)^{-2\beta} t^{-\beta} \frac{d}{dt} \int_0^t \mu(\xi) (t - \xi)^{\beta} d\xi dt.$$

Так как $\left(1 - \frac{\xi - t}{\xi}\right)^{-a} \neq 0$, то $F(1 + 2\beta, 1 + \beta, 2 + 2\beta; \frac{\xi - t}{\xi}) = 0$. Используя это из (43) имеем

$$\begin{aligned} \psi(\xi) = & \Theta_4(x_1 - \xi)^{-1-2\beta} \int_{\xi}^{x_1} k_1(t, \xi) \tau(t) dt + \int_{\xi}^{x_1} \Lambda_1(t, \xi) \tau'(t) dt + \\ & + \int_0^{\xi} \Lambda_2(x_1, t, \xi) \tau(t) dt - \int_0^{\xi} \Lambda_3(x_1, t, \xi) \mu(t) dt, \end{aligned} \quad (44)$$

где

$$\Lambda_2(x_1, t, \xi) = (1 + 2\beta) L_2 \Theta_6 \int_{\xi}^{x_1} t^{-3-2\beta} dt - (1 + \beta) L_2 \Theta_6 \int_{\xi}^{x_1} (t - \xi)^{-3-2\beta} dt.$$

$$\Lambda_3(x_1, t, \xi) = \beta L_4 \Theta_6 \int_{\xi}^{x_1} (t - \xi)^{-1-\beta} t^{-\beta} dt.$$

Найдем теперь связь между $\tau(x), \nu(x), \varphi_2(\eta)$. Она имеет вид

$$\begin{aligned} \varphi_2(\eta) = & R(\bar{\xi}, \eta; \bar{\xi}, x_1) \psi(\bar{\xi}) + R(\bar{\xi}, \eta; 0; \eta) \chi(\eta) - R(\bar{\xi}, \eta; 0; x_1) \psi(0) - \\ & - \int_0^{\bar{\xi}} \left[\frac{\partial R(\bar{\xi}, \eta; \xi', x_1)}{\partial \xi'} + \beta \frac{R(\bar{\xi}, \eta; \xi', x_1)}{x_1 - \xi'} \right] \psi(\xi') d\xi' - \\ & - \int_{x_1}^{\eta} \left[\frac{\partial R(\bar{\xi}, \eta; 0; \eta')}{\partial \eta'} - \beta \frac{R(\bar{\xi}, \eta; 0; \eta')}{\eta'} \right] \chi(\eta') d\eta', \end{aligned} \quad (45)$$

где

$$\begin{aligned} R(\xi, \eta; \xi', \eta') = & \frac{(\eta' - \xi')^{2\beta}}{(\eta' - \xi)^{\beta} (\eta - \xi')^{\beta}} F(\beta, \beta; 1, \delta) - \text{функция Римана} \\ \delta = & \frac{(\xi' - \xi)(\eta' - \eta)}{(\eta - \xi')(\eta' - \xi)}. \end{aligned}$$

Уравнение (45) представляет собой интегральное уравнение Вольтера относительно $\chi(\eta)$. Его можно переписать в виде

$$\chi(\eta) + \int_{x_1}^{\eta} \Gamma(\eta, \eta') \chi(\eta') d\eta' = F(\eta), \quad (46)$$

$$\begin{aligned} \text{где } F(\eta) = & \left(\frac{\eta - \bar{\xi}}{\eta} \right)^{\beta} \varphi_2(\eta) - \left(\frac{\eta - \bar{\xi}}{\eta} \right)^{\beta} \left(\frac{x_1 - \bar{\xi}}{\eta - \bar{\xi}} \right)^{\beta} \psi(\bar{\xi}) + \\ & + \left(\frac{\eta - \bar{\xi}}{\eta} \right)^{\beta} \frac{x_1^{2\beta}}{(\eta - \bar{\xi})^{\beta} \eta^{\beta}} F\left(\beta, \beta; 1; \frac{\bar{\xi}}{\eta} \frac{\eta - x_1}{x_1 - \bar{\xi}}\right) \psi(0) + \\ & + \left(\frac{\eta - \bar{\xi}}{\eta} \right)^{\beta} \int_0^{\bar{\xi}} \left[\frac{\partial R(\bar{\xi}, \eta; \xi', x_1)}{\partial \xi'} + \beta \frac{R(\bar{\xi}, \eta; \xi', x_1)}{x_1 - \xi'} \right] \psi(\xi') d\xi'. \end{aligned} \quad (47)$$

Получим связь между $\tau(x), \tau'(x), \nu(x)$ и $\chi(\eta)$. Решение видоизмененной задачи Коши для уравнения (1) имеет вид

$$\begin{aligned} u(x, y) = & \Theta_1 \int_0^1 \tau \left[x - \frac{2}{2-m} (-y)^{\frac{2-m}{2}} (1-2t) \right] [t(1-t)]^\beta dt + \\ & + \Theta_2 (-y)^{\frac{2-m}{2}} \int_0^1 \tau' \left[x - \frac{2}{2-m} (-y)^{\frac{2-m}{2}} (1-2t) \right] [t(1-t)]^\beta (1-2t) dt + \\ & + \Theta_3 y \int_0^1 \nu \left[x - \frac{2}{2-m} (-y)^{\frac{2-m}{2}} (1-2t) \right] [t(1-t)]^{-\beta} dt. \end{aligned} \quad (48)$$

Считая $t = \frac{2}{2-m} (-y)^{\frac{2-m}{2}}$ из (48) получим

$$\begin{aligned} \int_0^x \frac{t^\beta \tau(t)}{(x-t)^{-\beta}} dt = & \frac{1}{\Theta_1} x^{2\beta} \bar{\varphi} - \left(\frac{x}{2} \right) - \frac{1}{2} \int_0^x \frac{t^{-\beta} \tau'(t)}{(x-t)^{-\beta}} dt + x^{-1} \int_0^x \frac{t^{1+\beta} \tau'(t)}{(x-t)^{-\beta}} dt - \\ & - \frac{\Theta_3}{\Theta_1} \left(\frac{2-m}{2} \right)^{\frac{3}{2-m}} x^{-1+2\beta} \int_0^x \frac{t^{-\beta} \nu(t)}{(x-t)^\beta} dt. \end{aligned} \quad (49)$$

Обращая (49) как интегральное уравнение Абеля будем иметь

$$\begin{aligned} x^\beta \tau(x) = & \frac{\sin \pi(-\beta)}{\pi \Theta_1} \frac{d}{dx} \int_0^x \frac{t^{2\beta} \bar{\varphi}_1 \left(\frac{t}{2} \right) dt}{(x-t)^{1+\beta}} - \\ & - \frac{1}{2} \frac{\sin \pi(-\beta)}{\pi} \frac{d}{dx} \int_0^x \frac{dt}{(x-t)^{1+\beta}} \int_0^t \frac{\xi^{-\beta} \tau'(\xi)}{(t-\xi)^{-\beta}} d\xi + \\ & + \frac{\sin \pi(-\beta)}{\pi} \frac{d}{dx} \int_0^x \frac{t^{-1} dt}{(x-t)^{1+\beta}} - \int_0^t \frac{\xi^{1+\beta} \tau'(\xi)}{(t-\xi)^{-\beta}} d\xi - \\ & - \frac{\Theta_3}{\Theta_1} \frac{2-m}{\Theta_1} \left(\frac{2-m}{2} \right)^{\frac{2}{2-m}} \sin \frac{\pi(-\beta)}{\pi} \frac{d}{dx} \int_0^x \frac{t^{-1+2\beta} dt}{(x-t)^{1+\beta}} \int_0^t \frac{\xi^{-\beta} \nu(\xi)}{(t-\xi)^\beta} d\xi. \end{aligned} \quad (50)$$

Делая замену $S = \frac{t-\xi}{x-\xi}$ в (50) и считая $\bar{\varphi}_1 \left(\frac{x}{2} \right) = \varphi_1 \left(\frac{x}{2} \right)$ при $0 < x < x_1$, и $\bar{\varphi}_1 \left(\frac{x}{2} \right) = \chi \left(\frac{x}{2} \right)$ при

$x_1 < x < 1$, то для $\tau(x)$ получаем соотношение

$$\tau(x) = \frac{d}{dx} \int_0^{\bar{\xi}(x)} N_1(x, t) \tau(t) dt + \frac{d}{dx} \int_0^{\bar{\xi}(x)} N_2(x, t) \tau'(t) dt + P_0 \int_0^x \frac{\nu(t) dt}{(x-t)^{1+\beta}} + P_1(x) \tau'(x) + P(x), \quad (51)$$

где

$$\begin{aligned} N_1(x, t) = & \frac{\sin \pi(-\beta)}{\pi \Theta_1} x^{-\beta} \int_{x_1}^{\bar{\eta}(t)} \eta^{2\beta} (x-\eta)^{-1-\beta} \frac{(x_1-\bar{\xi})^{-1-\beta}}{\eta^\beta} \Theta_4 k_1(t, \bar{\xi}(\eta)) dt, \\ N_2(x, t) = & \frac{\sin \pi(-\beta)}{\pi \Theta_1} x^{-\beta} \int_0^{\bar{\eta}(t)} \eta^{2\beta} (x-\eta)^{-1-\beta} \frac{(x_1-\bar{\xi})^{-1-\beta}}{\eta^\beta} \Theta_4 \Lambda_1(t, \bar{\xi}(\eta)) dt, \\ P_0 = & (1+\beta) \frac{\Theta_3}{\Theta_1} \frac{2-m}{\Theta_1} \left(\frac{2-m}{2} \right)^{\frac{2}{2-m}} \frac{\sin \pi(-\beta)}{\pi}, \\ P_1(x) = & \frac{\Gamma(1+\beta) \Gamma(-\beta)}{\Gamma(1)} \frac{\sin \pi(-\beta)}{\pi} - \frac{1}{2} \frac{\sin \pi(-\beta)}{\pi} B(\beta, 1-\beta) x^{-2\beta}, \\ P(x) = & \frac{\sin \pi(-\beta)}{\pi \Theta_1} x^{-\beta} \frac{d}{dx} \left\{ \int_0^x \frac{t^{2\beta} \varphi_1 \left(\frac{t}{2} \right)}{(x-t)^{1+\beta}} + \int_{x_1}^x \frac{t^{2\beta} \mu(t) dt}{(x-t)^{1+\beta}} \right\}, \end{aligned}$$

$\Gamma(a)$, $B(a, b)$ – Гамма и Бета функции Эйлера.

Соотношение между $\tau(x)$ и $\nu(x)$ принесенное из параболической части Ω_1 , области Ω , имеет вид

$$\tau(x) = \int_0^1 G(x, t) \nu(t) dt, \quad (52)$$

где $G(x, t)$ – функция Грина краевой задачи (5), (6).

Из (52) находим

$$\tau'(x) = \int_0^1 G'_x(x, t) \nu(t) dt. \quad (53)$$

Подставляя (52), (53) в (51) получим

$$\begin{aligned} \int_0^x \frac{\nu(t) dt}{(x-t)^{1+\beta}} = & -\frac{1}{P_0} x^{1+4\beta} \int_0^1 G(x, t) \nu(t) dt - \frac{x^{1+4\beta}}{P_0} \frac{d}{dx} \int_0^{\bar{\xi}(x)} N_1(x, t) dt \int_0^1 G(t, s) \nu(s) ds - \\ & - \frac{x^{1+4\beta}}{P_0} \frac{d}{dx} \int_0^{\bar{\xi}(x)} N_2(x, t) dt \int_0^1 G'_t(t, s) \nu(s) ds - \frac{P_1(x)}{P_0} x^{1+4\beta} \int_0^1 G'_t(x, t) \nu(t) dt - \\ & - \frac{x^{1+4\beta}}{P_0} P(x). \end{aligned} \quad (54)$$

Делая перестановку Дирихле в интегралах (54), получим

$$\nu(x) + \int_0^1 \frac{x^{1+4\beta} K(x, t)}{(x-t)^{1+\beta}} \nu(t) dt = g(x), \quad (55)$$

где

$$\begin{aligned} K(x, t) = & \frac{\sin \pi(-\beta)}{\pi} \frac{1}{P_0} \left[G(x, t) - P_1(x) G'_x(x, t) - \frac{d}{dx} \int_0^x \frac{ds}{(x-t)^{1+\beta}} \int_0^{\bar{\xi}(t)} N_1(t, \xi) G(\xi, s) d\xi - \right. \\ & \left. - \frac{d}{dx} \int_0^x \frac{ds}{(x-t)^{1+\beta}} \int_0^{\bar{\xi}(t)} N_2(t, \xi) G(\xi, s) d\xi \right], \\ g(x) = & \frac{\sin \pi(-\beta)}{\pi P_0} \frac{d}{dx} \int_0^x \frac{t^{1+4\beta}}{(x-t)^{1+\beta}} P(t) dt. \end{aligned}$$

В силу единственности решения задачи ФМ следует безусловная разрешимость уравнения (55).

Таким образом, в данной работе рассмотрен аналог задачи Франкля – Моравец, под углом обобщения задачи Трикоми и применения к решению прямой задачи теории сопла Лаваля [3], для уравнения гипербола – параболического типа. Методом абс доказана единственность решения поставленной задачи. Существование решения эквивалентно редуцировано к интегральному уравнению Фредгольма второго рода, безусловная разрешимость которой следует из единственности решения.

Библиография

1. Елеев В.А., Кетова Ж.Н. Задача Трикоми для одного смешанного уравнения гипербола – параболического типа с вырождением второго порядка // Нелокальные краевые задачи для нагруженных уравнений смешанного типа и родственные проблемы непрерывного анализа. Нальчик, 1982. С. 109–118.
2. Елеев В.А. Обобщенная задача Трикоми для модельного уравнения гипербола – параболического типа // Краевые задачи для уравнений смешанного типа и родственные проблемы функционального анализа и прикладной математики. Нальчик, 1979. С. 128–131.
3. Франкль Ф.И. Обобщение задачи Трикоми и применение к решению прямой задачи теории сопла Лаваля // Ученые записки КБГУ. 1959. Т. 3. С. 79–93.
4. Смирнов М.М. Уравнения смешанного типа. М.: Наука, 1970, 295 с.
5. Лебедев Н.Н. Специальные функции и их приложения. М.: Гос. изд. физ.-мат. литературы, 1963. 358 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО
СЦИНТИЛЛЯТОРА НА ОСНОВЕ СИНТИНА И НАФТАЛИНА
ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В НЕЙТРИННОЙ ФИЗИКЕ**

Пшуков А.М., Кокоева А.А.*

***Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
Центр новых детекторных технологии регистрации нейтрино***

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

Проведены исследования оптических свойств по получению новых органических жидких сцинтилляторов на основе синтина («компонент-реактив»), где в качестве ароматических добавок использован нафталин с концентрацией до 10 мг/мл. При этом наблюдается увеличение выхода люминесценции более чем в 5,9 раз. Полученные результаты могут быть использованы для создания жидкосцинтилляционных детекторов при регистрации безнейтринного двойного бета распада неодима-150.

Ключевые слова: оптические свойства, безнейтринный двойной бета распад, неодим-150, жидкий сцинтиллятор, синтин, нафталин, световой выход, флуоресцентные свойства, механизм переноса энергии.

**INVESTIGATION OF OPTICAL PROPERTIES OF A LIQUID ORGANIC SCINTILLATOR
BASED ON SYNTHIN AND NAPHTHALENE FOR USE IN NEUTRINO PHYSICS**

Pshukov A.M., Kokoeva A.A.

***Kabardino-Balkarian State University
Center for New Detector Technologies for Neutrino Registration***

Studies of optical properties for the production of new organic liquid scintillators based on synthin («component-reagent»), where naphthalene with a concentration of up to 10 mg/ml was used as aromatic additives. At the same time, there is an increase in the luminescence output by more than 5.9 times. The results obtained will be used to create liquid scintillation detectors for the registration of neutrinoless double beta decay of neodymium-150.

Keywords: optical properties, neutrinoless double beta decay, neodymium-150, liquid scintillator, synthin, naphthalene, light output, fluorescent properties, energy transfer mechanism.

Введение

Жидкие сцинтилляторы играют значительную роль в современной экспериментальной астрофизике частиц, в особенности в нейтринной физике, которые подтверждены работой [1], экспериментами KamLAND [2] и Borexino [3], которые являются жидкосцинтилляционными детекторами. Эта эпоха продолжилась экспериментами с реакторными антинейтрино Double Chooz [4], Daya Bay [5] и RENO [6]. Сегодня проводят крупномасштабные эксперименты с 20 кт [7], разрабатывается проект с 50 кт жидким сцинтиллятором LENA шахте Пюхасалми в Финляндии [8]. Проводится ряд экспериментов по поиску стерильных нейтрино (NEUTRINO-4 [9], NEOS [10]).

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

Обычно в жидких сцинтилляторах в качестве основного растворителя используют ароматические углеводороды [3, 5-10] или смесь предельных углеводородов и ароматических [12, 14].

В качестве основного растворителя для создания сцинтилляторов в работе используется синтин (карбюризатор для газовой цементации стали), который впервые предложен в работе [11]. Химический состав синтина («компонент-реактив»), его прозрачность (длина ослабления света) и световыход сцинтиллятора на основе синтина исследован в работе [12]. Показано, что в состав синтина входит всего 0,01 моль/л ароматических углеводородов, поэтому относительный световыход синтина составляет 33 % (такой же, как у минерального масла (МО)), но синтин, также как МО, может быть использован для создания сцинтилляторов с добавками ароматических углеводородов, таких как псевдокумол. Исследования [13] показали, что добавление ароматических углеводородов в жидкие сцинтилляторы может значительно увеличить светотдачу. Обнаружили, что добавление нафталина в жидкий сцинтиллятор на основе линейного алкилбензола (ЛАБ) увеличивает светотдачу до 1,5 раз. Авторы связывают это увеличение с передачей возбуждения от нафталина к возбужденному состоянию молекул сцинтиллятора.

Кроме того, известно, что световыход сцинтилляторов увеличивают добавки полициклических ароматических соединений, простейшими из которых являются нафталин и его производные (диизо-пропилнафталин (DIN), 2-метилнафталин и др.) Одна из последних работ, в которых для улучшения свойств сцинтиллятора применяются нафталин и DIN – работа А.П. Сереброва [14].

В ароматических углеводородах в кольцах из углеродных атомов чередуются одинарные и двойные связи. Они обладают высокими квантовыми выходами люминесценции и могут передавать возбуждение другим молекулам, увеличивая светотдачу. Добавление ароматических углеводородов в жидкие сцинтилляторы позволяет улучшить их характеристики, так как они действуют как сенсibilизаторы, поглощая энергию из возбужденного состояния сцинтиллятора и переводя ее в более низкоэнергетическое состояние, которое излучает свет.

При добавлении ароматических углеводородов в жидкие сцинтилляторы передача энергии может стать более эффективной, что приведет к увеличению светотдачи. При добавлении в жидкий сцинтиллятор ароматических углеводородов выход люминесценции увеличивается. Это явление происходит благодаря механизму переноса энергии, который включает передачу энергии от возбужденной флуоресцентной молекулы к ароматическим углеводородам.

Процесс передачи энергии можно объяснить с помощью теории Форстера, также известной как теория резонансной передачи энергии, согласно которой передача энергии происходит посредством безызлучательного процесса, когда энергия передается от молекулы-донора (флуоресцентной молекулы) к молекуле-акцептору (ароматический углеводород) посредством диполь-дипольного взаимодействия.

Эффективность переноса энергии зависит от расстояния между молекулами донора и акцептора, их ориентации и спектрального перекрытия между спектром излучения донора и спектром поглощения акцептора. Для эффективной передачи энергии расстояние между донором и акцептором должно быть в пределах критического расстояния, называемого радиусом Форстера, которое обычно составляет менее 10 нм.

В случае жидких сцинтилляторов добавленные ароматические углеводороды действуют как молекулы-акцепторы, а флуоресцентные молекулы действуют как молекулы-доноры. Когда ионизирующее излучение попадает в сцинтиллятор, оно возбуждает флуоресцентную молекулу, которая затем передает свою энергию добавленному ароматическому углеводороду посредством переноса энергии.

Сцинтилляция становится возможной благодаря наличию в ароматических молекулах делокализованных электронов. При sp^2 -гибридизации одна р-орбиталь остается неизменной, тогда как две других р-орбитали и одна s-орбиталь смешиваются и образуют плоскость, которая ортогональна неизменной р-орбитали. Такое расположение является основой для образования гексагональной кольцевой структуры молекулы бензола (C_6H_6). Это приводит к увеличению выхода люминесценции, что повышает чувствительность сцинтиллятора к излучению.

Таким образом, механизм переноса энергии играет решающую роль в увеличении выхода люминесценции в жидких сцинтилляторах при добавлении ароматических углеводородов.

Материалы и методы

Описание приборов и оборудования

Спектрофотометр ПЭ-3000УФ. Исследование прозрачности синтина, перед приготовлением сцинтиллятора на его основе, проводилось на спектрофотометре ПЭ-3000УФ.

Люминесцентный спектрометр PerkinElmer LS 55 предназначен для регистрации стационарных спектров флуоресценции образцов в различных агрегатных состояниях. Прибор может работать в одном из четырех режимов – флуоресценция, фосфоресценция, хеми – и биолюминесценция. Использование люминесцентного спектрофотометра позволяет качественно и количественно оценить особенности растворов жидких сцинтилляторов, а также предоставляет информацию для оптимизации их характеристик. Управление осуществляется с персонального компьютера с помощью программы FL WinLab.

Люминесцентный спектрофотометр измеряет световые спектры, образованные в процессе переходов между энергетическими уровнями молекул жидких сцинтилляторов. Это позволяет анализировать различные свойства этих веществ, такие как энергетические уровни, ширину линий спектра, относительный световыход и другие характеристики. Прибор LS 55 оснащен ксеноновой лампой в качестве источника возбуждения. Лампа излучает свет с различной длиной волны в зависимости от выбранного диапазона длин волн.

Исследуемый образец помещали в кювету, затем в держатель образца прибора. После этого прибор калибровали с помощью холостого растворителя, чтобы убедиться, что любой фоновый сигнал вычитается из сигнала, полученного от образца.

Для получения спектра люминесценции образца прибор был настроен на сканирование интересующего диапазона длин волн, в соответствии с параметрами в Setup: Start 275 nm, End 450 nm и скорость сканирования 100 nm/min. Длина волны фотовозбуждения была установлена на фиксированное значение Emission 270 nm в области УФ. Щели возбуждения и излучения имели соответствующую ширину ExSlit nm 15, EmSlit nm 20, обеспечивая достаточное отношение сигнал/шум.

Во время измерения возбуждающий свет фокусировался на образце, а результирующее люминесцентное излучение образца собиралось и измерялось с помощью фотоумножителя (ФЭУ). ФЭУ преобразовывал собранный свет в электрический сигнал, который затем усиливался, обрабатывался и записывался программным обеспечением прибора. Полученный результат был представлен в виде графика зависимости интенсивности излучения люминесценции образца.

Весы аналитические ALC-210d4Acculab – цена деления 0,0001 г, предел взвешивания 110 г.

Приготовление растворов нафталина в синтине. Нафталин (бицикло-[4.4.0]-дека-1,3,5,7,9-пентаен, гексален, антими́т) – органическое соединение состава $C_{10}H_8$, представляет собой твёрдое кристаллическое вещество с характерным запахом. В воде мало растворим. Хорошо растворим в бензоле, эфире, спирте, хлороформе [15].

Методика проведения исследований

В ходе работы приготовили ряд растворов различной концентрации нафталина в синтине. Для этого необходимое количество нафталина взвешивали на аналитических весах и переносили в мерную колбу на 50 мл, добавляли синтин и растворяли. Процесс растворения нафталина в синтине возможен при небольших концентрациях, но с увеличением концентрации растворяется только при небольшом нагревании на водяной бане до 60 °С. При концентрациях 15 мг/мл и 20 мг/мл нафталин при нагревании растворился в синтине, но после охлаждения раствора кристаллы вновь выпали в осадок. Таким образом, для дальнейших исследований готовили растворы нафталина в синтине концентрации не более 10 мг/мл, согласно *табл. 1*.

Таблица 1

Концентрация растворов нафталина в синтине

№	Объем раствора, мл	Концентрация раствора, мг/мл
1	50 мл	4
2		5
3		6
4		7
5		8
6		10

После добавления нафталина к жидкому сцинтиллятору раствор тщательно перемешивали в течение нескольких часов при комнатной температуре для обеспечения полного растворения. Затем, полученный раствор исследовали по его сцинтилляционным свойствам и стабильности, чтобы обеспечить достижение желаемой эффективности сцинтилляции.

Результаты и их обсуждение

Полученный раствор сцинтиллятора исследуется различными методами, в том числе фотолюминесцентной спектроскопией, измерениями эффективности сцинтилляции и энергетического разрешения. Также проводится тестирование на стабильность и устойчивость к старению. В данной работе определяются оптические свойства сцинтиллятора методом фотолюминесцентной спектроскопии.

Добавление нафталина к жидким сцинтилляторам может вызывать некоторые ограничения, такие как снижение световых выходов при высоких концентрациях, понижение прозрачности и увеличение вязкости. Поэтому для достижения желаемых сцинтилляционных свойств необходимо оптимизировать концентрацию и тип производных нафталина. Также важно, чтобы производный нафталин был совместим с основным растворенным веществом и любыми добавками, используемыми в жидком сцинтилляторе. Выход люминесценции каждого образца сцинтиллятора измерялся при помощи люминесцентного спектрофотометра.

Для количественной оценки изменения относительного квантового выхода флюоресцирующего раствора при фотовозбуждении на длине волны 270 нм был использован факт пропорциональности значения коэффициента квантового выхода (КВ) площади под пиками спектра излучения.

В табл. 2 приведены величины площадей под пиками спектров излучения указанных образцов. Интегрирование базовой линии производится в диапазоне от 310 нм до 480 нм.

Таблица 2

Спектры излучения сцинтиллятора и результаты площади под пиком с вычетом «подложки»

№	Сцинтиллятор	Начальная длина волны, нм	Конечная длина волны, нм	Площадь под пиком
1	Синтин-нафталин 10 мг/мл	310,00	480,00	1747,7
2	Синтин-нафталин 8 мг/мл			1492,8
3	Синтин-нафталин 7 мг/мл			1410,0
4	Синтин-нафталин 6 мг/мл			923,1
5	Синтин-нафталин 5 мг/мл			811,3
6	Синтин-нафталин 4 мг/мл			651,4
7	Синтин чистый			296,1

На рис. 1 представлены спектры излучения сцинтилляторов на основе синтина с различной концентрацией нафталина до 10 мг/мл. С увеличением содержания нафталина наблюдается увеличение максимальной высоты спектра излучения и увеличения площади под соответствующим пиком, с вычетом «подложки».

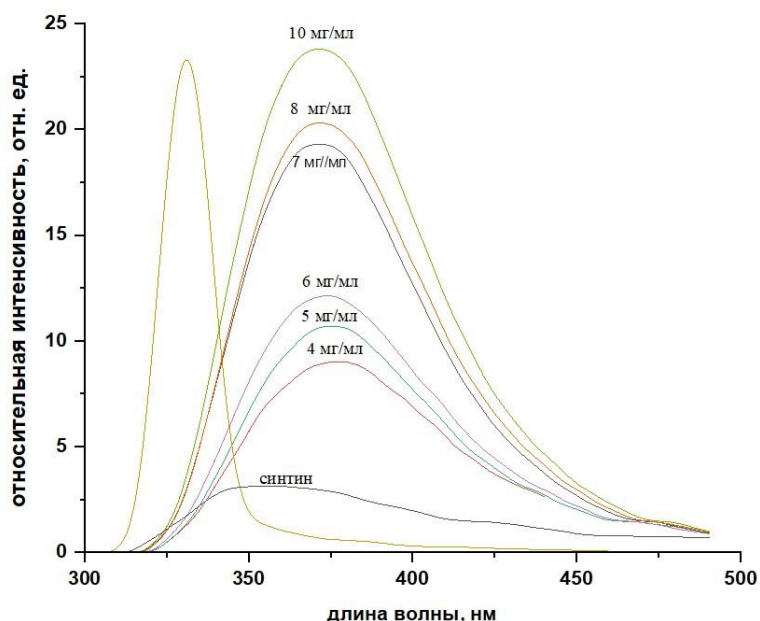


Рис. 1. Спектры излучения сцинтиллятора на основе синтина с добавкой нафталина

На рис. 2 изображена зависимость относительного квантового выхода от процентного содержания нафталина в растворе. На оси ординат откладывается отношение площади под спектром излучения синтина к площади под спектром излучения синтина, обогащенного нафталином. Из графика видно, что добавление нафталина в синтин существенно увеличивает выход люминесценции. Максимальный эффект достигается при концентрации ароматических углеводородов порядка 10 мг/мл по объему. Добавление соответствующего количества нафталина к синтину приводит к увеличению выхода люминесценции более чем в 5,9 раз. Однако дальнейшее увеличение концентрации нафталина ведет к его отложению в осадок.

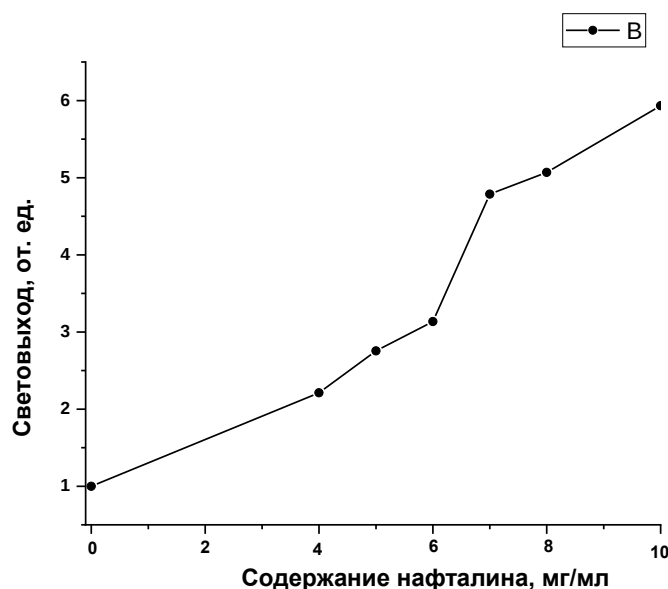


Рис. 2. Зависимость относительного квантового выхода от содержания нафталина в растворе

Увеличение выхода люминесценции при добавлении ароматических углеводородов можно объяснить несколькими факторами.

Во-первых, ароматические углеводороды имеют более высокий показатель преломления по сравнению с растворителями, используемыми в смеси сцинтилляторов, что приводит к увеличению вероятности поглощения света молекулой сцинтиллятора.

Во-вторых, ароматические углеводороды обладают высоким квантовым выходом флуоресценции, что увеличивает количество фотонов, испускаемых молекулой сцинтиллятора.

Кроме того, присутствие ароматических углеводородов может уменьшить образование безызлучательных путей переноса энергии, что приводит к увеличению выхода люминесценции.

Заключение

В ходе исследования было выявлено, что добавление нафталина в жидкий сцинтиллятор синтин приводит к существенному увеличению выхода по люминесценции. Наиболее оптимальная концентрация ароматических углеводородов составляет около 10 мг/мл в объеме. Для более точного подтверждения возможности использования раствора нафталина в синтине в качестве сцинтиллятора требуются дополнительные лабораторные исследования.

Дальнейшие исследования могут быть направлены на оптимизацию условий включения ароматических углеводородов в жидкие сцинтилляторы на основе синтина, а также на исследования стабильности сцинтилляционных характеристик таких смесей.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, мнемокод FZZR-2022-0004.

Библиография

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

2. Suzuki A., Collaboration K. Results from KamLAND Reactor Neutrino Detection // *Physica Scripta*. 2005. V. 121, N 33. P. 374–387.
3. Alimonti G. Arpesella C., Back H., Balata M. The Borexino detector at the Laboratori Nazionali del Gran Sasso // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2009. V. 600, N 3. P. 568–593.
4. Abe Y. Aberle C., Akiri T., Anjos J. C., Ardellier F. Indication of Reactor electron antineutrinos Disappearance in the Double Chooz Experiment // *Physical Review Letters*. 2012. V. 108, N 13. P. 273–282.
5. An F.P., Bai J.Z., Balantekin A.B., Band H.R., Beavis D., Beriguete W., Bishai M., Blyth S., Boddy K., Brown R.L. Observation of electron-antineutrino disappearance at Daya Bay // *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 51, N 7. P. 108.
6. Ahn J.K., S. Chebotaryov Observation of Reactor Electron Antineutrinos Disappearance in the RENO Experiment // *Physical Review Letters*. 2012. V. 108, N 19. P. 191802.
7. An F., An G., An Q., Baussan E., Bellato M. Neutrino Physics with JUNO // *Physics*. 2016. V. 192, N 1. P. 224.
8. Wurm M. Beacom J. F., Bezrukov L. B., Bick D. The next-generation liquid-scintillator neutrino observatory LENA // *Astroparticle Physics*. 2012. V. 35, N 11. P. 685–732.
9. Serebrov A.P., Samoilov R.M., Ivochkin V.G., Fomin A.K.. First Observation of the Oscillation Effect in the Neutrino-4 Experiment on the Search for the Sterile Neutrino // *JETP Letters*. 2019. V. 109, N 4. P. 8–16.
10. Ko Y.J., Kim B.R., Kim J.Y., Han B.Y., Jang C.H. Sterile Neutrino Search at the NEOS Experiment // *Physical Review Letters*. 2017. V. 118, N 12. P. 1–24.
11. Пушков А.М., Умеров Ш.И. Жидкий сцинтиллятор на основе синтина // *Препринт ИЯИ РАН 1442/2019. М., 2019. 18 с.*
12. Барабанов И.Р., Вересникова А.В., Моисеева А.А., Моргалюк В.П., Новикова Г.Я., Янович Е.А. Новые базовые растворители для жидких органических сцинтилляторов. Создание Nd-содержащих сцинтилляторов на основе смеси синтина и псевдокумола // *Ядерная физика*. 2023. Т. 86, № 2. С. 310–319.
13. Platt J.R. Classification of Spectra of Cata-Condensed Hydrocarbons // *The Journal of Chemical Physics*. 1949. V. 17, N 5. P. 217.
14. Серебров А.П., Ивочкин В.Г., Самойлов Р.М. Фомин А.К., Зиновьев В.Г., Создание второй нейтринной лаборатории на реакторе СМ-3 с целью увеличения точности эксперимента «НЕЙТРИНО-4» // *Журнал технической физики*. 2023. Т. 93, № 1. С. 294.
15. Никольский Б.П. Справочник химика. Л.: Химия, 2015. 709 с.

СТРУКТУРНЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АМОРФНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДНЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ

Хуболов Б.М., Багов А.М.*, Жабоев Ж.Ж.

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

*vegros@rambler.ru

Наиболее изученной аморфной системой является аморфный кремний, однако широкое практическое применение нашли и другие аморфные системы, в частности оксиды. Их исследование как новых материалов для оптоэлектроники актуально. Важным моментом в таких исследованиях является установление взаимосвязи между реальной структурой и электрическими свойствами аморфного оксида. В данной работе сообщается о результатах исследования аморфной структуры тонких пленок сложных оксидов переходных металлов (оксидных вольфрамовых бронз) $\text{Na}_{0,3}\text{WO}_3$, $\text{K}_{0,3}\text{WO}_3$, полученных при различных температурах подложки, и механизмах электронного переноса в них при нагреве и охлаждении в вакууме и последующем нагреве и охлаждении в кислороде.

Ключевые слова: оксидная вольфрамовая бронза, монокристалл, тонкая пленка, электрохромный эффект, аморфная структура.

STRUCTURAL AND KINETIC FEATURES OF AMORPHOUS THIN FILMS OXIDE TUNGSTEN BRONZES

Khubolov B.M., Bagov A.M., Zhaboev Zh.Zh.

Kabardino-Balkarian State University

The most studied amorphous system is amorphous silicon; however, other amorphous systems, in particular oxides, have also found wide practical application. Their study as new materials for optoelectronics is topical. An important point in such studies is the establishment of the relationship between the real structure and the electrical properties of the amorphous oxide. This paper reports on the results of a study of the amorphous structure of thin films of complex transition metal oxides (oxide tungsten bronzes) $\text{Na}_{0,3}\text{WO}_3$, $\text{K}_{0,3}\text{WO}_3$, obtained at different substrate temperatures, and the mechanisms of electron transfer in them during heating and cooling in vacuum and subsequent heating and cooling in oxygen.

Keywords: oxide tungsten bronze, monocrystal, thin film, electrochromic effect, amorphous structure.

Аморфные тонкие пленки оксидных вольфрамовых бронз (α -ТП ОВБ) являются интересными объектами как для фундаментальных (электронная структура, тип связи, модели дефекта, механизм переноса и генерации носителей заряда), так и для прикладных исследований (новые материалы для оптоэлектронных, электрохимических датчиков, сильноточной электроники). При получении α -ТП методом вакуумной конденсации стабильности тех или иных свойств получаемых тонких пленок, их воспроизводимость, как известно, часто определяется очень многими технологическими параметрами. Оптимальный выбор набора таких параметров трудно обосновать даже эмпирически, а теоретическое обоснование зависимости свойств получаемых тонких пленок от набора технологических параметров выполнено, возможно, для единичных случаев. Роль отдельных параметров из такого набора неодинакова по степени влияния на воспроизводимость свойств α -ТП.

Наиболее важным параметром является температура подложки, на которую конденсируется тонкая пленка. Это иллюстрирует классический пример зависимости структуры кремния от температуры подложки при его осаждении на кремниевую подложку в высоком вакууме [1]. При температуре подложки 1073 К конденсированная пленка представляет собой совершенный монокристалл.

При температуре подложки 773 К пленка конденсируется в монокристаллическую структуру, однако, плотность дефектов упаковки в ней очень высока. При 593 К конденсированная пленка уже поликристаллическая, а при 298 К – аморфна.

В данной работе представлены результаты исследования морфологии и структуры тонких пленок оксидных вольфрамовых бронз: натрий-вольфрамовой бронзы тетрагональной структуры состава $\text{Na}_{0,3}\text{WO}_3$ и калий-вольфрамовой бронзы гексагональной структуры состава $\text{K}_{0,3}\text{WO}_3$, вакуумноконденсированных на подложки с различной температурой. Исходным материалом для вакуумной конденсации α -ТП служили порошки тетрагональной $\text{Na}_{0,3}\text{WO}_3$ и гексагональной $\text{K}_{0,3}\text{WO}_3$ бронз, полученные нами электролизом расплавленных солей, согласно известной методике [2]. Для конденсации использовался метод взрывного испарения исходного вещества при дискретной подаче его микродоз на молибденовый испаритель [3].

Подобный метод обеспечивал состав тонких пленок, соответствующий исходному материалу, что контролировалось рентгеновским микроанализом. Толщина пленок составляла 0,2-0,3 мкм. Пленки, получаемые по подобной технологии, были достаточно инертны к окружающей атмосфере и потому не требовали специальных мер защиты при переносе на другие исследовательские установки. Тонкие пленки ОББ, конденсированные на монокристаллические подложки KCL, направлялись на исследование их структуры и морфологии методами дифракции медленных электронов (ДМЭ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Пленки, конденсированные на ситалловые подложки с золотыми контактами, использовались для исследования температурной зависимости проводимости, а пленки, конденсированные на стеклянные подложки, покрытые тонким слоем оксида индия, легированного оловом (ИТО) отправлялись на электрооптические и электрохромные исследования.

Результаты и их обсуждение

В данной работе представлены результаты исследования морфологии и структуры тонких пленок оксидных вольфрамовых бронз $\text{Na}_{0,3}\text{WO}_3$ и $\text{K}_{0,3}\text{WO}_3$, вакуумноконденсированных при трех температурах подложки (373 К, 473 К, 573 К). Вакуумная конденсация производилась в остаточной атмосфере $(1-5) \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст.

Исследования тонких пленок $\text{Na}_{0,3}\text{WO}_3$ и $\text{K}_{0,3}\text{WO}_3$ методом ДМЭ проводилось на установке, позволяющей выполнить растровую электронную фотографию исследуемого участка, электронную дифрактограмму (ОД) этого же участка, электронную микродифрактограмму выбранного микрокристалла, отжиг этого участка тонкой пленки электронным пучком малой или большой интенсивности. Электронные дифрактограммы тонких пленок ОББ, представленные на рис. 1–3 однозначно указывают на то, что полученные при всех температурах подложки пленки аморфны. Однако, проведенные на параллельно изготовленных образцах исследования температурной зависимости проводимости [4], указывали на неодинаковость электрофизических свойств α -ТП ОББ, напыленных при разных температурах подложки. Подобный результат был получен и другими исследователями на других полупроводниковых тонких пленках: при одинаковых данных ДМЭ и РФЭС-исследований образцы тонких пленок давали отличные электрофизические характеристики.

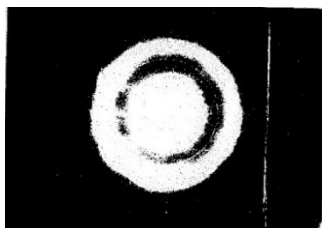


Рис. 1. Электронная дифрактограмма тонкой пленки $\text{K}_{0,3}\text{WO}_3$, конденсированной на монокристаллическую подложку KCL, термостатированной при температуре 373 К

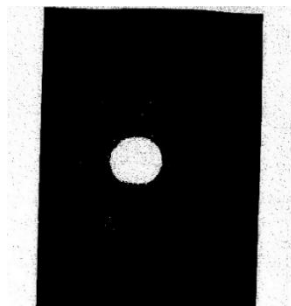


Рис. 2. Электронная дифрактограмма тонкой пленки $\text{Na}_{0,3}\text{WO}_3$, конденсированной на монокристаллическую подложку KCL, термостатированной при температуре 473 К

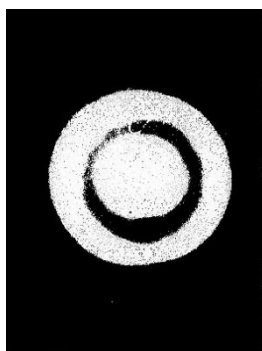


Рис. 3. Электронная дифрактограмма тонкой пленки $\text{Na}_{0.3}\text{WO}_3$, конденсированной на монокристаллическую подложку KCL, термостатированной при температуре 573 К

Следующим шагом в выяснении роли температуры подложки на α -ТП ОВБ было исследование влияния отжига конденсированных тонких пленок электронным лучом малой и большой интенсивности. Отжиг вызывал быструю и медленную кристаллизацию аморфных пленок, соответственно, при больших и малых интенсивностях электронного пучка. При быстром отжиге фотографии РЭМ демонстрируют мелкокристаллическую однородную структуру, при медленном отжиге – крупнокристаллическую (рис. 4).

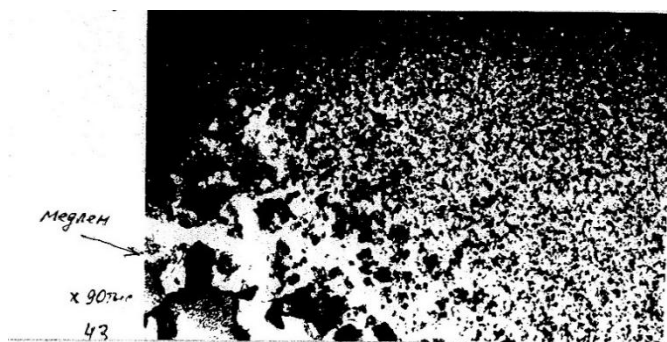


Рис. 4. Растровая электронная микроскопия изображения соседних участков $\text{K}_{0.3}\text{WO}_3$, подвергнутых быстрой и медленной кристаллизации

На рис. 5 и 6 приведены дифрактограммы закристаллизованной после отжига электронным лучом тонкой пленки $\text{K}_{0.3}\text{WO}_3$ с $T_{\text{подл.}}=373$ К и $\text{Na}_{0.3}\text{WO}_3$ с $T_{\text{подл.}}=573$ К



Рис.5. Электронная дифрактограмма закристаллизованной после отжига электронным лучом тонкой пленки $\text{K}_{0.3}\text{WO}_3$ с температурой подложки 373 К

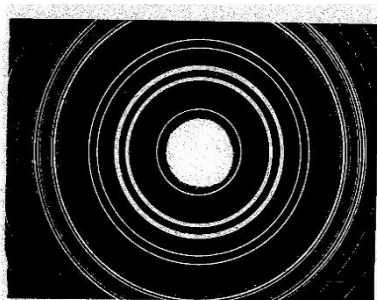


Рис. 6. Электронная дифрактограмма закристаллизованной после отжига электронным лучом тонкой пленки $\text{Na}_{0.3}\text{WO}_3$ с температурой подложки 573 К

Насколько обоснованы данные по кристаллизации α -ТП $\text{Na}_{0,3}\text{WO}_3$ и $\text{K}_{0,3}\text{WO}_3$? По нашему убеждению, конденсация многокомпонентных материалов идет обязательно по пути оптимизации энергетики пространственного построения тонких пленок. Разброс по углу связи абсорбированного вольфрамокислородного октаэдра не может быть осуществлен и превышать некую допустимую критическую величину. Величина угла связи W-O-W определяется взаимодействием орбиталей лиганда кислорода с орбиталями вольфрама.

Естественно предположить, что для всех материалов, строящихся из вольфрамооксидных октаэдов WO_6 , координирующий угол связи W-O-W будет один и тот же. Следовательно, при прогреве конденсированной аморфной пленки упорядочение ее структуры будет идти по пути снятия отклонений от координирующего угла связи W-O-W, т. е. и α -ТП $\text{Na}_{0,3}\text{WO}_3$ и любая иная α -ТП M_xWO_3 будет стремиться к тетрагональной, гексагональной или моноклинной структуре. Роль же катиона М в туннелях между октаэдрами WO_6 будет вторична.

Согласно исследованиям других авторов [5], тонкие пленки оксида вольфрама WO_3 электрохромны только в аморфном состоянии при их конденсации в восстановительной атмосфере и в присутствии паров воды. Вообще следует отметить, что по данным многочисленных исследований и по нашим собственным, именно аморфные пленки оксидов, а также элементарных полупроводников, таких как Se или полупроводников типа A_mB_n , оптически активны: обладают либо фоточувствительностью, либо аномальной фоточувствительностью, либо фотохромизмом или электрохромизмом. Вторым фактором, придающим этим твердотельным системам оптическую активность, являются легирующие примеси: кислород, водород, халькогениды и т. д.

Физически очевидно, что аморфное состояние, будучи неупорядоченным и неравновесным, способно обладать высокой чувствительностью к слабым внешним воздействиям. Аморфные тонкие пленки (α -ТП) по сути своей являются наноструктурными объектами в отличие от монокристаллов.

В самом деле в монокристалле мы не имеем ярко выраженных наноструктур вследствие трансляционной симметрии. Чтобы получать и исследовать наноструктуру монокристалла мы должны уменьшить геометрические координаты до ~ 10 нм, т. е. получая либо тонкие пленки, либо тонкие нити.

Тонкие пленки характеризуются толщинами порядка $10\text{--}10^4$ нм. Оптически активные тонкие пленки – электрохромные и фотохромные – имеют толщины от 10 до 100 нм. В неупорядоченных тонких пленках наноструктурным фактором является не только геометрия объекта, но и физика, в частности, нарушение ближнего порядка за счет искажения химических связей. Это ведет, как известно, к нарушению трансляционной симметрии и появлению в аморфном теле структурных единиц размером $\sim 1\text{--}20$ нм ($10\text{--}200$ Å). Размерный эффект при этом проявляется очень сильно. Можно привести в этой связи и тот факт, что аморфизация эпитаксиальных пленок кремния на сапфире методом ионной имплантации с последующей рекристаллизацией и применением термического и лазерного отжига уменьшает концентрацию структурных дефектов [6] и, как следствие, улучшение физических параметров микросхем.

В электрохромно чувствительном материале наблюдаем переход электронной структуры твердого тела из одного состояния в другое (фазовый переход). Для материалов, рассматриваемых в качестве электрохромных ОВБ (оксидные вольфрамовые бронзы), характерно наличие переходов: изолятор–металл (фазовый переход). Причем такой переход характерен и для монокристаллического состояния. Но такой переход тем легче осуществить, чем сильнее легирование монокристалла, т. е. чем более его дефектность. Поэтому стехиометрические материалы не фоточувствительны, не электрохромно чувствительны. В состоянии дефектного изолятора мы имеем фотоматериал. В состоянии дефектного проводника мы имеем электрохромный материал. Причем это не технологически, а фундаментально. Технологически эти качества могут быть выражены в конкретной системе очень слабо. Дефектности монокристаллов ОВБ мы достигаем электрохромической поляризацией. Это показано нами протонографическими исследованиями [7]. Зарегистрировано обеднение по Na и искажения структуры вольфрамовой подрешетки.

Результаты исследования изменения удельной электропроводности (Т) аморфных тонких пленок [8] в плане оценки фундаментальных процессов в ОВБ как материала с переходом «изолятор–металл» указывают на наличие активационных и перескоковых механизмов инициации проводимости в аморфных состояниях. Наличие же барьеров в такой пленке, с нашей точки зрения, хорошо интерпретируется в рамках модели флуктуирующих плотностей неосновных носителей заряда в твердых телах с глубокими хвостами плотности состояний.

Поведение удельной электропроводности тонких пленок, измеряемой на постоянном и переменном токах, исследуемых трех групп пленок термостатированных при температурах 373, 473 и 573 К, при их отжиге в вакууме имело общие черты и вполне укладывалось в рамки ранее полученных Ивки-

ным и Коломийцем результатов для аморфного As_2Se_3 [9] или для аморфного германия [10], хотя модельная интерпретация такого поведения σ по прежнему остается неоднозначной задачей. Поведение же удельной электропроводности при последующем отжиге в кислороде всех трех групп α -ТП дает совершенно неожиданный результат, не встречавшийся нами в данных других авторов. После отжига в кислороде при давлении $P \sim 10^{-3}$ мм рт.ст. удельная электропроводность по постоянному току и переменному току приходят во всех трех группах α -ТП к одной величине и сами кривые $\sigma(10^3/T)$ полностью совпадают. Исследование электропереноса в бинарных металлических системах при контактном плавлении методом электрокристаллизации также представляет интерес для сравнительного анализа [11, 12]

Полученные результаты интерпретированы нами следующим образом:

– так как за процессы переноса отвечает дальний порядок, то в тонких пленках сложного оксида вольфрама (оксидная вольфрамовая бронза) M_xWO_3 , полученных нами вакуумной конденсацией на подложках, находящихся при температурах 373, 473, 573 К и остающихся аморфными, сохраняется некий дальний пространственно-энергетический порядок наноструктур с линейными размерами $\sim 10\text{--}30$ нм, образующих весь массив пленки,

– указанные наноструктуры не образуют кристаллитную макроструктуру с межкристаллитными границами (МГК), малое число оборванных связей, по данным РФЭС, указывает скорее на наличие непрерывной случайной сетки.

Именно наноструктурные образования в этих α -ТП определяют электронные свойства (а иного быть и не может), в частности, удельную электропроводность и характер ее изменения.

Библиография

1. Widmer H. Epitaxial growth of Si on Si In ultra high vacuum // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 5. P. 108.
2. Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Луцик В.И. Диаграммы состояний молибдатных и вольфраматыных систем. Новосибирск: Наука, 1979. 320 с.
3. Хуболов Б.М. Электрохромизм натрий-вольфрамовых бронз: дисс. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. Нальчик: КБГУ, 1990. 156 с.
4. Хуболов Б.М., Хоконов Х.Б., Подлинов В.П. Исследование температурной зависимости проводимости в тонких пленках натрий-вольфрамовых бронз // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2003. № 2. С. 88–93.
5. Дисплеи. Под редакцией Ж.М. Панкова. М., 1982. 320 с.
6. Вавилов В.С., Киселев В.Р., Мукаев Б.Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности. М.: Наука, 1990. 212 с.
7. Хуболов Б.М., Арбузов В.Я. Исследование приповерхностного слоя монокристаллов натрий-вольфрамовых бронз методами протонографии и ядерных реакций // Вестник КБГУ. Серия физические науки. 2002. № 7. С. 23–25.
8. Хуболов Б.М., Подлинов В.П. Влияние кислородных вакансий на процессы переноса в аморфных тонких пленках сложных оксидов вольфрама // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2004. № 9. С. 86–90.
9. Ивкин Е.В., Коломиец Б.Т. High-frequency conductivity of arsenic selenide // J. Non-cryst. Solids. 1970. V. 3. P. 41.
10. Мотт М.Ф., Дэвис Э.А. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974. 472 с.
11. Bagov A.M., Tamaev T.Kh., Khasanov A.I., Uspazhiev R.T., Gachaev A.M., Zubkhadzhiyev M.A.V. Phase formation in contacting zinc melting with indium and stannic in the presence of strontium impurity and microhardness of derived alloys // In book: Proceedings of the International Symposium «Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research» (ISEES 2018). International Symposium on Engineering and Earth Sciences. Ser. «Advances in Engineering Research». 2018. P. 142–145.
12. Bagov A.M., Tamaev T.Kh., Khasanov A.I., Zubkhadzhiyev M.A.V. Influence of electric transfer on mutual diffusion and macroscopic flow in binary melts growing during contact melting // In book: Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology. Proceedings of the International Symposium "Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research" dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019). 2019. P. 153–156.

ВЛИЯНИЕ НА СТРУКТУРЫ «КРЕМНИЙ-НА-ИЗОЛЯТОРЕ» НАКОПЛЕННОЙ ДОЗЫ ГАММА ИЗЛУЧЕНИЯ

¹Черкесова Н.В.*, ¹Мустафаев Г.А., ²Мустафаев А.Г.

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

²Дагестанский государственный университет народного хозяйства

*natasha07_2002@mail.ru

Исследованы поверхностные состояния, фиксированный заряд в оксиде и плотность захваченных дырок на обеих поверхностях раздела скрытого оксидного слоя при различных значениях дозы излучения, смещения на подложке и технологических параметров. Проведена оценка влияния рентгеновского излучения на сдвиг напряжения для транзисторов с каналом, образованным скрытым оксидом, при облучении в зависимости от дозы облучения. Показано, что для поверхности раздела пленка/оксид смещение вызывает уменьшение плотности захваченного заряда, и характеристика приобретает линейную зависимость от дозы, а снижение ширины канала сопровождается ростом радиационной чувствительности. Показанные результаты свидетельствуют о том, что устойчивость скрытых оксидов к воздействию накопленной дозы излучения заметно возрастает при подаче на подложку в процессе облучения отрицательного напряжения смещения.

Ключевые слова: «кремний-на-изоляторе», полевой транзистор, пороговое напряжение, гамма излучения, затвор, канал, оксид, запрещенная зона, поверхность раздела, напряжения смещения.

EFFECT OF ACCUMULATED GAMMA RADIATION DOSE ON «SILICON-ON-INSULATOR» STRUCTURES

¹Cherkesova N.V., ¹Mustafaev G.A., ²Mustafaev A.G.

¹Kabardino-Balkarian State University

²Dagestan State University of National Economy

With varying levels of radiation dose, displacement on the substrate, and technological parameters, the characteristics of the outer layer, the static charge in the oxide, and the number of confined holes on both sides of the internal oxide layer were examined. Based on the amount of radiation absorbed, the voltage shift of transistors with a channel made by a latent oxide when exposed to X-rays was investigated. An assessment was made of the effect of X-ray radiation on the voltage shift for transistors with an oxide channel created by latent oxide during radiation, depending on the radiation dose. Additionally, an increase in radiation sensitivity is mirrored by a decrease in channel width. The study demonstrated that the protection from radiation of latent oxides significantly increases when a negative voltage is applied to the substrate during irradiation.

Keywords: «silicon-on-insulator», field-effect transistor, threshold voltage, gamma radiation, gate, channel, oxide, band gap, interface, mixing voltages.

Введение

Как известно [1–5], интегральные схемы КМОП кремний-на-изоляторе (КНИ) имеют ряд преимуществ перед обычными КМОП интегральными схемами: схемы защищены от перехода в режим «защелки», что резко повышает их надежность в ряде экстремальных случаев, они имеют повышенное быстродействие из-за уменьшенной емкости полупроводниковых переходов, повышенную стойкость по отношению к воздействию мощности дозы и воздействию единичных частиц. Вместе с тем при воздействии на приборы КНИ накопленной дозы гамма излучения, положительные заряды захватываются окисными пленками. Из-за этих захваченных зарядов, n-канальные МОП полевые транзисторы могут увеличивать токи утечки из-за повышения проводимости обратных каналов, при

этом n - и p -канальные транзисторы будут иметь повышенное смещение порогового напряжения на передних и обратных затворах. Если этот эффект значительно снизить совершенствованием конструкции, тогда КНИ-приборы будут иметь высокие характеристики стойкости по отношению к воздействию облучения, и надежность их в условиях облучения будет возрастать. Это крайне важная характеристика КНИ-полупроводниковых интегральных схем и для их оценки надежности важны проверки стойкости этих интегральных схем к воздействию накопленной дозы гамма излучения.

Результаты и обсуждение

При создании радиационно-стойких интегральных схем широкое применение находит SIMOX-технология, основанная на формировании оксидного слоя имплантацией ионов кислорода [6, 7]. В работе исследованы поверхностные состояния, фиксированный заряд в оксиде и плотность захваченных дырок на обеих поверхностях раздела скрытого оксидного слоя при различных значениях дозы излучения, смещения на подложке и технологических параметров. Имплантацию ионов кислорода с энергией 150–160 кэВ, дозой $1,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ проводили при температуре 600–650 °С с последующим отжигом пластины кремния n -типа (удельное сопротивление 4,5 Ом·см) при температуре 1300 °С в течение 4-х часов в атмосфере N_2/O_2 [8]. Облучение проводили рентгеновским излучением с энергией 10 кэВ с накопленной дозой от 10 крад до 1 Мрад (Si). В процессе облучения на подложку подавали напряжение смещения от –5 до +5 В. На верхний затвор p – и n -канальных транзисторов подавали напряжение смещения –5 и +5 В, соответственно. Сразу после облучения измеряли пороговое напряжение и наклон кривых в подпороговой области, после чего снимали вольт – фарадные характеристики.

Влияние рентгеновского излучения на сдвиг напряжения для транзисторов с каналом, образованным скрытым оксидом, при заземленной подложке и смещении на подложке –5 В при облучении в зависимости от дозы облучения показано на *рис. 1*.

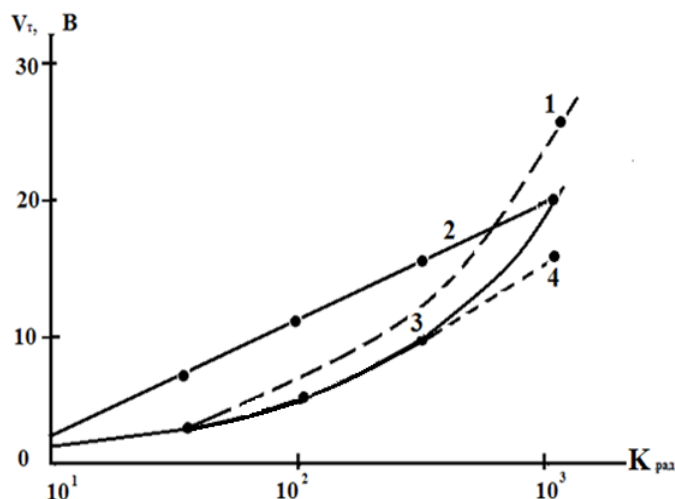


Рис. 1. Влияние рентгеновского излучения на сдвиг напряжения для транзисторов в зависимости от дозы облучения: 1- и 3 – сдвиг напряжения в середине ширины запрещенной зоны при облучении, 2- и 4 – сдвиг порогового напряжения для n – и p – канальных транзисторов

При воздействии ионизирующих излучений нейтральный уровень, разделяющий донорные и акцепторные ловушки, находится на расстоянии всего нескольких величин kT/q от середины запрещенной зоны, поэтому параметр сдвиг напряжения в середине ширины запрещенной зоны при облучении в зависимости от дозы облучения может хорошо аппроксимировать сдвиг напряжения, обусловленный только зарядом оксида [9]. С другой стороны, для полевых МДП транзисторов пороговое напряжения V_t связано с суммарным зарядом оксида и плотностью поверхностных ловушек с энергетическим уровнем, соответствующим началу инверсии. Поэтому отмечается хорошая корреляция величин сдвига порогового напряжения и V_t , причем при этом возникает незначительное число ловушек на границе раздела. Подача отрицательного смещения при облучении (особенно с дозой более 100 крад) приводит к снижению числа захваченных дырок.

Характер зависимостей величины захваченного заряда от дозы облучения свидетельствует о том, что при нулевом смещении плотность захваченного заряда примерно одинакова на обеих поверхностях раздела, в то время как при смещении –5 В захват дырок на поверхности раздела подложка/оксид заметно усиливается даже при дозе всего 10 крад (Si).

Для поверхности раздела пленка/оксид смещение -5 В вызывает уменьшение плотности захваченного заряда, и характеристика приобретает линейную зависимость от дозы. Для определения области, где захват заряда, минимальный, построили зависимость пороговых напряжений от смещения на подложке при дозе облучения 100 крад. Величины пороговых напряжений n - и p -канальных приборов минимальны при смещении -3 и -2 В, соответственно, а величина сдвига напряжения в середине ширины запрещенной зоны при облучении в зависимости от дозы облучения, практически неизменна в интервала от -2 до -4 В.

Минимальное значение достигается, как результат действия трех одновременно действующих эффектов: снижения доли рекомбинированных пар электрон-дырка, генерированных у поверхности раздела, при увеличении электрического поля (т. е. увеличения числа захваченных дырок), удаления дырок с поверхности раздела пленка/оксид по мере возрастания отрицательного смещения и обратного соотношения между поперечным сечением захвата носителей и величиной приложенного поля. При этом всегда для данной поверхности раздела имеется такое поле, при котором плотность захваченного заряда минимальная.

Известно [6], что плотность электрически активных дефектов, созданных при внедрении ионов кислорода, до облучения намного выше в пленке и у поверхности раздела пленка/оксид, чем в подложке и у поверхности раздела подложка/оксид – поверхности раздела. Эксперименты показали, что облучение с дозой 100 крад при различных смещениях на подложке приводит к изменению плотности захваченного заряда на обеих поверхностях раздела. При напряжениях смещения, вызывающих притягивание дырок к поверхности раздела, скорость встраивания заряда для поверхности раздела подложка/оксид составляет $3,9 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \text{ В}^{-1}$. Это означает, что, несмотря на более высокие значения плотности фиксированного заряда и поверхностных состояний до облучения в первом случае, обусловленное облучением число дырочных ловушек практически одинаковое для обеих поверхностей. Однако при отталкивании дырок от поверхности раздела на поверхность раздела подложка/оксид захватывается меньшее количество дырок, чем на поверхности раздела пленка/оксид, поскольку в первом случае минимальная величина $Q_{\text{от}}$ ниже. Поскольку островки кремния обнаружены в скрытом оксиде только у поверхности раздела подложка/оксид, можно ожидать, что эта поверхность раздела будет содержать и большее число ловушек.

Затем схемы облучались рентгеновским излучением с энергией 160 кэВ. Мощность дозы облучения для всех облучавшихся образцов была 85 рад по кремнию в сек. Все образцы облучались в течение 30 минут.

Перед облучением пороговое напряжение обратного затвора составляло 22 ± 2 В. Пороговые напряжения обычного, переднего затвора составляли для n -канала около $0,5 \pm 0,1$ В и для p -канального транзистора $-0,7 \pm 0,1$ В. Токи утечки краевых транзисторов были перед облучением порядка 0,1 пА/мкм ширины канала. Среднее значение подвижности носителей было для p -канальных транзисторов 900 и $400 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ для p -канальных транзисторов.

После облучения при различных смещениях 5,0 и -5 В до дозы 10 крад по кремнию не наблюдалось заметного увеличения порогового напряжения обоих типов транзисторов обратного затвора. При увеличении дозы облучения пороговое напряжение начинает сильно увеличиваться. При накопленной дозе порядка 200–300 крад для n -канального транзистора оно превышает -100 В для смещения $+5$ В, около -80 В для смещения 0 В и около -40 В для смещения -5 В. Несколько меньше смещение порогового напряжения для p -канального транзистора. Оно также невелико для дозы 10 крад, и возрастает с увеличением воздействия дозы порядка 200 крад смещение составляет на много больше – 100 В для смещения $+5$ В, около -60 В, при смещении 0 В; около -50 В при смещении -5 В. Во всех случаях отрицательное смещение вызывает меньшее смещение порогового напряжения обратного канала. Положительное смещение вызывает повышенное смещение порогового напряжения захватом дырок. Это характерно для разных структур МОП приборов.

Вольтамперные характеристики МОП приборов в случае положительного смещения обратного заряда ($+5$ В) приведены на *рис. 2*. В связи с присутствием электрического поля в погруженном оксиде, дырки захватываются вблизи обратного перехода, что вызывает сбор электронов на кремниевой пленке, как это показано на *рис. 3*.

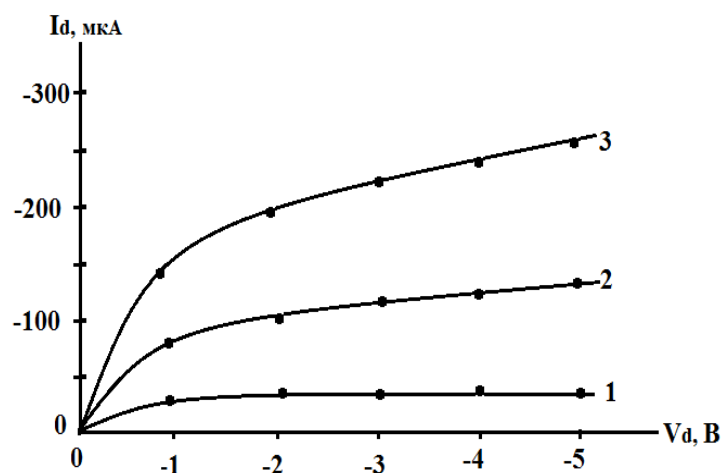


Рис. 2. Вольтамперные характеристики МОП приборов в случае положительного смещения обратного заряда (+5 В): 1 – $V_g = -2$ В, 2 – $V_g = -3$ В, 3 – $V_g = -4$ В

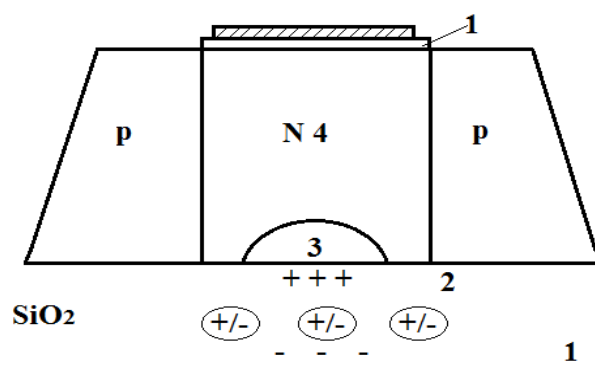


Рис. 3. Сбор электронов на кремниевой пленке: 1 – генерирование дырок на поверхности (на границе) окисной пленки; 2 – захват дырок на поверхности (границе) обратного перехода; 3 – сбор электронов на обратной стороне кремния; 4 – уменьшение области поверхностного заряда

Транзисторы подвергались облучению от источника при напряжении на затворе +5 В. На рис. 4 представлена зависимость отношения сдвига порогового напряжения при облучении к дозе облучения от ширины канала и толщине подзатворного окисла $t_{ox} = 35$ нм.

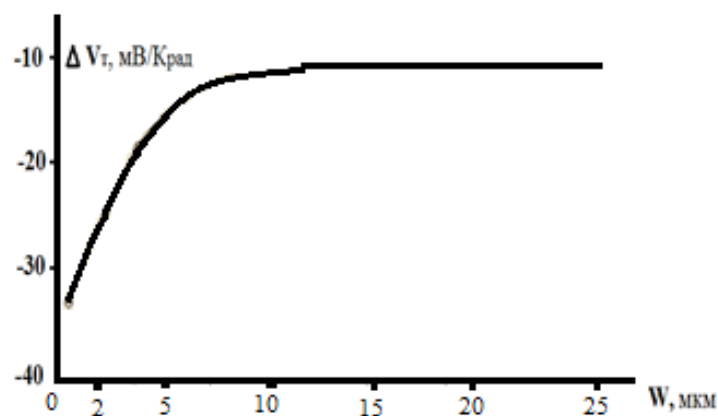


Рис. 4. Зависимость отношения сдвига порогового напряжения при облучении к дозе облучения (ΔV_T /доза [мВ/Крад]) от ширины канала

Видно, что, начиная с 4 мкм снижение ширины канала сопровождается быстрым ростом радиационной чувствительности. Этот эффект следует учитывать при пропорциональной миниатюризации МОП-структур, предназначенных для использования в радиационно-стойких сверхбольших ИС.

Чтобы объяснить влияние геометрий прибора на его радиационную чувствительность, были проведены расчеты на двумерной модели МОП-структуры. Использовалась программа, позволяющая независимо задавать величину заряда в полевом окисле и подзатворном окисле. В нашем случае эти значения выбирались следующим образом. График, приведенный на *рис. 4*, показывает, что радиационная чувствительность порогового напряжения составляет $\sim 12,5$ мВ/крад при ширине канала 25 мкм. Эта величина соответствует радиационной чувствительности только подзатворного окисла, поскольку та часть канала, на которую распространяется действие двумерного краевого поля, в этом случае пренебрежимо мала. При толщине подзатворного окисла 35 нм величина 12,5 мВ/крад означает, что при дозе облучения 14 крад плотность генерируемого заряда составляет $1 \cdot 10^{11}$ см⁻². Это в свою очередь приводит к предположению, что весь этот заряд сосредоточен у границы раздела кремний-окисел.

Двумерная модель, построенная для ширины канала 0,8 мкм и значений напряжения на подложке и затворе соответственно 0 и 0,5 В, показывает, что после облучения эквипотенциальные контуры сдвигаются в глубину подложки. Это соответствует повышению потенциала вблизи поверхности кремния и, следовательно, уменьшению V_T . Такой эффект сильнее выражен при малой ширине канала, так как в МОП транзисторах с узким каналом исходные значения V_T выше, чем в транзисторах с широким каналом из-за относительно большего влияния краевого поля, существующего на границе полевого и подзатворного окислов, благодаря разнице потенциалов поверхности под этими окислами и стремящегося снизить потенциал поверхности под подзатворным окислом. При облучении эффект краевого поля ослабляется в связи с преимущественным накоплением заряда в полевом окисле, толщина которого примерно в 10 раз больше, чем подзатворного. Потенциал поверхности под полевым окислом возрастает при облучении более значительно, чем под тонким подзатворным окислом, разница потенциалов сглаживается, и краевое поле уменьшается. Поэтому результирующее снижение V_T в МОП-транзисторах с узким каналом оказывается более значительным, чем в приборах с широким каналом.

Выводы

Минимальное значение величины пороговых напряжений достигается как результат действия трех одновременно действующих эффектов: снижения доли рекомбинированных пар электрон-дырка, генерированных у поверхности раздела, удаления дырок с поверхности раздела пленка/оксид и обратного соотношения между поперечным сечением захвата носителей и величиной приложенного поля.

Показано, что устойчивость скрытых оксидов к воздействию накопленной дозы излучения возрастает при подаче на подложку в процессе облучения отрицательного напряжения смещения. Практически важным является и такой факт, как меньшая подверженность захвату заряда в процессе облучения при нулевом смещении образцов с меньшим количеством дефектов до облучения.

Библиография

1. Герасименко, Н.Н., Мордкович В.Н. Радиационные эффекты в системе полупроводник – диэлектрик // Поверхность. Физика, химия, механика. 1987. № 6. С. 5–19.
2. Мустафаев, А.Г., Мустафаев А.Г. Влияние накопленной дозы излучения на КМОП-транзисторы изготовленные по КНС технологии // Нано – и микросистемная техника. 2008. № 9. С. 44–46.
3. Мустафаев, А. Г., Мустафаев Г. А. Радиационная стойкость КНИ МОП транзисторов к накопленной дозе ионизирующего излучения // Нано – и микросистемная техника. 2007. № 12. С. 47–49.
4. Gaillardin M., Goiffon V., Marcandella C., Girard S., Martinez M., Paillet P., Magnan P, Estribeau M. Radiation effects in CMOS isolation oxides: differences and similarities with thermal oxides // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2013. V. 60, N 4. P. 2623–2629.
5. Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Мустафаев А.Г. Конструктивные приемы увеличения радиационной стойкости КНИ МОП транзисторов к накопленной дозе ионизирующего излучения // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2018. Т. 8, № 4. С. 10–12.
6. Мустафаев А.Г. Технология формирования кремниевых пластин со скрытым слоем // Нано- и микросистемная техника. 2007. № 10. С. 11–14.
7. Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г. Разработка процесса формирования глубокой изоляции структур кремний на изоляторе // Нано- и микросистемная техника. 2009. № 1. С. 30–32.
8. Патент РФ №2340038. Способ изготовления полупроводникового прибора / А.Г. Мустафаев, Г.А. Мустафаев. Заявл. 04.12.2006. Опубл. 27.11.2008. Бюл. № 33.
9. Першенков В.С., Попов В.Д., Шальнов А.В. Поверхностные радиационные эффекты в ИМС. М., 1988. 255 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ СОПРОТИВЛЕНИЯ КОНТАКТОВ И МЕЖСОЕДИНЕНИЙ ФОРМИРОВАНИЕМ ДВУХСЛОЙНЫХ W/WSi_x ЭЛЕКТРОДОВ ЗАТВОРА

¹Черкесова Н.В. *, ¹Мустафаев Г.А., ²Мустафаев А.Г.

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

²Дагестанский государственный университет народного хозяйства

*natasha07_2002@mail.ru

В работе для формирования низкоомных электродов затвора полевого транзистора с использованием тугоплавких металлов разработана технология самосовмещенных структур для схем на основе GaAs и исследованы структуры двухслойных W/WSi_x электродов затвора, также проведена оптимизация толщины слоя WSi_x. Показано, что сочетание двухслойной W/WSi_x структуры обеспечивает низкое сопротивление контактов и межсоединений.

Ключевые слова: термостабильность, пленка, коэффициент неидеальности, силицид тугоплавких металлов, высота барьера, толщина слоя, механические напряжения, удельное сопротивление, адгезия, диффузия.

RESEARCH OF THE POSSIBILITY OF REDUCING THE CONTACTS AND INTERCONNECTS RESISTANCE BY FORMING TWO-LAYER W/WSi_x GATE ELECTRODES

¹Cherkesova N.V., ¹Mustafaev G.A., ²Mustafaev A.G.

¹Kabardino-Balkarian State University

²Dagestan State University of National Economy

In the work for the formation of low-resistance gate electrodes of a field-effect transistor using refractory metals, a technology of self-displaced structures for GaAs-based circuits was developed and the structures of two-layer W/WSi_x gate electrodes were studied, and the thickness of the WSi_x layer was also optimized. This article shows that the combination of a two-layer W/WSi_x structure provides a low resistance to contacts and interconnects.

Keywords: thermal stability, films, imperfection coefficient, silicides of refractory metals, barrier height, layer thickness, mechanical stresses, resistivity, adhesion, diffusion.

Введение

По мере уменьшения размеров элементов ИС возрастают требования по снижению удельного сопротивления материалов, используемых в качестве контактов и межсоединений. Применение поликремния и различных силицидов металлов не удовлетворяет технологов, в связи с чем возрос интерес к использованию для этих целей таких тугоплавких металлов, как Mo и W [1–5].

Для формирования низкоомных электродов затвора полевого транзистора (ПТ) с использованием тугоплавких металлов разработали технологию самосовмещенных структур для быстродействующих БИС на основе GaAs. В работе исследованы структуры двухслойных W/WSi_x электродов затвора. Контакты WSi_x/GaAs обладают характеристиками барьера Шоттки, сохраняющимися даже после высокотемпературного отжига; удельное сопротивление WSi_x относительно высокое ~ 150 мкОм·см, а удельное сопротивление пленок W составляет около 13 мкОм·см. Сочетание этих двух материалов должно обеспечить низкое сопротивление контактов и межсоединений. В работе также проведена в части механических напряжений.

Результаты и обсуждение

Структуры W/WSi_x формировали путем последовательного напыления в магнетронной установке [6]. Перед началом процесса проводили тщательное обезгаживание рабочей камеры: ее объем откачивали до остаточного давления 10⁻⁵ Па и держатель подложки нагревали до температуры 200 °С. Слои WSi_x формировали с помощью чередующегося напыления из отдельных мишеней (WSi_{0,6} и Si); подбор электрической мощности для каждой мишени обеспечивал необходимое содержание Si в многослойной пленке WSi_x [7].

Измерения напряжений проводили при комнатной температуре на пластинах GaAs до и после отжига. На *рис. 1* показана зависимость напряжений в пленке WSi_{0,4} от ее толщины – до отжига (1) и после отжига при температуре 800 °С (2) в течение 20 мин в атмосфере H₂ с пассивирующей пленкой Si₃N₄.

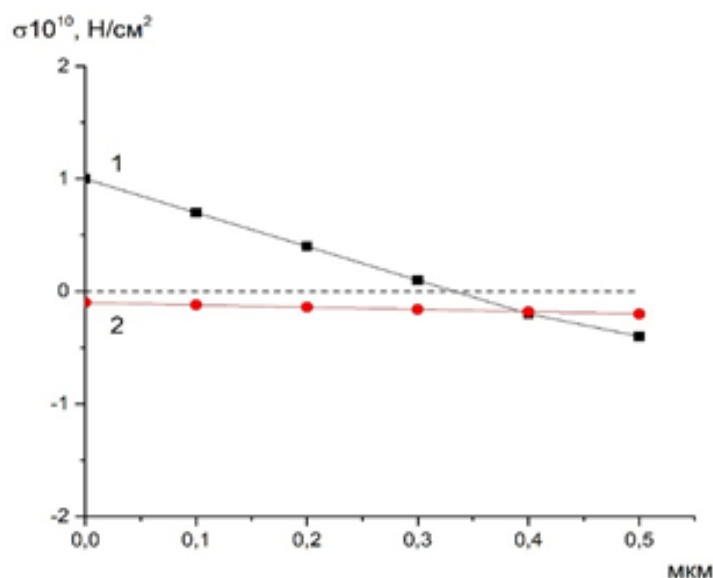


Рис. 1. Зависимость напряжений в пленке WSi_{0,4} от ее толщины: 1 – до отжига и 2 – после отжига при температуре 800 °С в течение 20 мин в атмосфере H₂

Содержание Si в WSi_x является важным фактором обеспечения термостабильности барьера Шоттки [8], 0,4 обеспечивает оптимальные характеристики барьера Шоттки при наименьших напряжениях после отжига. Свойства пленок зависят также от конструкции распылительной системы и условий их формирования (например, от давления Ar). На *рис. 2* показана зависимость коэффициента неидеальности (1) и высоты барьера Шоттки (2) от содержания Si_x.

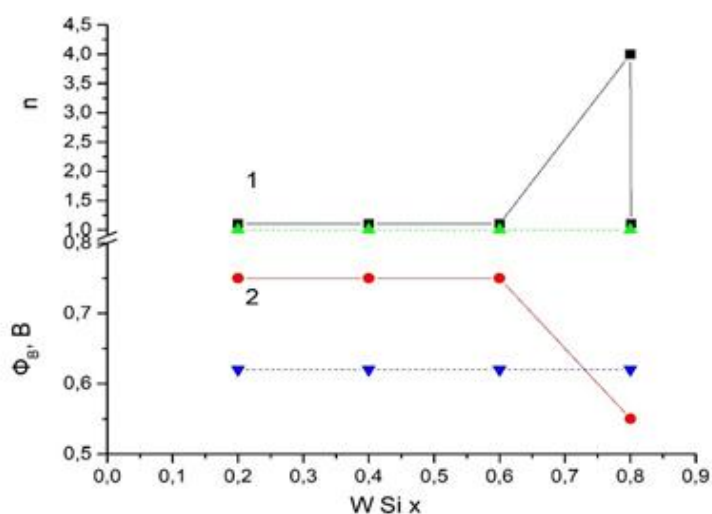


Рис. 2. Зависимость коэффициента неидеальности (1) и высоты барьера Шоттки (2) от содержания Si_x после отжига при температуре 800 °С (пунктирная линия – до отжига)

Как видно из рис. 2, при значениях $x=0,2-0,6$ обеспечиваются стабильные характеристики с низким значением коэффициента идеальности и высокими значениями барьера Шоттки. Если рассматривать физические явления, на поверхности раздела $WSi_x/GaAs$ обнаруживается некоторая нестабильность. Так, при $x=0,2$ в процессе изготовления приборов наблюдается потеря адгезии. При $x=0,8$ на поверхности $GaAs$ под пленкой WSi_x после отжига при температуре $800^\circ C$ появляются ямки травления: при $x=0,6$ подобные ямки обнаруживаются по периферии контакта. В случае $x=0,4$ отсутствуют как ямки травления, так и потеря адгезии; поэтому в настоящей работе был выбран состав $WSi_{0,4}$. По-видимому, этот эффект обусловлен миграцией Ga либо As в WSi_x в процессе отжига при $800^\circ C$. Данные исследования образцов с помощью вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) свидетельствуют о значительном содержании Ga и As в WSi_x при $x=0,8$; уровни интенсивности для Ga и As в слое WSi_x при $x=0,4$ оказываются на порядок величины меньше.

На рис. 3 показана зависимость удельного сопротивления двухслойной пленки $W/WSi_{0,4}$ от толщины нижнего слоя (при суммарной толщине 500 нм) без отжига (верхняя) и после отжига при температуре $800^\circ C$ (нижняя).

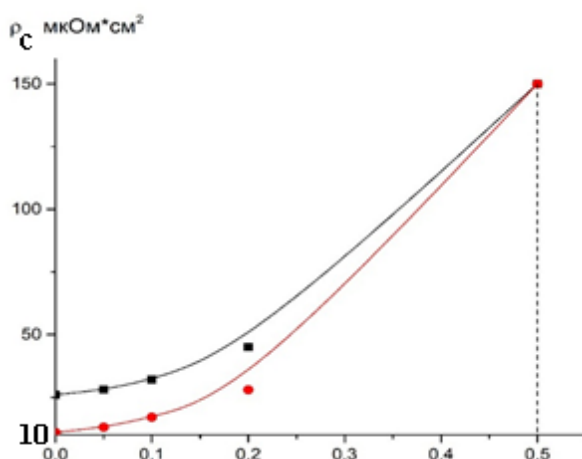


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления двухслойной пленки $W/WSi_{0,4}$ от толщины нижнего слоя $WSi_{0,4}$, верхняя без отжига, нижняя после отжига при температуре $800^\circ C$

Сопротивление слоя W в результате отжига снижается с 17 мкОм·см до 13 мкОм·см , чем и объясняется уменьшение сопротивления двухслойной пленки. Сопоставление измеренных значений с расчетными данными позволяет считать, что в процессе отжига диффузия W и Si между слоями незначительна и в итоге два слоя работают как два параллельных проводника.

На рис. 4 показана зависимость коэффициента неидеальности (1) и высоты барьера Шоттки (2) от толщины слоя $WSi_{0,4}$ без отжига и после отжига при температуре $800^\circ C$. При толщине слоя $WSi_{0,4}$ больше 100 нм отжиг обеспечивает высокие значения барьера Шоттки и малые значения коэффициента идеальности. При толщине слоя $WSi_{0,4}$ менее 50 нм высота барьера уменьшается и коэффициент неидеальности оказывается нестабильным — это, по-видимому, связано с верхним слоем W , поскольку такое поведение характерно именно для контактов типа $W/GaAs$.

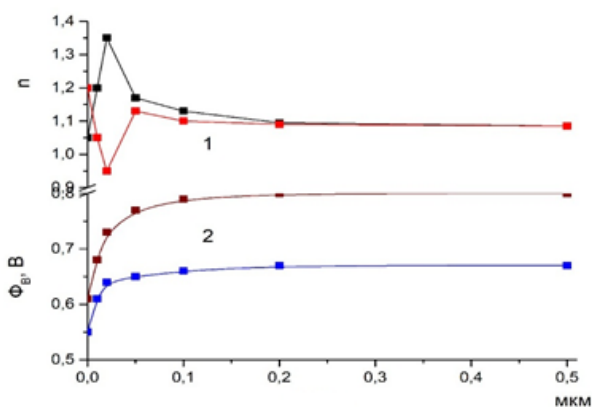


Рис. 4. Зависимость коэффициента неидеальности (1) и высоты барьера Шоттки (2) от толщины слоя $WSi_{0,4}$ (при суммарной толщине 500 нм): без отжига (красная линия и синяя) и после отжига при температуре $800^\circ C$ (темные линии)

Выводы

По свойствам барьера Шоттки (включая его стабильность) и требованиям низкого сопротивления, для технологии БИС можно рекомендовать двухслойные пленки $W/WSi_{0,4}$ с толщиной нижнего слоя 100 при полной толщине 500 нм. Самосовмещенные структуры ПТ с двухслойными $W/WSi_{0,4}$ и однослойными $WSi_{0,4}$ затворами, при длине и ширине электрода затвора 1,0 мкм и 5 мкм, соответственно, показали, что зависимости динамической проводимости от порогового напряжения практически идентичны распределению результатов. В экспериментах получены также одинаковые зависимости порогового напряжения от длины электрода затвора для приборов с двухслойными и однослойными электродами. Это означает отсутствие сколько-нибудь заметной деградации характеристик ПТ при использовании двухслойной структуры $W/WSi_{0,4}$ с указанными параметрами слоев.

Библиография

1. Qu X.-P., Lu H., Peng T., Ru G.-P., Li B.-Z. Effects of preannealing on the diffusion barrier properties for ultrathin W-Si-N thin film // *Thin Solid Films*. 2004. V. 67. P. 462–463.
2. Babbar H.L., Anagnostopoulos C.N., Fischer J.R. Al SiO₂/WSi₂/Si double-level metallization for charge-coupled-device imagers // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*. 1985. V. 3, N 6. P.1645–1649.
3. Плющева С.В., Михайлов Г.М., Шабельников Л.Г., Шаповал С.Ю. Образование силицидов на межфазной границе при осаждении тонких слоев вольфрама на кремний // *Неорганические материалы*. 2009. Т. 45, № 2. С. 176–180.
4. Mustafaev G.A., Khasanov A.I., Cherkesova N.V., Mustafaev A.G. Technology for the formation of refractory metals for micro – and nanoelectronics products // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 3rd International Symposium on Engineering and Earth Sciences (ISEES 2020). 2020. P. 12048.
5. Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Хасанов А.И., Мустафаев А.Г., Формирование малоразмерных контактов на основе слоя вольфрама // *Материалы Международной научно-практической конференции «Современные методы исследования и диагностики поверхности»*. Грозный. 2021, С. 65–70.
6. Патент РФ № 2698540. Способ изготовления контактно-барьерной металлизации / Г.А. Мустафаев, А.Г. Мустафаев, А.Г. Мустафаев. Заявл. 17.10.2018. Опубликовано 28.08.2019. Бюл. № 13.
7. Патент РФ № 2757177 Способ изготовления силицидных контактов из вольфрама / Г.А. Мустафаев, А.И. Хасанов, А.Г. Мустафаев, Н.В. Черкесова, А.Г. Мустафаев. Заявл. 15.02.2021. Опубликовано 11.10.2021. Бюл. № 29.
8. Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В. Силициды тугоплавких металлов для изделий микро- и нанoeлектроники: учебное пособие. Нальчик, 2021. 95 с.

ХИМИЯ

УДК 54-386

О СТРОЕНИИ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ КОМЕНОВОЙ КИСЛОТЫ С Cu(II)

Джабраилова Л.Х., Исаева Э.Л.*

Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова

*elina6868@mail.ru

Синтезирован комплекс коменовой кислоты с Cu(II) состава $[Cu(H_2O)_2HA]Cl \cdot 2H_2O$. Исследован полученный комплекс различными физико-химическими методами анализа. Произведён квантовомеханический расчёт, с помощью которого подтверждено димерное строение комплекса.

Ключевые слова: коменовая кислота, биогенные металлы, комплексы включения, комплексы коменовой кислоты с биогенными металлами.

ON THE STRUCTURE OF THE COMPLEX COMPOUND OF COMENIC ACID WITH Cu(II)

Dzhabrailova L.Kh., Isaeva E.L.

Chechen State University

A complex of comenic acid with Cu(II) composition $[Cu(H_2O)_2HA]Cl \cdot 2H_2O$. The resulting complex was investigated by various physico-chemical methods of analysis. A quantum mechanical calculation was performed, with the help of which the dimeric structure of the complex was confirmed.

Keywords: comenic acid, biogenic metals, inclusion complexes, comenic acid complexes with biogenic metals.

Введение

Химия комплексных соединений биогенных элементов бесспорно является одним из наиболее многообещающих направлений современной координационной химии. Это связано с тем многообразием уникальных свойств, которыми могут обладать получаемые комплексы [1].

Прежде всего, интерес к такого рода системам, проявляет фарминдустрия, так как это позволит сделать новые шаги в прикладном направлении, а именно, в создании новых лекарственных препаратов для дальнейшего использования в медицине [2, 3].

Авторами объектом изучения выбрана коменовая кислота и ее комплексы с «металлами жизни». На данный момент сведений о коменовой кислоте мало, поэтому она интенсивно изучается учёными-биохимиками. Несомненно, изучение пространственного и электронного строения комплекса коменовой кислоты с ионами меди двухвалентной позволит оптимизировать его структуру и получить новые данные о трансформации комплекса в биологических системах. В перспективе это позволит создавать новые лекарственные препараты для использования в медицине.

Авторами изучена геометрия комплекса коеновой кислоты с Cu(II) в растворе и твёрдом состоянии с помощью термогравиметрических и спектроскопических методов анализа, а также на основании квантовомеханических расчетов.

Эксперимент

Комплекс коеновой кислоты с двухвалентной медью получен по известной методике [4].

Данные ИК-спектра коеновой кислоты, полученные учеными-химиками ранее [5], свидетельствуют о том, что в твердом состоянии она представляет собой димер.

Для водного раствора коеновой кислоты наблюдается ряд равновесий.

Результаты и обсуждение

Диссоциация коеновой кислоты в водном растворе, как представителя группы окси-кето-карбоновых кислот, протекает ступенчато (I-III) (рис. 1):

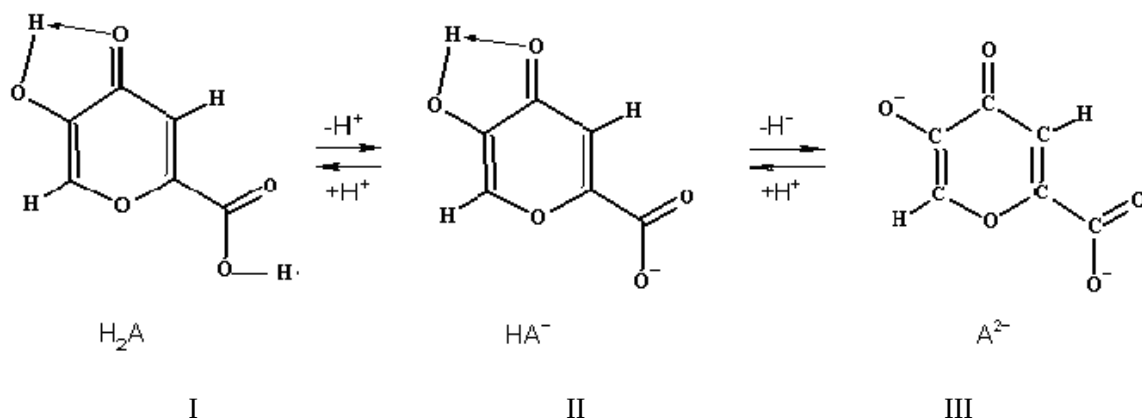
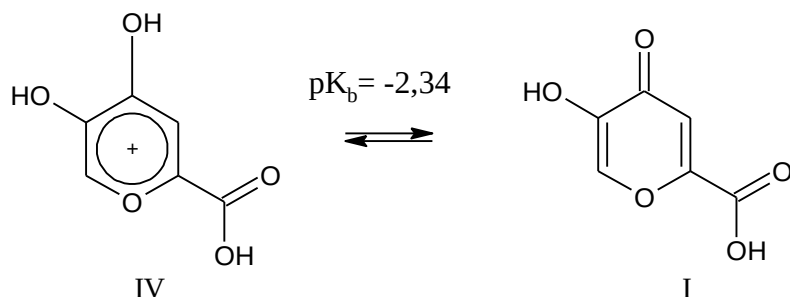
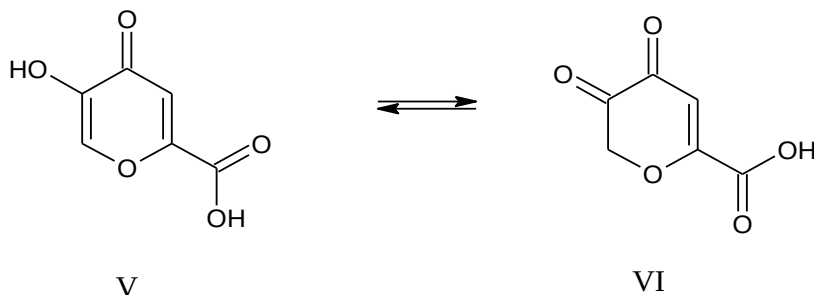


Рис. 1. Диссоциация коеновой кислоты в водном растворе.

Для трех ступеней диссоциации характерны следующие характеристики: $\text{pK}_1=1,4-2,4$ и $\text{pK}_2=7,4-7,8$ [4, 6]. Это говорит о том, что характер комплексообразования коеновой кислоты с ионами металлов будет зависеть от pH среды. При этом надо учесть, что равновесие I–III будет смещено вправо в связи с большей устойчивостью депротонированного комплекса.



Однако коеновая кислота также может подвергаться следующему таутомерному превращению:



Расчёт констант равновесия и сопоставление их с литературными данными свидетельствует о полном смещении равновесия в сторону формы I (V).

Термогравиметрическим методом анализа (рис. 2 и 3) обнаружено, что при температуре до 107 °С происходит испарение сорбированной воды, а при 107 °С – двухступенчатое отщепление молекул координированной воды, входящей в состав комплекса. Пиролиз комплекса происходит в диапазоне 328–348 °С и сопровождается экзоэффектами. Это позволило предположить димерное строение исследуемого комплекса, что в дальнейших исследованиях было подтверждено.

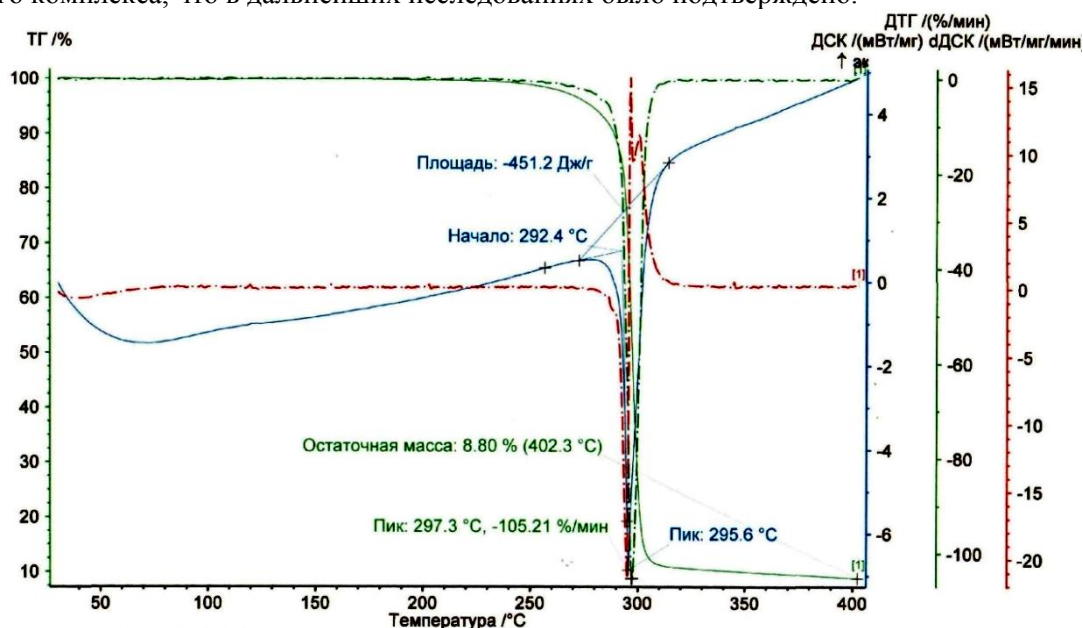


Рис. 2. Кривые термического анализа коеновой кислоты со скоростью подъема температуры 10 К/мин

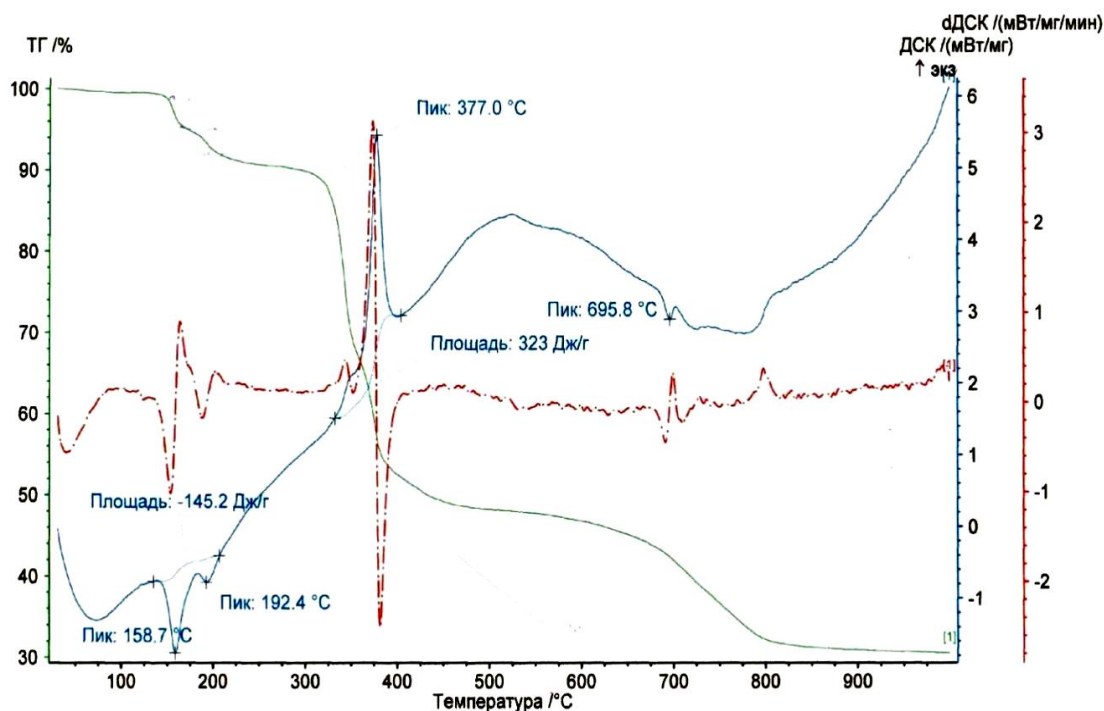


Рис. 3. Кривые термического анализа $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{HA}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

ИК-спектроскопические методы анализа (рис. 4 и 5) дали следующие результаты: в ИК-спектре коеновой кислоты наблюдаются характерные полосы поглощения в области $3300\text{--}2600\text{ см}^{-1}$ (–OH) и 1650 см^{-1} (C=O). Можно предположить, что гидроксильная группа образует внутримолекулярную водородную связь с кетогруппой; образование димера подтверждается наличием полос поглощения при 2050 и 2600 см^{-1} .

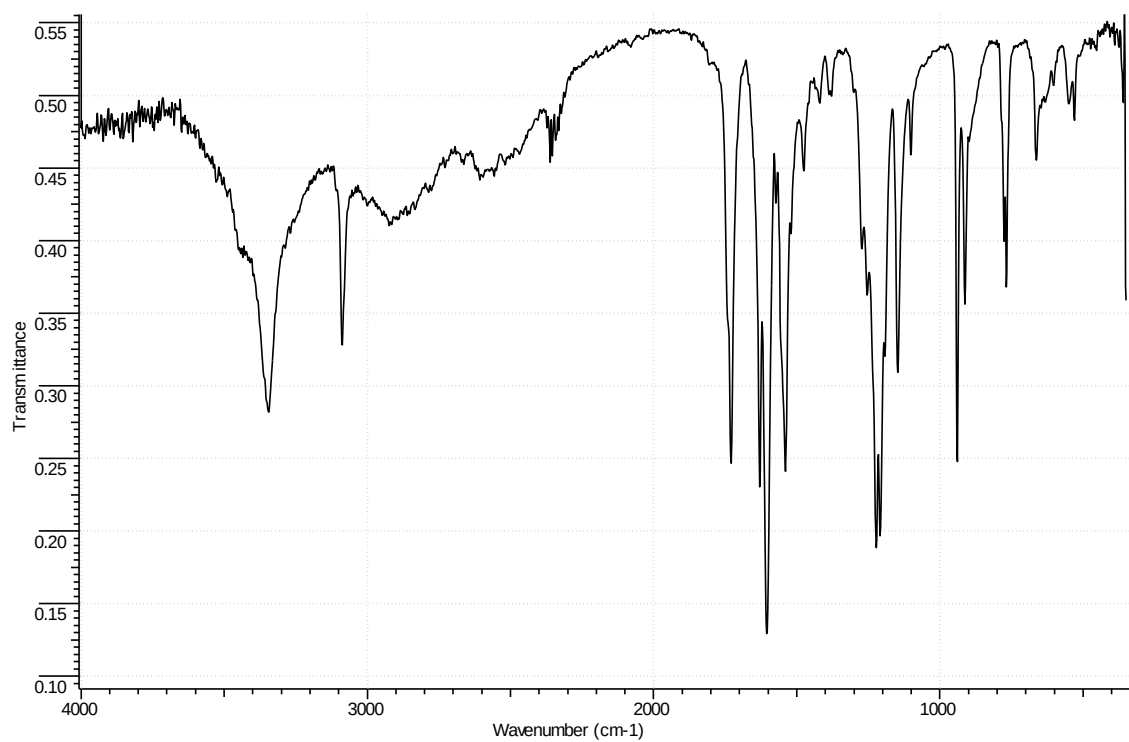


Рис. 4. ИК спектр коеновой кислоты

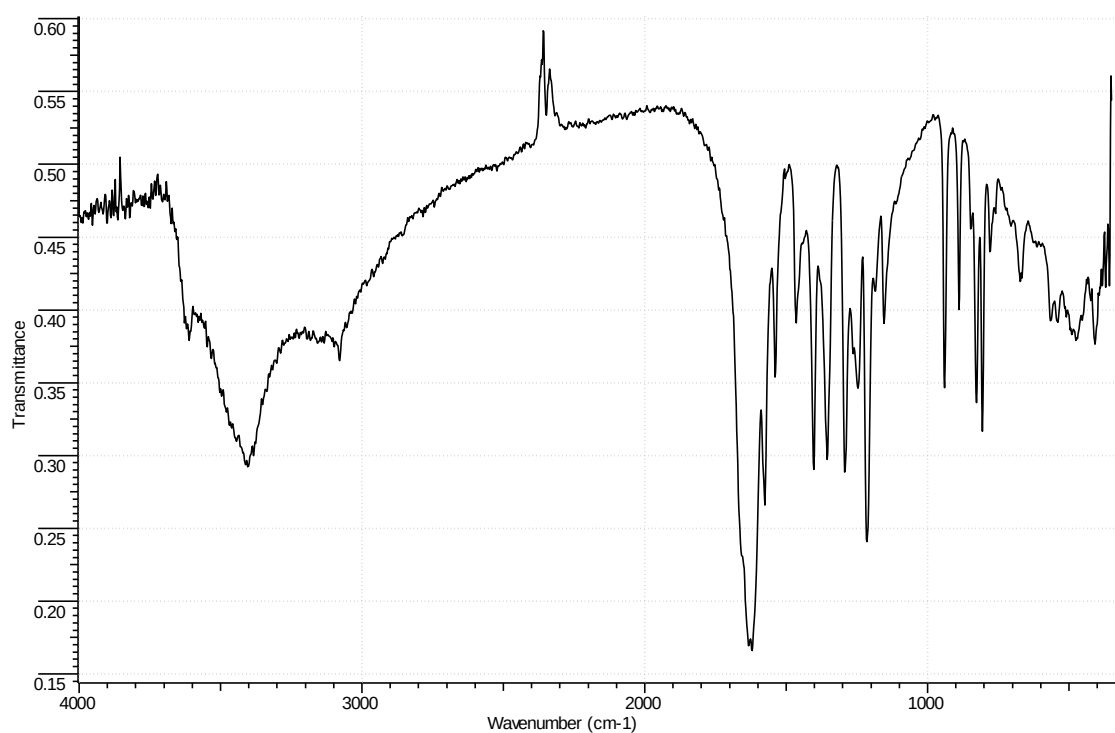


Рис. 5. ИК спектр $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{HA}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Анализ полос поглощения различных функциональных групп позволил предположить следующую структуру комплекса, приведенную на рис. 6.

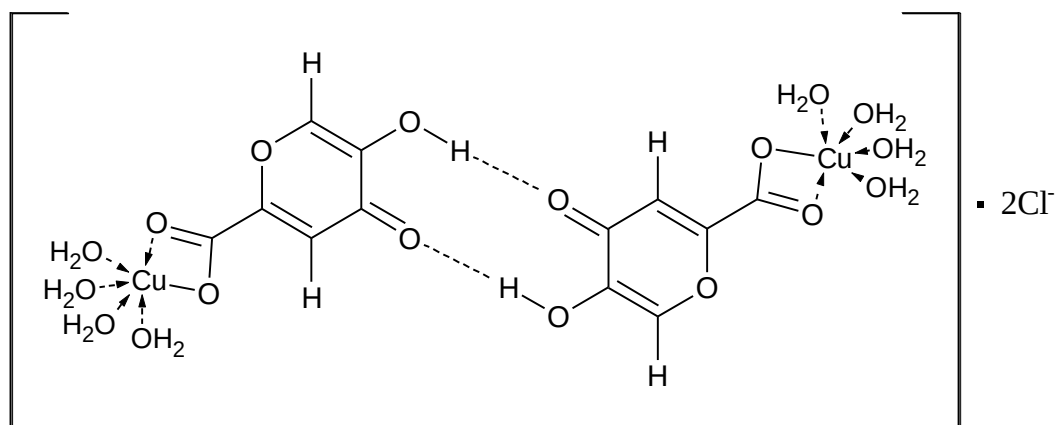


Рис. 6. Предположительная структура комплекса меди с коеновой кислотой

Квантовохимические расчёты, выполненные с использованием полуэмпирических программ MNDO/PM3 на программном комплексе HyperChem, позволили авторам подтвердить димерное строение комплекса. В ходе квантовохимических расчетов молекула оптимизировалась таким образом, чтобы ионизировалась только карбоксильная группа, то есть анион коеновой кислоты считался однозарядным (HA^-). Это обуславливалось основным интересом к области pH 3-7, где реализуется данная форма в растворе [7]. Расчет энергий комплексообразования показывает, что учет дополнительных поправок к величинам энергий сольватированных молекул отражается в уменьшении на ~ 6 ккал/моль абсолютных величин энергий образования комплексов. При переходе от газовой фазы к сольватированной, абсолютные величины энергетических эффектов образования комплекса уменьшаются.

Выводы

1. В рамках поставленных задач исследования был изучен комплекс Cu(II) с коеновой кислотой.
2. По данным ИК-спектров ($400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) сделано предположение о димерном строении комплекса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{HA}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Методом квантовомеханического расчёта подтверждено пространственное строение комплекса.

Библиография

1. Неорганическая биохимия / под ред. Эйхгорна Г. М.: Мир, 1979. Т. 1. 712 с.
2. Яцимирский К.Б. Введение в бионеорганическую химию. Киев: Наукова думка, 1976. 144 с.
3. Болотин С.Н., Буков Н.Н., Волинкин В.А., Панюшкин В.Т. Координационная химия природных аминокислот. М.: ЛКИ, 2008. 240 с.
4. Шурыгин А.Я. Препарат Бализ. Краснодар: КубГУ, 2001. 416 с.
5. Шамсутдинова М.Х., Ильхаева З.С., Хасаева А.И. Комплексообразование и строение комплекса «металла жизни» меди (II) с биолигандом коеновой кислотой // Знание. 2018. № 12-1 (64). С. 134–138.
6. Казаков В.Н., Панова Т.И. Панова Л.Е. Стресс у крыс с морфийной зависимостью: антистрессорные свойства коеновой кислоты // Нейрофизиология. 2003. Т. 35, № 5. С. 425–430.
7. Рогачевский И.В., Плахова В.Б. Квантовохимическое исследование равновесной геометрии и электронного строения ряда производных пирона // Журнал общей химии. 2006. Т. 76, № 11. С. 1904–1918.

О СТРОЕНИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ «МЕТАЛЛОВ ЖИЗНИ» С L-ГИСТИДИНОМ

Джабраилова Л.Х., Исаева Э.Л.*

Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова

*elina6868@mail.ru

Синтезирован комплекс L-гистидина с Zn(II) состава $ZnLCl_3$. Полученный комплекс исследования различными физико-химическими методами анализа (методами ^{13}C спектроскопии, ЯМР и РСА).

Ключевые слова: L-гистидин, биогенные металлы, комплексы включения, комплексы L-гистидина с биогенными металлами.

ON THE STRUCTURE OF COMPLEX COMPOUNDS OF «METALS OF LIFE» WITH L-HISTIDINE

Dzhabrailova L. Kh., Isaeva E.L.

Chechen State University

A complex of L-histidine with Zn(II) composition $ZnLCl_3$ was synthesized. The obtained complex was studied by various physicochemical methods of analysis (^{13}C -spectroscopy, NMR and X-ray diffraction).

Keywords: L-histidine, biogenic metals, inclusion complexes, L-histidine complexes with biogenic metals.

Введение

В последнее время особый интерес ученых-бионеоргаников вызывают комплексные соединения так называемых «металлов жизни» с биологическими лигандами, которые находят практическое применение в медицине, сельском хозяйстве, фармации. В качестве биолигандов обычно выступают аминокислоты, белки, витамины, лекарственные вещества.

Объектом исследования авторами выбран комплекс цинка двухвалентного с L-гистидином. Для молекулы гистидина характерны амбидентные свойства [1]. Это связано с наличием в гистидине нескольких донорных групп. Разнообразие донорных атомов способствует различному характеру связывания с ионами комплексообразователя, что в свою очередь зависит от условий проведения реакции комплексообразования [2]. Поэтому весьма интересным является изучение названного комплекса с целью определения пространственного строения, распределения электронной плотности в координационном соединении.

Эксперимент

Синтез комплексного соединения Zn(II) с L-гистидином проводили по известной методике [2]. Экспериментальные данные о строении синтезированного комплекса получены с помощью спектроскопического метода анализа и методом рентгеноструктурного анализа.

Результаты и обсуждение

ЯМР-спектроскопический метод анализа

На основе выполненных исследований был проведен ЯМР-спектроскопический анализ полученных образцов. Данные *рис. 1* свидетельствуют о наличии в спектре ^{13}C ЯМР комплексного соединения цинка с L-гистидином в твердом состоянии шести сигналов, соответствующих шести углеродным атомам.

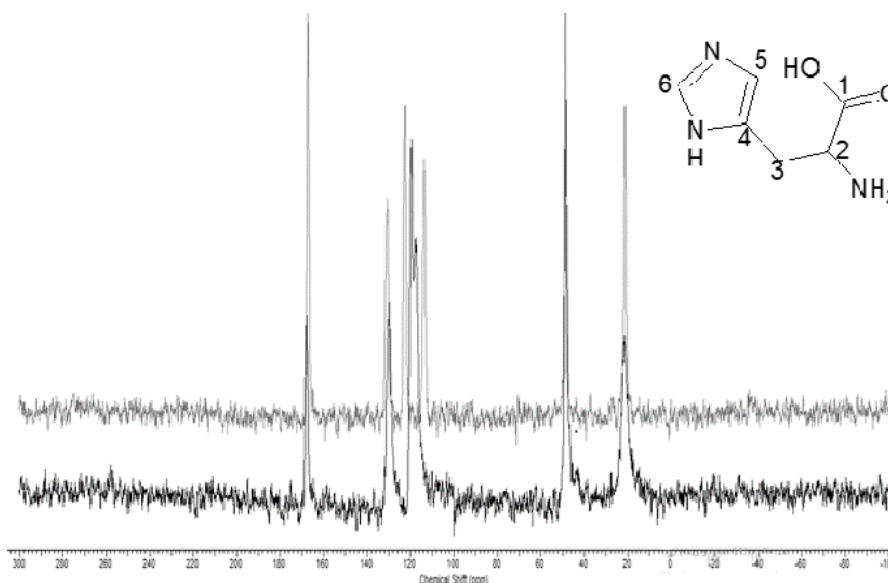


Рис. 1. ЯМР ^{13}C CP MAS спектр комплексного соединения цинка с гистидином

В табл. 1 приведены данные для анализа химических сдвигов атомов С. Указанные в таблице значения демонстрируют изменения химических сдвигов в спектрах ^{13}C ЯМР атома углерода C1 на две миллионные доли и атомов C4, C5, C6 атомов углерода в имидазольном кольце на 4, 3 и 2 м.д.

Таблица 1

Изменение химических сдвигов в спектрах ^{13}C ЯМР комплексного соединения цинка с гистидином

Номер атома углерода	Химический сдвиг лиганд, м.д.	Химический сдвиг комплекс, м.д.	Δ , м.д.
C1	167	169	2
C2	48	50	2
C3	21	22	1
C4	113	117	4
C5	122	119	3
C6	130	128	2

На основании данных ЯМР-спектроскопии сделан вывод, что координация осуществляется по карбоксильной группе. Комплексообразование осуществляется с помощью атома азота [2] имидазольного кольца.

Рентгеноструктурный анализ

На основании рентгеноструктурного анализа кристалла комплекса цинка двухвалентного с аминокислотой – гистидин (табл. 2, рис. 2, 3) получены актуальные данные. Определена молекулярная формула $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{Zn}$ ($M=327,89$ г/моль): ромбическая сингония, пространственная группа $P 2_1 2_1 2_1$ (по. 19). Параметры ячейки: $a = 8,59620 (10) \text{ \AA}$, $b = 9,76510 (10) \text{ \AA}$, $c = 13,51180 (10) \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$ [2].

Таблица 2

Пространственные характеристики комплекса

Связь	Длина связи, $\text{\AA}$	Угол	Величина угла
Zn-Cl1	2,2502	Cl1-Zn-Cl3	108,23
Zn-Cl3	2,2636	Cl1-Zn-Cl2	111,82
Zn-Cl2	2,2662	Cl3-Zn-Cl2	110,08
Zn-O1	2,002	O1-Zn-Cl1	106,56
O1-C1	1,284	O1-Zn-Cl3	116,54
O2-C1	1,228	O1-Zn-Cl2	103,58
N007-H00A	0,9100	H00A-N007-H00B	109,5
N007-H00B	0,9100	C2-N007-H00B	109,5
N007-H00C	0,9100	C4-N1-H1	123

N007-C2	1,488	C6-N1-C4	108,8
N1-C4	1,407	C6-N1-H1	128
N1-C6	1,330	C5-N2-H2	125,5
N1-H1	0,84	C6-N2-H2	125,5
N2-H2	0,8800	O1-C1-C2	116,1
N2-C5	1,372	O2-C1-O1	125,5
N2-C6	1,326	O2-C1-C2	118,3
C1-C2	1,525	N2-C5-H5	125,9
C5-H5	0,9500	C4-C5-N2	108,2
C5-C4	1,351	C4-C5-H5	125,9
C4-C3	1,493	N1-C4-C3	124,1
C2-H2A	1,000	C5-C4 – C3	130,4
C2-C3	1,541	C5-C4-N1	105,5
C6-H6	0,9500	C1-C2-C3	111
C3-H3A	0,9900	N1-C6-H6	125,7
C3-H3B	0,9900	N2-C6-N1	108,6

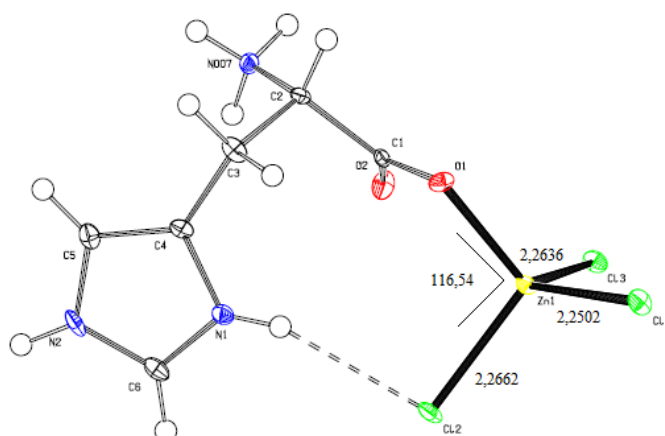


Рис. 2. Строение координационного узла исследуемого комплекса (PCA)

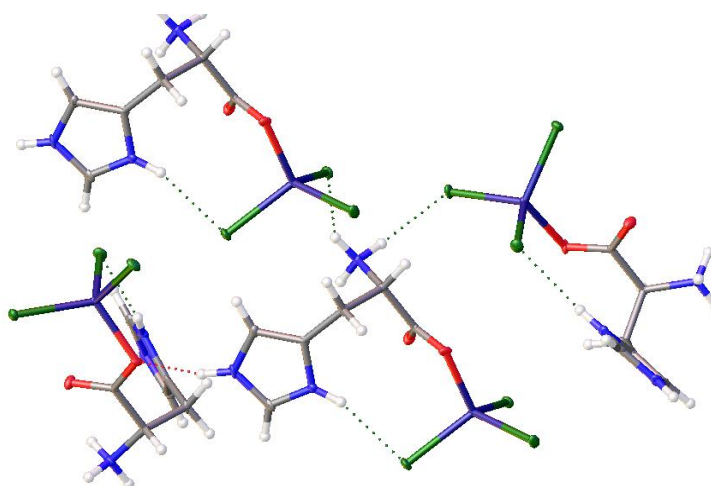


Рис. 3. Структура кристаллической решётки исследуемого комплекса (монодентантная координация) – PCA

Результаты проведенных исследований хорошо согласуются с данными, полученными ранее [3–11].

Выводы

В результате исследования синтезировано комплексное соединение Zn(II) с L-гистидином (L) состава ZnLCl3.

Экспериментальными методами анализа (методами ^{13}C ЯМР, и PCA) подтверждена монодентатная координация полученного комплекса.

Библиография

1. Буков, Н.Н., Панюшкин В.Т. Амбидентатность полидентатных лигандов // Наука Юга России. 2018. Т. 14, № 1. С. 51–58.
2. Панюшкин В.Т., Волынкин В.А., Линдт Д.А., Цатурян С.П., Джабраилова Л.Х., Шамсутдинова М.Х., Аксенов Н.А. О строении координационных соединений цинка (II) с L-гистидином // Журнал структурной химии. 2019. Т. 60, № 11. С. 1829–1836.
3. Herbert B.S., Tammy P., Nhi N. Europium (III) complexation with glycine // Journal of Alloys and Compounds. 1992. P. 369–373.
4. Kaczmarek M., Lis S. Influence of Lanthanide (III) Ions on the Reaction System Tryptophan-H₂O₂-Fe(II) // Journal of Photoenergy. 2007, Article ID 042582.
5. Silber H.B., Campbell R.L. Inner and outer sphere complexation between europium (III) and glycine in aqueous methanol // Journal of Alloys and Compounds. 1995. V. 225. P. 291–294.
6. Silber H.B., Nguyen Y.N., Campbell R.L. Europium (III) complexation with alanine in water // Journal of Alloys and Compounds. 1997. V. 249. P. 99–101.
7. Glowiak T., Legendziewicz J., Huskowska E. Ligand chirality effect on the structure and its spectroscopic consequences in [Ln₂(Ala)₄(H₂O)₈](ClO₄)₆ crystals // Polyhedron. 1996. V. 15, N 17. P. 2939–2947.
8. Panyushkin V., Bukov N., Abramov D. Structure and vibration spectra of neodymium biglycinate // Polyhedron. 2003. V. 22. P. 271–277.
9. Mrozek R., Rzaczyn'ska Z., Sikorska-Iwan M., Jaroniec M., Cowiak T. A new complex of manganese (II) with L-a-alanine: structure, spectroscopy and thermal study // Polyhedron. 1999. V. 18. P. 2321–2326.
10. Martins T., Arau'jo A.A.S. Synthesis, characterization and thermal analysis of lanthanide picrate complexes with glycine // Journal of Alloys and Compounds. 2002. V. 344. P. 75–79.
11. Пахомов В.И., Буков Н.Н., Панюшкин В.Т. Рентгенографическое и ИК-спектроскопическое изучение соединения NdCl₃·2HGI·3H₂O (HGI=N+NaCH₂COO-)₂ // Координационная химия. 1982. Т. 8, № 3. С. 19–25.

**АДАПТИВНЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ
НАНОКОМПОЗИТОВ КАК МЕХАНИЗМ УЛУЧШЕНИЯ
ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК**

Машуков Н.И.

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

mnurali@mail.ru

На основе анализа всех стадий эволюции нанокпозиционного полимерного материала НКПМ – разработка → производство → переработка → эксплуатация → утилизация – сделан ряд заключений эколого-экономического характера. Показано, что разработка и внедрение в эксплуатацию многофункциональных НКПМ (ПЭВП + ультрадисперсная металлическая среда-УДС) с адаптивными автостабилизирующими свойствами (повышенный комплекс исходных свойств и ресурс эксплуатации, обеспечиваемые экологичными высокоэффективными наномодификаторами) дает значительный эколого-экономический выигрыш в сравнении с действующими промышленными марками.

Ключевые слова: полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), полимерный наноккомпозит, наномодификатор, ультрадисперсная металлическая среда (УДС), физико-химические свойства, адаптивные автостабилизирующие свойства, экспозиция.

**ADAPTIVE PROPERTIES OF THERMOPLASTIC CRYSTALLIZING NANOCOMPOSITES AS
A MECHANISM FOR IMPROVING ECOLOGICAL AND ECONOMIC CHARACTERISTICS**

Mashukov N.I.

Kabardino-Balkarian State University

Based on the analysis of all stages of the chain of evolution of a nanocomposite polymeric materials (NPM): development → production → processing → operation → utilization of the material, a number of environmental and economic conclusions have been made. It is shown that the development and commissioning of multifunctional NPM (HDPE + ultrafine metallic medium, UDS) with adaptive auto-stabilizing properties (increased set of initial properties and service life provided by environmentally friendly high-performance nanomodifiers) provides a significant environmental and economic gain in comparison with existing industrial grades.

Keywords: high-density polyethylene (HDPE), polymer nanocomposite, nanomodifier, ultrafine metallic medium (UDS), physicochemical properties, adaptive autostabilizing properties, exposure.

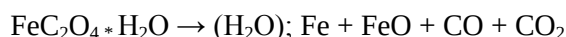
В прошлых публикациях, посвященных разработке нанокпозиционных полимерных материалов НКПМ на основе ПЭВП, был продемонстрирован ряд положительных эффектов [1]. Априори, считая обретение значительно более высокого уровня свойств положительным явлением, возникает вопрос о том, как отражаются такие трансформации в НКПМ на эколого-экономических характеристиках. Такая постановка вопроса соответствует основному запросу рынка: «цена-качество». Современные тенденции полимерной индустрии демонстрируют ежегодное увеличение производства и потребления пластиков. Такие тенденции влияют на функционирование инфраструктуры жизнедеятельности социума и неизбежно связаны с эколого-экономическими проблемами, возникающими на всех стадиях эволюции полимерного композиционного материала ПКМ: разработка → производство → переработка материала → утилизация. В этой связи актуальность нивелирования эколого-экономических проблем по всей цепочке (вред окружающей среде, непродуманные финансовые затраты и др.), по-прежнему остается острой [2]. Анализ массива научно-прикладных работ, посвященных эколого-экономическим проблемам полимерной индустрии, показывает, что основное внимание уделяется утилизации пластиковых отходов. В то же время, в стремлении к наращиванию объемов производства пластиков с целью извлечения экономической выгоды, во многих случаях из поля зрения производителей выпадает важнейшая экономическая составляющая (выгода) производства ПКМ с повышенным ресурсом жизни [3]. По сути,

накопление огромной массы пластиковых отходов по всему миру является результатом негласного ползучего цикла перепроизводства полимерных материалов и изделий из них и приводит к дополнительным финансовым издержкам потребителей и повышению экологической нагрузки на окружающую среду [2]. В этой связи данная работа направлена на опосредованное исследование эколого-экономических аспектов создания многофункциональных НКПМ (на примере состава (ПЭВП+0,05 % масс. УДС) [3]. Направленная целевая постановка вопроса «цена-качество» при разработке НКПМ может заложить превентивный потенциал, во многом определяющий улучшение эколого-экономической ситуации [1].

Анализ основных эксплуатационных свойств НКПМ, определяющих улучшение эколого-экономической ситуации

Сравнительный анализ динамики изменения механических свойств ПЭВП марки 276-73 и НКПМ (ПЭВП+0,05 % УДС) при длительной экспозиции

Способ стабилизации и модификации полиолефинов УДС с размерами частиц нанодиапозона, например, смесью Fe/FeO, получаемой при термоллизе оксалата железа (II) по реакции [1]:



является перспективным направлением создания многофункциональных НКПМ, обладающих повышенным комплексом свойств, ресурсом жизни и расширенной сферой применения [1, 3] (табл. 1).

Таблица 1

Сравнительные физико-химические свойства НКПМ и ПЭВП марки 276-73 [3]

№ образца	Состав НКПМ	ПТР ⁽¹⁾ , г/(10 мин)	A _p ⁽²⁾ , кДж/м ²	σ _p /σ _т ⁽³⁾ при 100 °С	PN ₂ ×10 ⁻¹⁷⁽⁴⁾ , (моль·м/м ² ·с·Па)
1	2	3	4	5	6
1	ПЭВП 276-73 (ГОСТ 16338-85)	2,6	19,4	0,6	2,70
2	ПЭВП + 0,05 % УДС	0,7	37,4	1,2	0,16

Примечания: 1 – ПТР-показатель текучести расплава; 2 – A_p ударная вязкость по методу Шарпи; 3 – отношение разрывного напряжения σ_p к напряжению текучести σ_т; 4 – проницаемость по O₂.

Данные табл. 1 иллюстрируют значительное повышение механических свойств НКПМ и понижение проницаемости для газов. В работах [1, 3, 4] показано, что наблюдаемые эффекты являются следствием специфического взаимодействия и взаимовлияния между матрицей ПЭВП и УДС. В связи с этим значительный интерес представляет анализ динамики изменения важной интегральной характеристики – ударной вязкости A_p для демонстрации адаптивных свойств НКПМ (см. рис. 1).

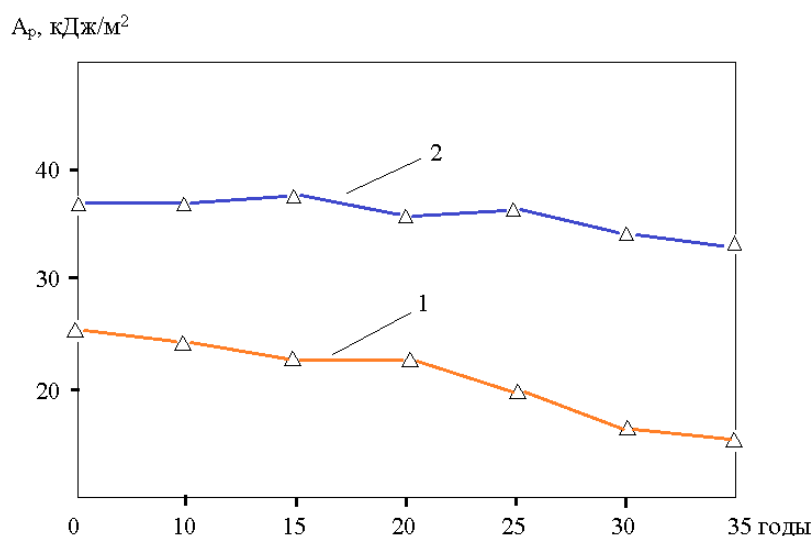


Рис. 1. Динамика изменения ударной вязкости A_p: ПЭВП 276-73 (1); НКПМ (2)

Анализ данных *рис. 1* демонстрирует более продолжительную стабильность A_p (на $\sim 40\text{--}50\%$) в течение всего периода экспозиции для НКПМ по сравнению с ПЭВП 276-73. В работах [3, 4] показано, что потенциал физико-химических свойств матричного ПЭВП значительно повышается в НКПМ за счет усиления аморфной фазы.

Сравнительный анализ динамики изменения реологических свойств ПЭВП 276-73 и НКПМ при длительной экспозиции

Показатель текучести расплава ПТР, как реологическая характеристика термопластов, является одним из основных технологических индикаторов, определяющих выбор метода и режима переработки. Принято считать, что $\text{ПТР} \sim 1/\text{ММ}$, где ММ – молекулярная масса полимера [1]. В связи с этим в работе был проведен анализ динамики изменения ПТР ПЭВП и НКПМ в процессе длительной экспозиции (см. *рис. 2*).

Нахождение значений ПТР в заштрихованной области показывает соответствие нормативным показателям. Результаты исследований, приведенные на *рис. 2* показывают, что ПЭВП 276-73 (образец № 1 из *рис. 2*) в процессе экспозиции повышает значение ПТР и с учетом, что $\text{ПТР} \sim 1/\text{ММ}$ и эффективная вязкость $\eta \sim 1/\text{ПТР}$, можно констатировать понижение ММ и η с потерей нормативных показателей в течение 25 лет. Напротив, НКПМ сохраняет нормативные параметры в течение всего периода экспозиции с последующей перспективой.

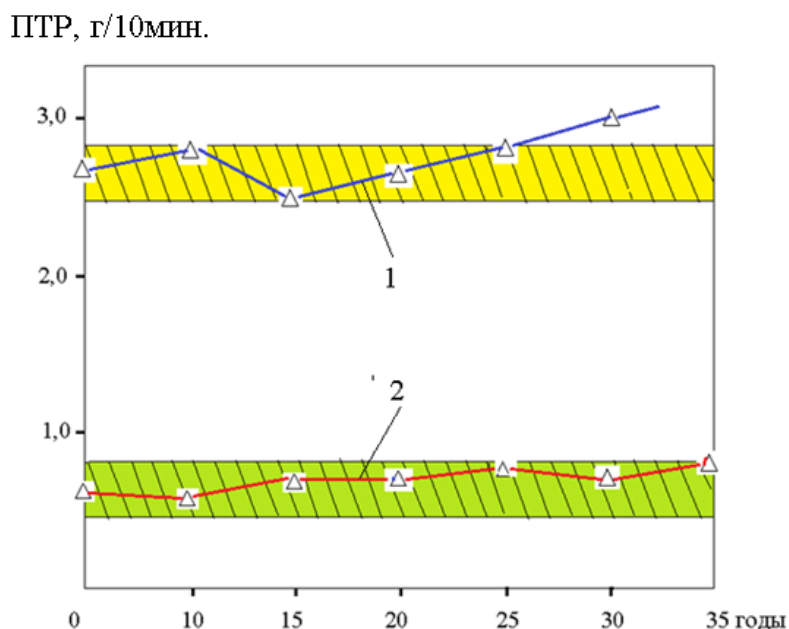


Рис. 2. Динамика изменения значений ПТР: ПЭВП 276-73 (1); НКПМ (2)

Сравнительный анализ динамики индукционного периода окисления ИПО ПЭВП 276-73 и НКПМ при длительной экспозиции

Термо- и фотоокислительная стабильность относится к важнейшим эксплуатационным характеристикам, определяющим сферы и ресурс эксплуатации. Для оценки, контроля и управления динамикой изменения термических характеристик ПКМ в агрессивных средах (например, в термоокислительной) часто возникает проблема поиска и подбора оптимального критерия. Из множества критериев, которые применяются для характеристики стабильности расплавов ПКМ в условиях термоокислительного воздействия, в работе использован индукционный период окисления ИПО [3]. На *рис. 3* приведена типичная кривая ДТА термопласта для определения ИПО.

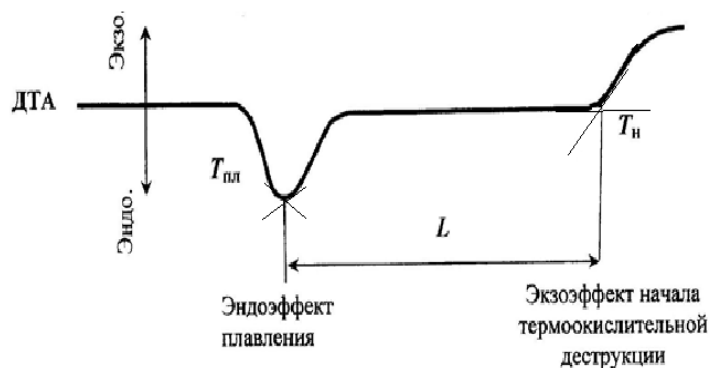


Рис. 3. Фрагмент кривой ДТА, используемый для определения ИПО

Динамику изменения термоокислительной стабильности расплавов ПЭВП 276-73 и НКПМ оценивали по значениям ИПО исходя из данных дифференциально-термического анализа ДТА по формуле:

$$\text{ИПО} = L/V,$$

где L – расстояние от точки пересечения касательных к участку кривой начала экзоэффекта термоокислительной деструкции до прямой, проходящей через пик плавления на кривой ДТА, мм; V – скорость подъема температуры °С/мин (см. табл. 2).

Таблица 2

Термостабильность расплавов ПЭВП276-73 и НКПМ на воздухе, оцениваемая по значениям ИПО

№ образца	Составы ПКМ на основе ПЭВП	Значения ИПО НКПМ и ПЭВП 276-73, мин (ГОСТ Р50838-2009)						
		Время экспозиции ПКМ, годы						
		0	10	15	20	25	30	35
1	ПЭВП 276-73 (ТУ)	36,9	37,1	35,8	36,7	28,4	27,8	26,7
2	НКПМ (ПЭВП+УДС)	47,6	46,4	46,1	45,2	45,8	43,1	43,2

Из данных табл. 2 следует, что в условиях термоокислительной экспозиции расплавов ИПО ПЭВП276-73 и НКПМ демонстрируют различный период экспозиций. Так, ПЭВП276-73 по значениям ИПО выходит за нормативные пределы к 25-ти годам экспозиции (см. табл. 2, образец № 1). В то же время потенциал НКПМ к 35-ти годам еще не исчерпан (см. табл. 2, образец № 2). Определяется этот эффект структурными трансформациями перехода ПЭВП→НКПМ [4].

Сравнительный анализ некоторых эколого-экономических аспектов разработки НКПМ и ПЭВП276-73

Разработка НКПМ дает следующие эффекты.

Экологические аспекты:

- 1) внесение в окружающую среду меньше «плохих» веществ в виде ингредиентов;
- 2) в изучаемых НКПМ базовым агрегатором интеллектуальных адаптивных свойств является инертный наномодификатор УДС [1, 3–5];
- 3) УДС и др. продукты термораспада оксалата железа (II): ($\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$) являются инертными веществами с высоким уровнем экологической безопасности;
- 4) продукты конверсии УДС в матрице НКПМ в процессе эксплуатации и старения также образуют инертные продукты: $(\text{Fe}; \text{FeO}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$;
- 5) ресурс жизни НКПМ τ в ~1,5 раза выше промышленных ПЭВП (расчет выполнен по уравнению проф. Гладышева-Машукова $\tau = \text{KL}^2[\text{Z}]/\text{D}_0\text{e}^{13^{\lambda_{\text{PM}}}}[\text{O}_2]_0 + \tau'$ [3–5]), соответственно, затраты на утилизацию отходов эквивалентно понижаются;

6) в НКПМ за счет структурно-диффузионных ограничений значительно повышается огнестойкость и уровень экологической безопасности [7];

7) в настоящее время в РФ перерабатывается около 15–20 % образующихся пластиковых отходов, что указывает на избыточное накопление отходов, которое можно было избежать при целевом применении НКПМ;

8) не создана инфраструктура по эффективному сбору и переработке пластиковых отходов различных классов полимеров, что затрудняет сортировку и возможную регенерацию. Применение многоцелевых универсальных НКПМ могло бы существенно сократить затраты на стадии сбора, сортировки и регенерации.

Экономические аспекты

В настоящее время экономические показатели производства являются важнейшим индикатором эффективности производства и конкурентоспособности продукции.

В связи с этим и конфиденциальностью информации производителей о сметах на производство ПЭВП, в работе для проведения сравнительного анализа экономических аспектов разработки ПЭВП и НКПМ сделаны допущения: 1) анализируется экономическая выгода от замены действующего промышленного монофункционального стабилизатора типа *Ирганокс 1010* на многофункциональный УДС; 2) УДС от условного производителя; 3) усредненные рыночные цены на *Ирганокс 1010* и УДС; 4) расчет выполнен для производства 50000 т/год НКПМ.

Текущие цены на компоненты:

1) средняя рыночная цена ПЭВП 276-73 ~ 120 тыс. руб. за 1 т; 2) ориентировочная общая себестоимость ~ 100 тыс. руб.; 3) ориентировочная производственная себестоимость базового варианта ПЭВП 276 (без добавок) – 90 тыс. руб.; 4) ориентировочная цена *Ирганокс 1010* – 1000,0 руб. за 1,0 кг; 5) ориентировочная цена на *железо щавелевокислое (III), 2-водное* марки «Ч» – 600,0 руб. за 1,0 кг.

Расчет затрат на стабилизацию 1 кг ПЭВП 276-73:

затраты на стабилизацию 1кг ПЭВП 276-73 (концентрация Ирганокса 1010 – 0,2 % масс.) составляют 2,0 руб.

Расчет затрат на получение 1 кг НКПМ:

УДС получают по схеме: $\text{Fe}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{T; P; \text{среда}} 2\text{H}_2\text{O} + (\text{Fe}/\text{FeO} + \text{CO} + \text{CO}_2)$.

Дальнейший расчет выполнен исходя из состава Fe/FeO=50/50 % масс., определенного мессбауэровской спектроскопией [3]. В текущих ценах на изготовление 1 кг НКПМ расходуется УДС ценой 0,325 руб. Затраты на производство 1,0 кг НКПМ по сравнению с ПЭВП 276-73, обходятся дешевле на 2,0 руб. – 0,325 руб. ~ 1,7 руб. При средней мощности производства в 50 000 т НКПМ экономическая выгода составляет 850,0 млн руб./год. С учетом, что ресурс эксплуатации НКПМ в 1,5 раза выше, чем у ПЭВП 276-73, общий экономический эффект от внедрения НКПМ составит 1,275 млрд руб/год на одном производстве.

Адаптивные автостабилизирующие свойства НКПМ

Адаптивные автостабилизирующие свойства НКПМ проявляются на всех стадиях цепочки: производство → переработка → эксплуатация материала → утилизация: УДС (Fe/FeO) защищает матрицу НКПМ от воздействия внешних факторов, а матрица ПЭВП, в свою очередь, ограничивает доступ «вредных факторов» к УДС и в квазирежиме поддерживает работоспособность УДС [1, 3–7]. Основным агрегатором, обеспечивающим адаптивные автостабилизирующие свойства, является активное взаимодействие и взаимовлияние УДС с матрицей ПЭВП по обратимой схеме [1, 3, 7, 8]: $\text{Fe}^0 \leftrightarrow (\text{FeO}; \text{Fe}_3\text{O}_4; \text{Fe}_2\text{O}_3)$.

Реализация обратимой схемы происходит в режиме взаимного квазинивелирования (ПЭВП ↔ УДС) факторов внешнего воздействия (температура, кислород, свет, влага, сдвиговые напряжения, и др.) по мере их проявления как в расплаве так и в конденсированном состоянии.

Выводы

Разработка и внедрение в производство многофункциональных НКПМ с повышенным ресурсом эксплуатации и адаптивно-автостабилизирующими свойствами обеспечивают высокий уровень экологической безопасности и экономической целесообразности.

Библиография

1. Mashukov N.I., Kharaev A.M., Bazheva R.Ch. Interaction of Iron (III) Oxide Particles with a High-Density Polyethylene Matrix // Polymer Science. Series D. 2023. V. 16, N 2. P. 365–369.

2. Волкова А.В. Рынок утилизации отходов. М.: Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», 2018. 87 с.
3. Машуков Н.И. Стабилизация и модификация ПЭВП акцепторами кислорода: дисс... докт. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1991. 422 с.
4. Mashukov N.I., Kharaev A.M., Kyarov A.A., Bazheva R.Ch. Mechanisms of Formation of Macrodynamic Thermal Properties of Crystallizing Polymer Nanocomposites // Polymer Science. Series D. 2019. V. 12, N 3. P. 305-310.
5. Помогайло А.Д. Металлополимерные гибридные нанокомпозиты. Общие характеристики. М.: Наука, 2015. 496 с.
6. Гладышев Г.П. Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов. М.: Мир, 1988. 287 с.
7. Mashukov N.I., Kharaev A.M., Bazheva R.Ch., Kharaeva R.A. The Effect of «Double» Nanotechnology as a Tool for Regulation of Physicochemical Properties in the Development of Crystallizing Polymer Nanocomposites // Polymer Science. Series D. 2020. V. 13, N 2. P. 201–205.
8. Mashukov N.I., Altueva A.M., Danilova-Volkovskaya G.M., Shustov G.B. The Magneto-Dimensional Transformation Properties of the Ultradispersed Metallic Media as a Mechanism for Managing the Macrodynamic Features of Crystallizing Thermoplastic Nanocomposite // Key Engineering Materials. 2021. V. 899. P. 292–299.

СИНТЕЗ НОВЫХ МОНОМЕРОВ ДЛЯ РЕАКЦИИ ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОЛИАРИЛЕНПИРРОЛОВ

¹Мусаев Ю.И., ¹Мусаева Э.Б., ¹Кожемова К.Р.*, ²Санакоева М.О., ¹Байказиев А.Э., ¹Молоканов Г.О.

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

²Юго-Осетинский Государственный Университет им. А.А. Тибилова

*kozhemova88@mail.ru

Исследованы процессы синтеза новых ароматических дикетоксимов для использования их в реакциях получения полиариленипирролов. Реакцией гетероциклизации получено модельное соединение, определены оптимальные условия синтеза. Подтверждены структуры полученных веществ.

Ключевые слова: ароматические дикетоксимы, синтез, полиариленипирролы, гетероциклизация.

SYNTHESIS OF NEW MONOMERS FOR THE POLYHETEROCYCLIZATION REACTION IN THE PRODUCTION OF POLYARYLENEPYRROLES

¹Musaev Yu.I., ¹Musaeva E.B., ¹Kozhemova K.R., ²Sanakoeva M.O., ¹Baikaziev A.E., ¹Molokanov G.O.

¹Kabardino-Balkarian State University

²South-Ossetian State University

The processes of synthesis of new aromatic diketoximes for their use in reactions for the production of polyarylenepyrroles are investigated. A model compound was obtained by the heterocyclization reaction, optimal synthesis conditions were determined. The structures of the obtained substances have been confirmed.

Keywords: aromatic diketoximes, synthesis, polyarylene pyrroles, heterocyclization.

Среди различных классов полимеров важное место занимают полипирролы.

Известно, что полимеры, содержащие пиррольные фрагменты, обладают комплексом ценных свойств: металлоподобной электропроводностью, фото-чувствительностью, биоцидными свойствами, что, естественно, вызывает к ним большой интерес.

В последние годы существенный интерес ученых вызывает электропроводящие полимеры, в частности, полипирролы. За развитие этого направления в науке в последнее время неоднократно присуждались Нобелевские премии. На основе таких полимеров уже созданы световоды, полупроводниковые транзисторы и теристоры.

В настоящее время на основе таких полимеров ведутся работы по созданию реально плоских телевизорных экранов, дорожных знаков, плоских дисплеев компьютерных мониторов, конденсаторов, элементов памяти компьютеров, фотопреобразователей, электронных оптических переключателей и устройств памяти.

Для получения полипирролов в зависимости от структуры исходных мономеров используются реакции химического или электрохимического инициирования полимеризации, при этом полимерная цепь образуется либо за счет химических превращений пиррольного цикла (т. е. нарушается сопряжение), либо за счет винильной группы [1].

В 1970 г. лауреатом Государственной премии РФ Б.А. Трофимовым была открыта реакция получения пирролов путем гетероциклизации кетоксимов с ацетиленом и его производными в апротонном диполярном растворителе диметилсульфоксиде (ДМСО) в присутствии суперосновной пары ДМСО-сильное основание (Трофимов Б.А., Михалева А.И. N-винилпирролы – Новосибирск: Наука, 1984). Следует отметить, что таким способом этими авторами были синтезированы различные низкомолекулярные органические соединения, содержащие пиррольные циклы, а также N-винилпирролы, из которых реакцией полимеризации по винильной группе получили полиэтиленпирролы, содержащие пиррольные циклы как боковые

ответвления [2].

Используя ароматические дикетоксимы и диэтинилпроизводные, нами был разработан новый способ получения полиариленипирролов различного строения реакцией полигетероциклизации, при этом пиррольные циклы входят непосредственно в полимерную полисопряженную цепь без химических изменений в пиррольном цикле. Получаемые нами реакцией полигетероциклизации полиариленипирролы не имеют аналогов, содержат в основной цепи (сопряженной) пиррольные циклы, ароматические фрагменты, мостиковые группы. Такие структурные сочетания способствуют увеличению термостойкости, молекулярной массы и растворимости полимера. Проведенные нами исследования физико-химических свойств этих полимеров показали, что они имеют достаточно высокие значения приведенной вязкости, растворяются в органических растворителях и образуют из раствора в хлороформе прочные эластичные пленки; эти полимеры обладают высокой адгезией, высокой термостойкостью, не проводят электрический ток без допирования. После допирования удельная проводимость может достигать 10–100 см/см.

Маточные растворы после выделения и промывки водой этих полиариленипирролов обладали биоцидными свойствами по отношению к грамм-положительным и грамм-отрицательным микроорганизмам, а также убивали туберкулезную палочку.

Полиариленипирролы можно наносить методом полива из раствора на подложку, тем самым придавая ей необходимые свойства. Перспективным направлением таких электропроводящих полимеров, легко поддающихся формированию и обработке, является миниатюризация в микроэлектронике с использованием в электронных твердотельных схемах компонентов нужной конфигурации с размерами молекулярного уровня. Они перспективны для создания межэлементарных соединений с размерами молекулярного подуровня (1 нм), изготовления высоковольтных кабелей, допированных таким образом, что проводящей частью окажется центральная, а наружная будет изолятором, в различных устройствах электротехнического и электронного оборудования и электроприборостроения [3].

Систематическое изучение нового синтеза пирролов из кетоксимов и ацетилена продолжается. Можно надеяться, что это приведет не только к дальнейшему рассмотрению препаративных возможностей реакции, но и к открытию ее новых вариантов и аналогов. Возросшая доступность пирролов уже стимулирует синтетические и теоретические исследования в данной области.

Полигетероциклизацию дикетоксимов с ароматическими диэтинилпроизводными проводят в апротонном диполярном растворителе диметилсульфоксиде (ДМСО) в присутствии суперосновной пары ДМСО–сильное основание. Для образования пиррольного цикла у атома азота должен быть метильный или этильный заместитель.

Нами были синтезированы дикетоксимы 2,2-бис(4-ацетилфенил)-пропана и *n*-диацетилбензола.

Экспериментальная часть

а) Получение 2,2-дифенилпропана (схема 1)

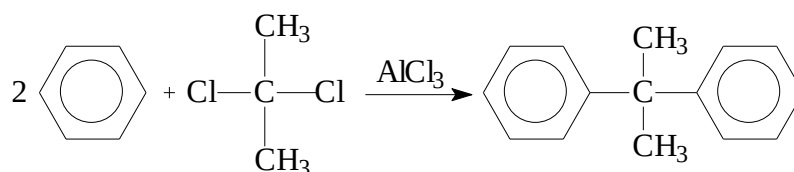


Схема 1

В смесь 330 мл бензола и 16,5 г AlCl_3 (0,1 моль) при 5 °С за 1 час внесли 38 г (0,33 моль) 2,2-дихлорпропана, перемешивали 2 часа при 18 °С, разлагали льдом, получили 28,2 г 2,2-дифенилпропана. Выход составил 42,6 % от теоретического. Температура кипения 115–117 °С/2 мм, n_D^{18} 1,5720.

б) Синтез 2,2-бис(4-ацетилфенил)-пропана (схема 2)

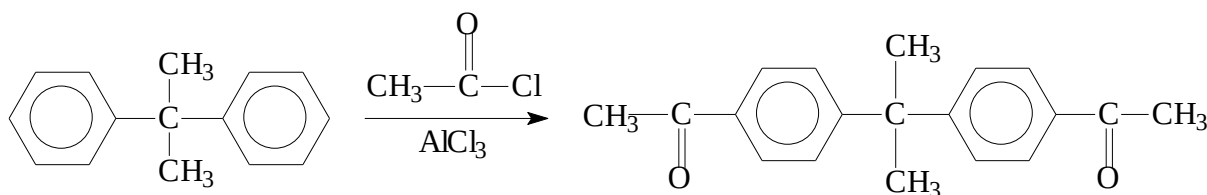


Схема 2

К 28,2 г (0,15 моль) полученного 2,2-дифенилпропана и 70 г (0,9 моль) ацетилхлорида в 130 мл дихлорэтана прибавили 136 г AlCl_3 за 1 час при 5 °С, перемешивали 0,5 часа при 18 °С, 1 час при 50 °С, разлагали льдом, получили 20 г 2,2-бис(4-ацетилфенил)-пропана. Выход составил 49,0 %, температура кипения 215–220 °С/1 мм.

в) Синтез дикетоксимов 2,2-бис(4-ацетилфенил)-пропана и п – диацетилбензола (схемы 3 и 4)

Синтез дикетоксима 2,2-бис(4-ацетилфенил)-пропана

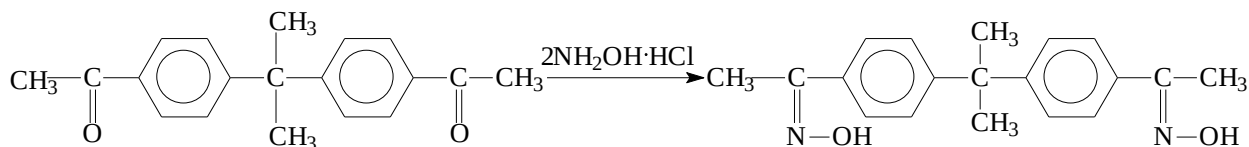


Схема 3

Синтез дикетоксима п-диацетилбензола

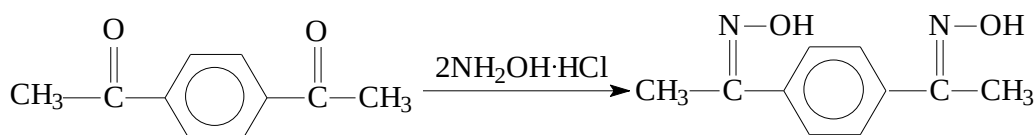


Схема 4

К раствору 0,12 моль дикетона и 30 г (0,43 моль) солянокислого гидроксилamina в 100 мл этанола, помещенному в круглодонную колбу емкостью 250 мл добавили 40 г (1 моль) кристаллического гидроксида натрия. Кипятили с обратным холодильником 40 мин. Затем вылили реакционную массу в смесь 60 мл концентрированной соляной кислоты с 500 мл дистиллированной воды. Выпавший дикетоксим отфильтровали, промыли водой, отжали на фильтре и высушили в вакуумном шкафу. Продукт перекристаллизовали из 96 %-ного этанола.

Для дикетоксима 2,2-бис(4-ацетилфенил)-пропана найдено, %: C=73,68; H=7,23; N=9,21. Для $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ вычислено %: C=73,55; H=7,42; N=9,03.

Для дикетоксима п – диацетилбензола найдено, %: C=62,75; H=6,05; N=14,21. Для $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ вычислено %: C=62,5; H=6,25; N=14,58.

Обсуждение результатов

На первой стадии нами из бензола и диметилдихлорметана был получен 2,2-дифенилпропан (схема 1), который был ацилирован ацетилхлоридом по реакции Фриделя – Крафтса (схема 2). Дикетоксимы 2,2-(диацетилдифенил)пропана и п-диацетилбензола были получены при обработке дикетонов солянокислым гидроксилaminом по разработанной нами методике (схема 3, 4).

Для синтезированных дикетонов (премономеров) в ИК-спектрах наблюдались полосы поглощения в области 1615–1650 cm^{-1} ($>\text{C}=\text{O}$), 1370–1385 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$). В ИК-спектрах дикетоксимов исчезает полоса поглощения в области 1615–1650 cm^{-1} ($>\text{C}=\text{O}$) и появляется в области 1406–1412 cm^{-1} (колебания $>\text{C}=\text{N}-$ группы), а в области 300–3300 cm^{-1} наблюдается широкая полоса поглощения, соответствующая колебаниям $-\text{OH}$ группы.

В спектрах ПМР всех синтезированных дикетоксимов имеются сигналы химических сдвигов протонов в области: 2,25 м.д., характерные для метильных групп в $-\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$; 7,05; 7,7; 7,95 м.д. для о- и м-протонов ароматического кольца; 11,05 м.д. для протона $-\text{OH}$ группы [4].

Оптимальные условия проведения реакции гетероциклизации изучались на примере реакции получения модельного соединения с двумя пиррольными циклами при взаимодействии дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида и этилбензола (мольное соотношение 1:2) (схема 5).

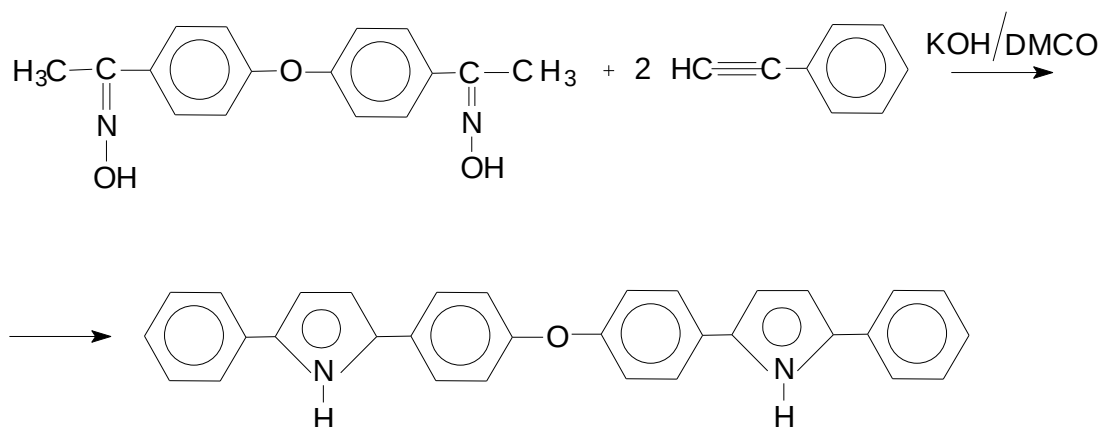


Схема 5

Результаты исследований представлены в табл. 1.

Таблица 1

Оптимальные условия синтеза ДПМС-1

T = 100 °C; (K ⁺)		C* = 0,4 моль/л, (K ⁺)	
C*, моль/л	Выход, %	T, °C	Выход, %
0,3	80	90	78
0,4	89	100	89
0,5	82	110	84
0,7	76	120	73

C* – концентрация diketoxima 4,4'-diacetyl-diphenyl ether in DMSO.

При концентрации diketoxima 4,4'-diacetyl-diphenyl ether in DMSO более 0,5 моль/л реакционная система становится гетерогенной, что затрудняет протекание реакции гетероциклизации.

Таким образом, на примере модельного соединения были исследованы основные закономерности реакции гетероциклизации с образованием пиррольных циклов. Для новых мономеров и модельного соединения данные элементного анализа подтвердили качественный и количественный состав целевых продуктов по основным элементам (углероду, водороду, азоту); значения основных ИК – и ЯМР-¹H пиков также соответствуют предполагаемым структурам.

Библиография

1. Мусаев Ю.И. Особенности синтеза и механизмы реакций получения полиарилатов, простых ароматических полиэфиров и полипирролов в неводных средах: дисс. ... д-ра хим. наук. Н., 2004. 301 с.
2. Коршак В.В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972. 695 с.
3. Трофимов Б.А., Михалева А.И., Коростова С.Е., Калабин Г.А. Винилирование пирролов в диметилсульфоксиде // Химия гетероциклических соединений. 1977. № 2. С. 994.
4. Miwako M. Nitrogen fixation: synthesis of heterocycles using molecular nitrogen as a nitrogen source // Bull. Chem. Soc. J. 2004. V. 77. P. 1655–1670.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ПЭТ

Мусов Х.В.*, Тлупов А.Ф., Жанситов А.А., Слонов А.Л., Хаширова С.Ю., Балагова М.З.

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

*хmusov@gmail.com

Исследовано влияние различных стабилизаторов на реологические и оптические свойства полиэтилентерефталата (ПЭТ). В ходе эксперимента были проведены измерения вязкости, показателей текучести расплава (ПТР) и цветности образцов ПЭТ после 5-минутной и 30-минутной выдержки при 260 °С с различными концентрациями стабилизаторов. Было обнаружено, что наименьшую термоокислительную стабильность демонстрируют образцы с фосфорной кислотой и Irgamod 295, а наиболее оптимальный комплекс реологических и оптических свойств обеспечивает Ethaphos 386. Показано, что увеличение его концентрации приводит к улучшению цветности ПЭТ, а при содержании более 60 ppm снижается вязкость.

Ключевые слова: ПЭТ, стабилизаторы, термостабильность, цветность, вязкость.

INFLUENCE OF VARIOUS STABILIZERS ON THE THERMAL STABILITY OF PET

Musov Kh.V., Tlupov A.F., Zhansitov A.A., Slonov A.L., Khashirova S.Yu., Balagova M.Z.

Kabardino-Balkarian State University

This article investigates the influence of various stabilizers on the rheological and optical properties of polyethylene terephthalate (PET). During the experiment, measurements were made of viscosity, melt yield (ATP) and color of PET samples after 5-minute and 30-minute exposure at 260 °C with different concentrations of stabilizers. It was found that samples with phosphoric acid and Irgamod 295 demonstrate the least thermooxidative stability, and the most optimal complex of rheological and optical properties is provided by Ethaphos 386. It is shown that an increase in its concentration leads to an improvement in the color of PET, and when it contains more than 60 ppm, viscosity decreases.

Keywords: PET, stabilizers, thermal stability, color, viscosity

Введение

Полиэтилентерефталат (ПЭТ) является универсальным полимерным материалом, широко применяемым в производстве волокон, бутылок и пленок. Он обладает высокими механическими характеристиками, а также химической и термической стабильностью [1-3].

Физико-химические характеристики ПЭТ тесно связаны с его молекулярной массой (ММ), где материалы с более высокой ММ обладают повышенной прочностью, гидролитической и термической стабильностью [4, 5]. Для каждого конкретного применения ПЭТ требуется определенная молекулярная масса. Например, марки ПЭТ для производства волокон в среднем имеют приведенную вязкость ($[\eta]$) 0,65 дЛ/г, бутылочные марки – 0,78-0,82 дЛ/г, а для производства промышленных шинных кордов требуется ПЭТ с вязкостью более 0,85 дЛ/г [6]. В процессе переработки ПЭТ его ММ может изменяться, что существенно влияет на его физические и химические свойства. Использование стабилизаторов в процессе синтеза является необходимым для поддержания оптимального качества ПЭТ.

Помимо молекулярно-массовых характеристик важным потребительским свойством ПЭТ является цветность, которая обычно оценивается по шкале CIELAB. Она включает в себя индекс L^* , который отражает яркость (от 0 – черного до 100 – белого), а значения a^* и b^* определяют оттенок: a^* – цвет от красного (–128) до зеленого (+128), b^* – от желтого (–128) до голубого (+128).

В рамках нашей работы исследовано влияние различных типов и концентраций стабилизаторов на термическую стабильность ПЭТ.

Экспериментальная часть

Для оценки эффективности стабилизатора использовались 3 основные характеристики: ПТР, при времени выдержки 5 и 30 мин, характеристическая вязкость и цветность. ПТР определялся на установке ПТР-ЛАБ-02 фирмы ЛОИП (Россия) в соответствии с ГОСТ 11645-73 при температуре 260 °С и нагрузке 2,16 кг. Анализ цветности образцов по шкале CIELAB проводился на спектрофотометре BK-GS 6060 фирмы Biobase (Китай). Характеристическая вязкость ПЭТ определялась по ГОСТ 18249-72, где в качестве растворителя использовалась дихлоруксусная кислота.

В качестве стабилизаторов использовались различные фосфорсодержащие вещества: Ethaphos 386, фосфорная кислота (H_3PO_4), триэтилфосфат (ТЭФ), триэтилфосфоноацетат (ТЭФА), Irgamod 295.

Синтез полиэтилентерефталата осуществлялся в две стадии. На первой стадии – этерификации ТФК (терефталевая кислота) с ЭГ (этиленгликоль), исходные реагенты одновременно загружались в емкость реактора. Температура в реакторе постепенно поднималась до 240–265 °С (в зависимости от режима). После отгонки азеотропной смеси «ЭГ – вода» реактор охлаждается до температуры 140 °С. К реакционной смеси загружался стабилизатор для проведения стадии поликонденсации. Вторая стадия поликонденсации в расплаве проводилась 3–5 часов при температуре 270–290 °С (в зависимости от режима) под вакуумом. Обороты мешалки доводились до 500 об/мин. Завершение поликонденсации контролировалось по динамической вязкости. Стабилизаторы вводились в виде раствора в этиленгликоле в реакционную смесь.

Результаты и обсуждение

На первом этапе исследовалось влияние различных стабилизаторов на свойства ПЭТ. Концентрация стабилизаторов во всех образцах составляла 20 ppm. В *табл. 1* представлены результаты измерения характеристической вязкости, цветности и ПТР при различном времени выдержки.

Из *табл. 1* видно, что образцы ПЭТ содержащие различные стабилизаторы имеют близкие значения характеристической вязкости и соответствующие им значения ПТР. Также можно увидеть, что все синтезированные образцы ПЭТ имеют достаточно высокий индекс L^* после выдержки в течение 5 мин в материальном цилиндре при температуре 260 °С. При этом наиболее высокое значение параметра L^* показывает образец с Irgamod 295, а наименьшее с ТЭФ. По параметру цветности b^* незначительно более высокие значения имеют образцы с фосфорной кислотой и ТЭФ, что указывает на большую желтизну данных образцов.

Таблица 1

Влияние различных стабилизаторов (20 ppm) на свойства ПЭТ

Стабилизатор	$[\eta]$	ПТР (г/10 мин) 5/30 мин	Δ ПТР 5/30 мин (%)	L^* 5/30 мин	a^* 5/30 мин	b^* 5/30 мин
Фосфорная кислота	0,71	50,2/124,9	148,8	85,8/89,9	–0,9/–0,5	6,2/7,9
ТЭФ	0,74	46,4/64,2	38,4	86,8/83,2	–0,9/–0,1	7,8/10,5
ТЭФА	0,71	42/54,2	29,0	86,9/88,7	–0,3/0,4	7,3/8,0
Irgamod 295	0,75	47,6/118,3	148,5	89,6/90,9	–0,6/0,05	6,0/7,1
Ethaphos 386	0,68	42,6/61,8	45,1	86,0/89,4	–0,6/–0,5	5,8/6,9

Выдержка образцов ПЭТ с различными стабилизаторами в течение 30 мин в материальном цилиндре при указанной температуре с целью определения термоокислительной стабильности показало, что при использовании фосфорной кислоты и Irgamod 295 ПТР повышается почти на 149 %, что может свидетельствовать о деструкции и снижении ММ ПЭТ. В случае остальных стабилизаторов изменение ПТР не столь значительно (от 29 до 45 %). После 30-минутной выдержки параметр цветности L для большинства материалов незначительно повысился, что может быть связано с повышением степени кристалличности вследствие деструкции. Также наблюдается небольшое повышение индекса желтизны после выдержки в течение 30 мин. Наибольшую желтизну по-прежнему демонстрирует ПЭТ, синтезированный с ТЭФ.

Таким образом, для исследования концентрационной зависимости свойств ПЭТ от содержания стабилизатора был выбран Ethaphos 386, поскольку этот материал с его содержанием показал хорошую термоокислительную стабильность и параметры цветности.

Из табл. 2 видно, что синтезированные образцы ПЭТ с Ethaphos 386 имеют близкие значения характеристической вязкости при концентрациях стабилизатора до 60 ppm. Однако у образца с содержанием 100 ppm стабилизатора вязкость несколько ниже, что может быть связано с ингибированием стабилизатором действия катализатора. Измеренные значения ПТР имеют хорошую корреляцию со значениями характеристической вязкости в виду прямой зависимости обоих параметров от ММ: ПТР являясь обратной величиной вязкости расплава увеличивается с уменьшением вязкости.

Таблица 2

Влияние концентрации стабилизатора Ethaphos 386 на свойства ПЭТ

Концентрация стабилизатора, ppm	$[\eta]$	ПТР (г/10 мин) 5/30 мин	Δ ПТР (%) 5/30 мин	L* 5/30 мин	a* 5/30 мин	b* 5/30 мин
20	0,68	42,6/61,8	45,1	86,0/89,4	-0,6/-0,5	5,8/6,9
40	0,67	58,5/77,4	32,3	88,3/87,0	-0,9/-0,2	3,9/5,7
60	0,64	73,8/144,4	95,4	93,5/92,0	-0,5/0,3	4,9/6,9
100	0,56	139,1/235,6	69,4	93,0/88,5	-0,7/-0,6	3,1/3,5

Из табл. 2 также видно, что с увеличением концентрации стабилизатора происходит улучшение цветовых характеристик, в частности наблюдается повышение параметра L*, что свидетельствует о том, что материал становится более светлым. Также наблюдается снижение индекса желтизны b*.

После выдержки в течение 30 мин в материальном цилиндре при температуре 260 °C происходит повышение ПТР всех исследуемых материалов, однако, в случае с ПЭТ с концентрациями стабилизатора 20 и 40 ppm, повышение ПТР значительно меньше. Также происходит небольшое снижение параметра цветности L* и повышение индекса желтизны b*. Наименьшее пожелтение после выдержки наблюдается у образца с содержанием 100 ppm стабилизатора. Нужно учитывать тот факт, что параметры цветности могут быть связаны с молекулярно-массовыми характеристиками, где образцы с более низкой ММ могут иметь более высокую кристалличность, что может приводить к улучшению цветовых характеристик. В то же время, для образцов, изначально имеющих более низкую ММ, при той же степени деструкции повышение ПТР может быть более значительным вследствие пластификации.

Заключение

Таким образом, введение стабилизаторов оказывает влияние на реологические и оптические свойства ПЭТ. Наименьшую термоокислительную стабильность демонстрируют образцы с фосфорной кислотой и Irgamod 295. Наиболее оптимальным комплексом реологических и оптических свойств характеризуется образец ПЭТ с Ethaphos 386. С увеличением его концентрации происходит улучшение цветовых характеристик ПЭТ, однако при содержании 100 ppm наблюдается снижение вязкости, что может быть связано с ингибированием стабилизатором действия катализатора. Наименьшее увеличение ПТР при выдержке в течение 30 мин демонстрируют образцы с содержанием до 40 ppm Ethaphos 386, что свидетельствует о хорошей термоокислительной стабильности данных образцов.

Библиография

1. Srithep Y., Javadi A., Pilla S. Processing and Characterization of Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) Blends with Chain Extenders, Thermoplastic Elastomer, and/or Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) // *Polymer Engineering and Science*. 2011. V. 51, N 6. P. 1023–1032.
2. Blundell D.J., Mahendrasingam A., Martin C. Orientation Prior to Crystallisation during Drawing of Poly (Ethylene Terephthalate) // *Polymer*. 2000. V. 41, N 21. P. 7793–7802.
3. Pesetskii S.S., Jurkowski B., Filimonov O.V., Koval V.N., Golubovich V.V. PET/PC Blends: Effect of Chain Extender and Impact Strength Modifier on Their Structure and Properties // *Journal of Applied Polymer Science*. 2011. V. 119, N 1. P. 225–234.
4. Bikiaris D.N., Karayannidis G.P. Dynamic Thermomechanical and Tensile Properties of Chain-Extended Poly(Ethylene Terephthalate) // *Journal of Applied Polymer Science*. 1998. V. 70, N 4. P. 797–803.
5. Bikiaris D.N., Karayannidis G.P. Effect of Carboxylic End Groups on Thermooxidative Stability of PET and PBT // *Polymer Degradation and Stability*. 1999. V. 63, N 2. P. 213–218.
6. Karayannidis G.P., Psalida E.A. Chain Extension of Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) with 2,2'-(1,4-Phenylene)bis(2-oxazoline) // *Journal of Applied Polymer Science*. 2000. V. 77, N 10. P. 2206–2211.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАТОРА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА

¹Санагоева М.О.*, ²Мусаев Ю.И., ²Мусаева Э.Б., ²Кожемова К.Р., ²Молоканов Г.О.

¹Юго-Осетинский государственный университет им. А.А. Тибилова

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

*maradonna.kbr@mail.ru

Получены композиционные материалы на основе полибутилентерефталата, поликарбоната и гетерофункционального сополимера в качестве их модификатора. Установлено, что введение блоксополифениленэфирсульфонпирролоксимата и блоксополифениленэфирсульфонкетонпирролоксимата улучшает физико-механические характеристики полимерных композитов.

Ключевые слова: модификатор, полибутилентерефталат, поликарбонат, композит, блоксополифениленфирпирролы, поликонденсация, полигетероциклизация, полимерная матрица.

STUDY OF THE INFLUENCE OF THE MODIFIER ON THE PHYSICOMECHANICAL CHARACTERISTICS OF THE POLYMER COMPOSITE

¹Sanakoeva M.O., ²Musaev Yu.I., ²Musaeva E.B., ²Kozhemova K.R., ²Molokanov G.O.

¹South-Ossetian State University

²Kabardino-Balkarian State University

Composite materials based on polybutylene terephthalate, polycarbonate and heterofunctional copolymers as their modifiers have been obtained. It has been established that the introduction of blockcopolyphenylenestersulfonepyrroleoxymate and blockcopolyphenylenestersulfoneketonepyrroleoxymate improves the physical and mechanical characteristics of polymeric materials composite.

Keywords: modifier, polybutylene terephthalate, copolymer, composite, blockcopolyphenylenethepyrrole, polycondensation, polymer matrix.

Введение

Разработка способов получения новых полимерных материалов на сегодняшний день является одним из приоритетных направлений научно-технического и инновационного развития промышленности. Темпы производства конструкционных полимеров усиленно возрастают. Однако существует ряд проблем, связанных с производством новых полимерных материалов. Основная проблема – область применения разрабатываемого продукта и ожидаемые результаты эксплуатации. Создание композиционных материалов, обладающих улучшенным комплексом эксплуатационных физико-механических свойств, напрямую зависит от выбора различных органических модификаторов, применения углеродных волокон и наночастиц, введения природно-минеральных компонентов [1, 2].

Как правило, свойства получаемых полимеров могут быть спрогнозированы выбором исходных мономеров. В наши дни существует тенденция роста производства полимерных материалов в виде смесей с новым сочетанием необходимых свойств, где в качестве основы используют промышленные марки полимеров с различными добавками [3].

В настоящее время возрастает производство конструкционных изделий для нужд медицины из поликарбоната. Важной задачей является создание новых материалов для разработки технологически современных медицинских изделий. Это взаимосвязано с уникальным комплексом физико-химических и физико-механических характеристик поликарбоната, возможностью их модификации в широких пределах, доступностью сырья, а также возможностью облегчения способов переработки. Достоинствами разработанных полимерных материалов, являются: высокая стойкость к агрессивным средам, ударным

нагрузкам, низкая теплопроводность, небольшой вес изделий, что выгодно отличает их от материалов, применяемых в медицинских целях: поливинилхлорида, полиэтилена, полипропилена [4].

Цель нашего исследования – разработка модификатора, способствующего стабилизации полимера в условиях повышенных термических нагрузок.

Экспериментальная часть

Реакциями полигетероциклизации и поликонденсации с учетом особенностей и закономерностей реакций нуклеофильного замещения S_N2 и S_{N2Ar} были получены ароматические блоксополифениленфирсульфонпирролоксимат (БСПФЭСПО) и блоксополифениленфирсульфонкетонпирролоксимат (БСПФЭСКПО) (схема 1).

Схема синтеза модификатора полифениленфирсульфонпирролоксимата (БСПФЭСПО):

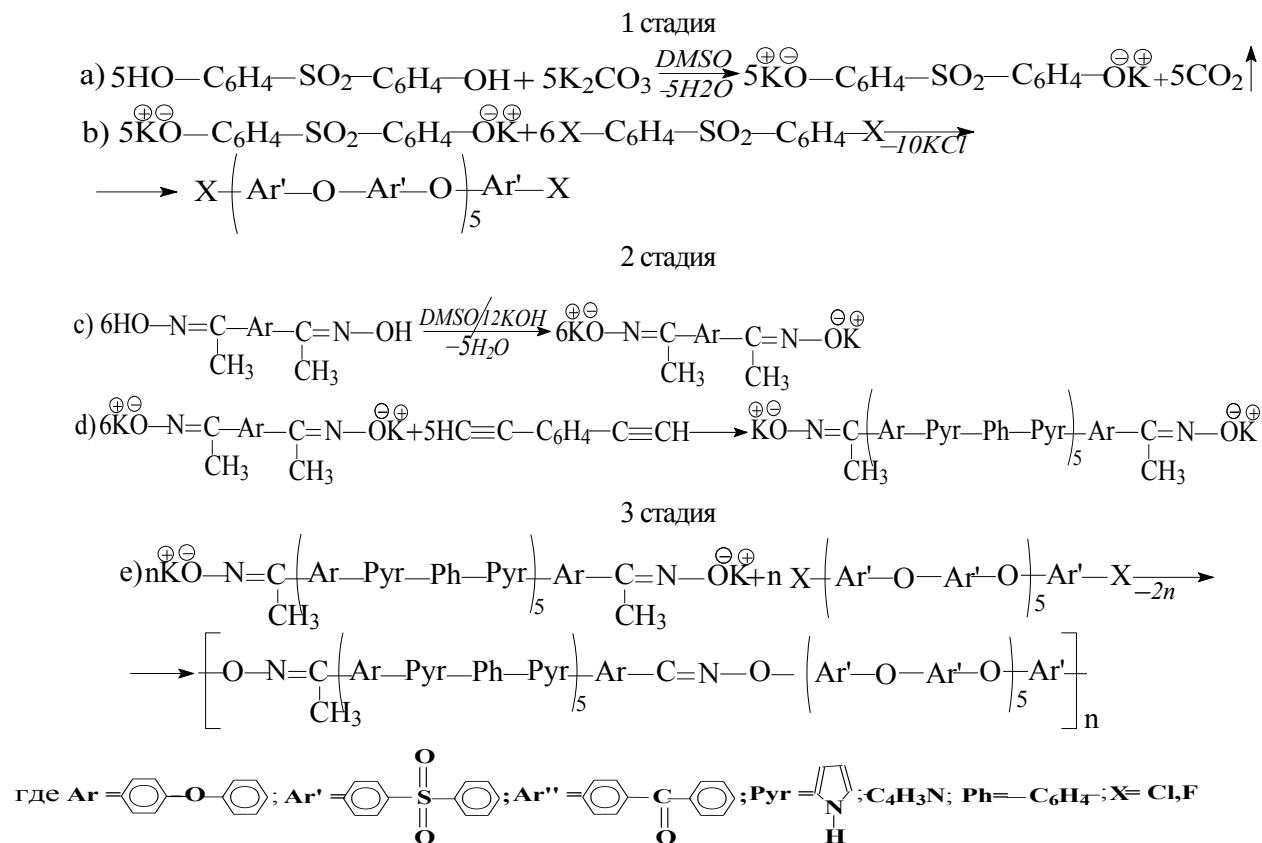


Схема 1

Синтез включал в себя несколько стадий: получение дигалогенсодержащего блока с $n=5$ на основе 4,4' – дигидроксифенилсульфона и 4,4'-дихлордифенилсульфона (4,4' – дифтордифенилсульфона); синтез дипирролароматического дикетоксиматдианиона с $n=5$ на основе дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида; синтез блоксополимера. Была исследована возможность применения БСПФЭСПО и БСПФЭСКПО в виде модифицирующих добавок к полимерам, выпускаемым в промышленном масштабе с целью улучшения физико-механических и других эксплуатационных характеристик матрицы. В качестве матрицы композиций использован промышленный полибутилентерефталат (ПБТФ) марки D-201 и поликарбонат (ПК) Carbomix 6.

БСПФЭСКПО был синтезирован по аналогичной схеме, с дополнительным введением $-C=O$ -группы (Ar'' на схеме 1).

Для расширения ассортимента термопластов на основе традиционных полимеров широко применяется совмещение полимеров различной природы. В таких полимерных материалах удастся достигнуть совершенно нового сочетания свойств.

Анализ данных проведенных исследований позволил обнаружить положительные факторы, наблюдаемые при использовании БСПФЭСПО в качестве модифицирующих добавок в композиции с полибутилентерефталатом.

На рис. 1 представлены данные термогравиметрического анализа ПБТФ-D-201 промышленного (1), композиций полибутилентерефталата, содержащего 0,5 % БСПФЭСПО (2) и 0,5 % БСПФЭСКПО

(3). Начало разложения модифицированного полибутилентерефталата намного выше начала разложения промышленного образца без добавок модификатора, причем коксовый остаток модифицированных образцов составил 10 % (БСПБТФ/0,5 % ПФЭКСПО), тогда как промышленный образец полностью разложился при температуре 505 °С. Область интенсивной потери массы образца чистого ПБТФ лежит в интервале 390–400 °С, тогда как для образцов с добавками сополимеров порог интенсивной потери массы приходится на 410–415 °С. С увеличением температуры скорость разложения снижается и происходит структурирование с сохранением остаточной массы композита. Так, при температурах 450–650 °С модифицированный полимер не разлагается полностью и содержит 5–10 % от начальной массы. Этот факт позволяет использовать данные композиции в условиях повышенных термических нагрузок.

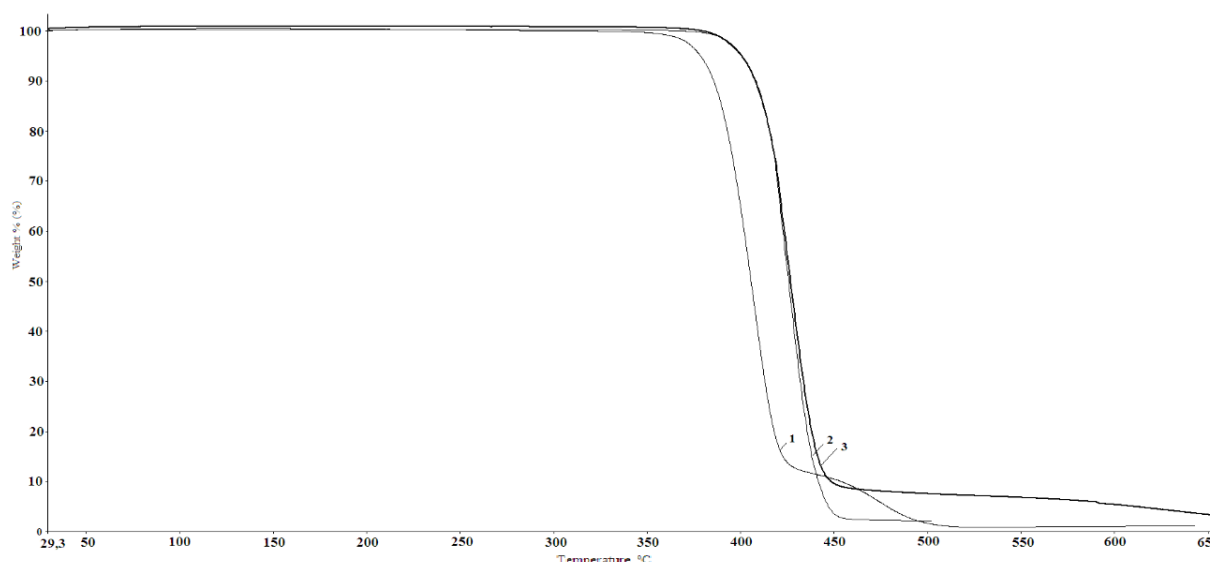


Рис. 1. Кривые ТГ: 1 – образец промышленного ПБТФ D-201, 2 – композиции ПБТФ/0,5 % ПФЭСПО, 3 – ПБТФ/0,5 % ПФЭКСПО

Для определения оптимальных условий эксплуатации и переработки композитных материалов, температуры расплава и давления формования важным показателем является показатель текучести расплава, который позволяет выбрать соответствующий метод и режим переработки. Как показывают результаты проведенных исследований, значения показателя текучести расплава увеличиваются с увеличением содержания модификатора вплоть до 1,0 масс. % у композитов на основе ПК и ПФЭСПО.

Показатель текучести расплава измерен при 250 °С и нагрузке 5 кг для композиций с ПК, 230 °С и нагрузке 2,16 кг для композиций с ПБТФ. Как видно из полученных данных (табл. 1), введение в ПБТФ БСПФЭСПО и БСПФЭКСПО в зависимости от его содержания (0,5 и 1,0 масс. %) вызывает снижение ПТР композиций, а повышение содержания этих же блоксополимеров в композициях с ПК приводит к увеличению ПТР. Значения ПТР композиции ПБТФ/БСПФЭКСПО при термостарении незначительно отличаются от исходных значений ПТР, что свидетельствует о хорошей термостабильности полученных композиций.

Таблица 1

Изменение показателя текучести расплава композиций на основе ПБТФ и ПК в зависимости от модификатора и его концентрации

Состав композита	ПБТФ/ БСПФЭСПО			ПБТФ/ БСПФЭКСПО		ПК/ БСПФЭСПО			ПК/ БСПФЭКСПО	
Содержание модификатора, %	–	0,5	1	0,5	1	–	0,5	1	0,5	1
ПТР, г/10 мин	7,51	7,32	6,72	6,94	6,08	11,76	8,21	7,90	12,23	13,47

Более низкие значения ПТР наблюдались у композиций, содержащих 1,0 масс. % БСПФЭСКО. Очевидно, на данном уменьшении показателя текучести расплава сказалось увеличение молекулярной массы полимеров за счет межмолекулярного взаимодействия молекул матрицы с блоксополимером. На это указывает образование сложноэфирной связи $-R_1-O-CO-R_2-$ в ходе реакции трансэтерификации, что подтверждалось данными ИК-спектроскопии (рис. 2). Возможность протекания данных процессов также описывается в некоторых источниках [5, 6].

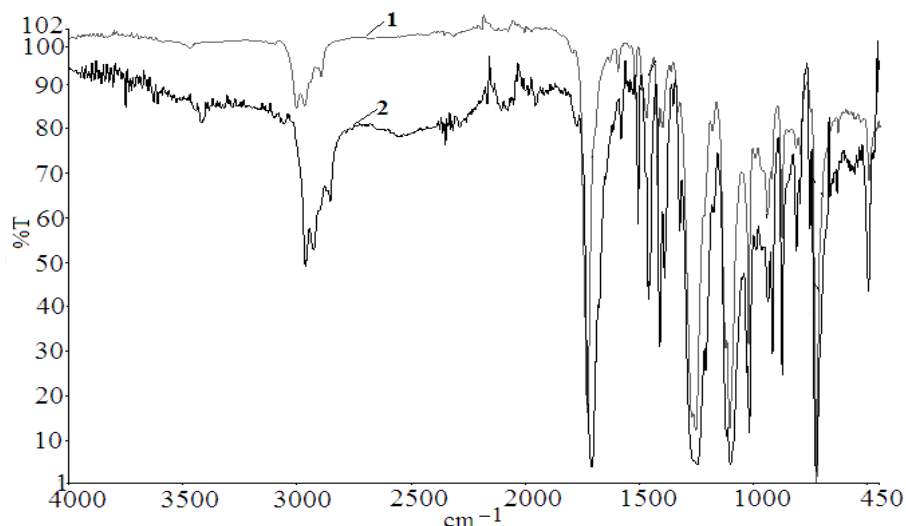


Рис. 2. ИК-спектры: 1 – промышленного ПБТФ D-201, 2 – композита ПБТФ D-201+ 0,5 % БСПФЭСКО

Возрастание значений ПТР наблюдается у композиций ПК/ БСПФЭСКО. Таким образом, разработанный модификатор позволяет регулировать текучесть, вязкость, в частности, увеличивать ПТР, что облегчает процесс переработки полимера.

Введение модификаторов оказывает значительное влияние на физико-механические свойства композитов. Физико-механические характеристики образцов приведены на рис. 3–5. При сравнительном изучении данных, было обнаружено, что введение незначительного количества – 0,5 масс. % модификатора БСПФЭСКО приводит к повышению модуля упругости при растяжении. Ударная вязкость при добавлении модификатора БСПФЭСКО к ПК с 0,5 и 1 масс. % существенно повышается и имеет максимальное значение 188,48 кДж/м² для композиции с меньшей концентрацией модификатора. Предположительно, это происходит благодаря межфазным взаимодействиям модификатора с матрицей полимера.

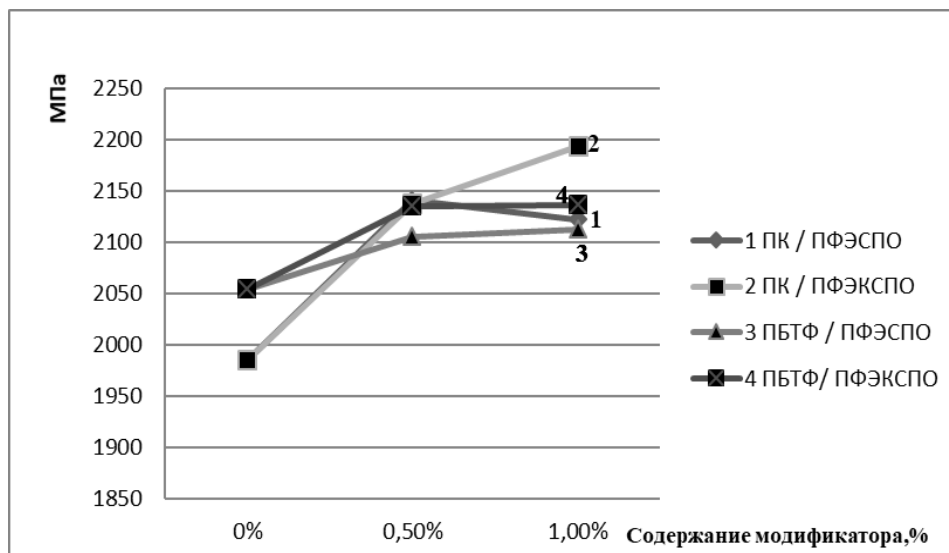


Рис. 3. Модуль упругости при растяжении

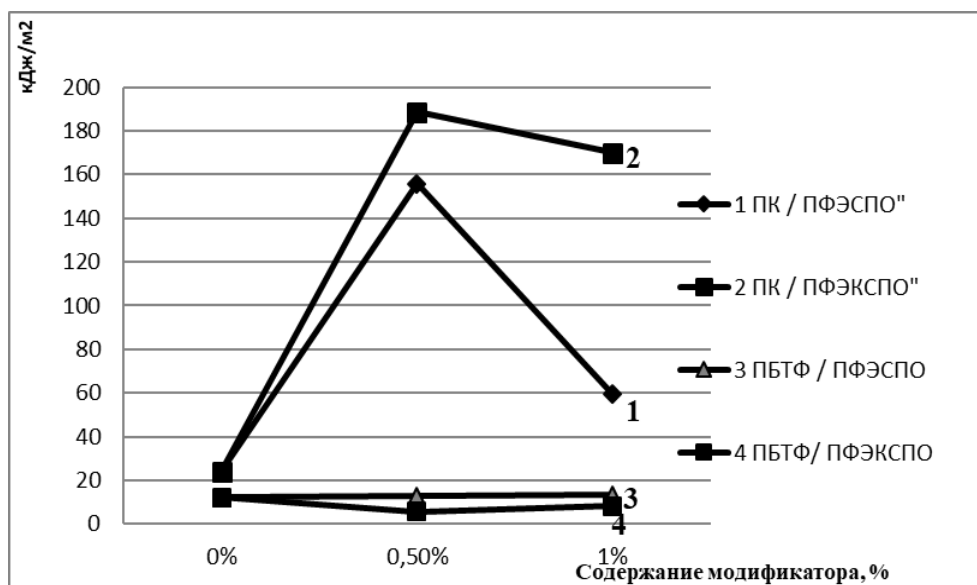


Рис. 4. Ударная вязкость

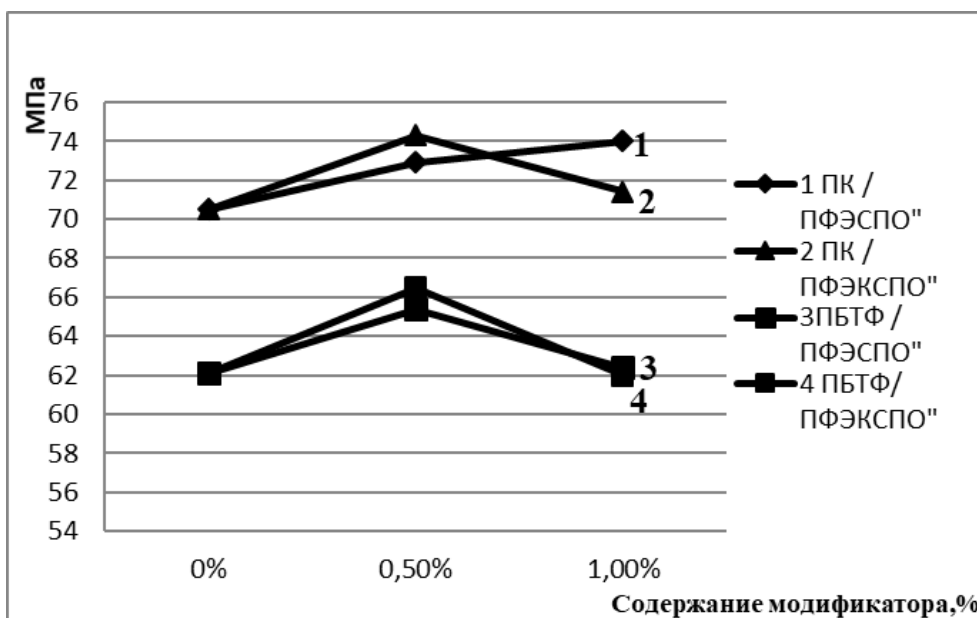


Рис. 5. Прочность при разрыве

Прочность при разрыве (см. рис. 5) в случае использования в качестве добавки 0,5 масс. % БСПФЭСПО, как к ПБТФ, так и к ПК, также значительно увеличивается, что говорит о преимуществе использования именно малых концентраций модифицирующих добавок.

Выводы

Установлено, что небольшие количества модифицирующих блоксополимеров в композитах с промышленными полибутилентерефталатом и поликарбонатом приводят к заметному изменению их свойств. При этом существенно увеличиваются такие характеристики, как прочность при разрыве, ударная вязкость, модуль упругости при растяжении.

Таким образом, модификация ПК и ПБТФ разработанными модификаторами-блоксополимерами приводит к увеличению физико-механических характеристик композитов, позволяет повысить технологичность композитного материала, в т. ч. снизить температурные режимы и значительно облегчить процесс его переработки. Полученные данные также указывают на стабилизирующее действие синтезированного модификатора.

Библиография

1. Бондалетова Л.И, Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы (Ч. 1): учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. 118 с.
2. Ней Зо Лин Технологические и эксплуатационные свойства наномодифицированного полиэтилена: дисс... канд. техн. наук. М., 2017. 163 с.
3. Жеребкер К.Я., Родионов А.Н., Ильин М.М., Корлюков А.А., Архипов Д.Е., Белоусов Ю.А., Сименел А.А. Синтез и свойства N-ферроценилалкилированных пирролов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2014. № 10. С. 2281–2287.
4. Запорников В.А., Осипчик В.С., Водовозов Р.А. Высокопрочные модифицированные композиции функционального назначения на основе поликарбоната // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26, № 3 (132). С. 100–105.
5. Коршак В.В., Виноградова С.В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972. 695 с.
6. Мусаев Ю.И. Особенности синтеза и механизмы реакций получения полиарилатов, простых ароматических полиэфиров и полипирролов в неводных средах: дисс... д-ра хим. наук. Нальчик, 2004. 301 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КРАТНОСТИ ЭКСТРУЗИИ НА СВОЙСТВА НАПОЛНЕННОГО УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА

Тлупов А.Ф.*, Мусов Х.В., Жанситов А.А., Слонов А.Л.,
Хаширова С.Ю., Мусов И.В., Ржевская Е.В.

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

*tlupovaslanbek99@gmail.com

В работе показано, что повторная переработка композитов на основе полиэфирэфиркетона и углеволокна сопровождается незначительным дополнительным разрушением волокнистого наполнителя и установлено, что вязкость исходной полимерной матрицы практически не оказывает влияния на степень разрушения волокон несмотря на различие сдвиговых напряжений.

Ключевые слова: композитные материалы, полиэфирэфиркетон, полимеры, углеродное волокно.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF EXTRUSION MULTIPLICITY ON THE PROPERTIES OF CARBON FIBER-FILLED POLYETHERETHERKETONE

^aTlupov A.F., Musov Kh.V., Zhansitov A.A., Slonov A.L.,
Khashirova S.Y., Musov I.V., Rzhevskaya E.V.

Kabardino-Balkarian State University

The paper shows that repeat the reprocessing of composites based on polyetherketone and carbon fiber is accompanied by insignificant additional destruction of the fibrous filler, while it was found that the viscosity of the initial polymer matrix has practically no effect on the degree of fiber destruction. despite the difference in shear stresses.

Keywords: composite materials, polyetheretherketone, polymers, carbon fiber.

Введение

В последнее время, композитные материалы получают все большее распространение в различных отраслях промышленности, благодаря своим высоким физико-механическим свойствам. Композитный материал – материал, состоящий из двух и более компонентов, включая армирующие наполнители и матрицу, обеспечивающую совместную работу армирующих элементов. Механическое поведение композита определяется соотношением свойств армирующих элементов и матрицы, а также прочностью связи между ними. Сочетание усиливающих элементов и матрицы создает комплекс композитных свойств, который не только отражает исходные свойства своих компонентов, но и содержит свойства которыми изолированные компоненты не обладают [1]. Использование углеродных волокон (УВ) в качестве армирующего наполнителя при производстве полимерных композитов позволяет значительно улучшить их физико-механические свойства [2].

Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) является высокоэффективным термопластиком, обладающим высокой прочностью, химической и термической стойкостью, что благоприятствует его применению в различных областях промышленности. В последнее время активно разрабатываются композиты на основе полиэфирэфиркетона. Тип и размер наполнителей определяются областью применения и средой использования композитных материалов [3].

Существуют различные способы получения композитных материалов: прессование, литье под давлением, экструзия. Экструзия – один из наиболее распространенных методов производства полимерных композитных материалов (ПКМ) [4]. Известно, что в процессе переработки композиционных

материалов, содержащих волокнистые наполнители происходит значительное разрушение волокон и уменьшение их длины, что оказывает значительное влияние на механические свойства [5].

В данной работе исследовалось влияние кратности экструзии на свойства наполненного УВ ПЭЭК, с целью выявления оптимальных параметров для получения материала с наилучшими характеристиками.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования выбраны ПЭЭК с различным показателем текучести расплава (ПТР): 52 г/10 мин экспериментальная марка производства ЦПМиАТ КБГУ (Россия) (ПЭЭК-52) и 8 г/10 мин ПЭЭК-8 производства Victrex (Великобритания), молотое углеродное волокно длиной 0,2 мм производства R&G (Германия).

Смеси ПЭЭК и УВ готовились в следующих массовых соотношениях: 90/10, 80/20 и 70/30.

Композиционные материалы получали смешиванием в высокоскоростном смесителе с последующим смешением в расплаве на двухшнековом экструдере PJSZ от Haiatai Machinery (Китай) с $L/D=30$ при максимальной температуре 380 °С. Полученный материал был гранулирован.

Образцы для испытаний были получены методом литья под давлением на машине SZS-20 фирмы Haitai Machinery (Китай) при температуре материального цилиндра 390–410 °С и температуре формы 200 °С.

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли на приборе ПТР-ЛАБ-02 компании ЛОИП (Россия) при температуре 380 °С и нагрузке 5,0 кг с использованием капилляра диаметром 2,095 мм. Вязкость расплава определялась на капиллярном реометре марки LCR 7001 фирмы Dynisco (США) при температуре 380 °С с использованием капилляра диаметром 2,095 мм.

Ударную вязкость по Изоду композитов определяли испытанием стандартизированных образцов, имеющих размеры 4×10×80 мм и изготовленных методом литья под давлением, на приборе Gotech Testing Machine CT-7045-MD (Тайвань) согласно ГОСТ 19109-84.

Определение модуля упругости при изгибе проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine GT-TCS 2000 (Тайвань), соответствующей ГОСТ 4648-71. Стандартизированные образцы в виде брусков, имеющие размеры 4×10×80 мм, для определения модуля упругости при изгибе изготовлены методом литья под давлением.

Прочность при разрушении, прочность при изгибе, предел текучести и относительное удлинение определяли на стандартизированных образцах в виде лопаток длиной 115 мм, шириной рабочей части 6 мм, толщиной 2 мм, полученных методом литья под давлением, на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine GT-TCS 2000 (Тайвань) в соответствии с ГОСТ 11262-2017.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе было рассмотрено влияние кратности экструзии на свойства ПКМ на основе ПЭЭК-52 с различным процентным содержанием УВ.

Исследование реологических свойств композитов (табл. 1) показало, что введение до 30 % УВ по массе ведет к значительному падению ПТР относительно исходной матрицы ПЭЭК. Так, введение 10 % УВ привело к снижению ПТР на 34 %, 20 % УВ – на 54 %, а 30 % УВ – на 72 %. Это связано с тем, что частицы волокна имеют более высокую жесткость и прочность по сравнению с полимерной матрицей, поэтому они оказывают ограничивающее действие на текучесть матрицы.

Вторичная экструзия привела к незначительному повышению ПТР композита с содержанием 10 % УВ – примерно на 15 %. В случае же композитов с 20 и 30 % наполнителя ПТР снизился на 49 и 34 %, соответственно, что предположительно связано с процессами структурирования полимерной матрицы, либо с присутствием остатков растворителя или мономера в ней, что приводит к сшивке.

Важно отметить, что относительное удлинение в процессе наполнения снижается в среднем на 27 % в независимости от концентрации УВ. Выступая в качестве концентраторов напряжений жесткие частицы наполнителя снижают деформируемость полимерной матрицы. При этом после повторной экструзии в большинстве случаев наблюдается незначительное повышение данного параметра, что может говорить о несущественной дополнительной деструкции волокон в процессе вторичной переработки.

Таблица 1

Значения ПТР и относительного удлинения при различной концентрации УВ и кратности экструзии ПЭЭК-52

Состав	Кратность экструзии	ПТР, г/10 мин.	Δ , %
ПЭЭК-52	0	52	6,6
ПЭЭК-52+10 % УВ	1	34,4	4,6
	2	39,4	5
ПЭЭК-52+20 % УВ	1	24	4,9
	2	12,3	4,7
ПЭЭК-52+30 % УВ	1	14,6	4,2
	2	9,6	5,4

Из рис. 1 видно, что модули упругости при изгибе и растяжении значительно возрастают с повышением концентрации УВ. Модуль изгиба образцов с 30 %-ной концентрацией УВ превосходит соответствующее значение исходного полимера на 447 %, а модуль упругости при растяжении на 181 %. При этом, можно отметить, что модули образцов, прошедших повторную экструзию, лишь незначительно уступают значениям образцов после первичной переработки.

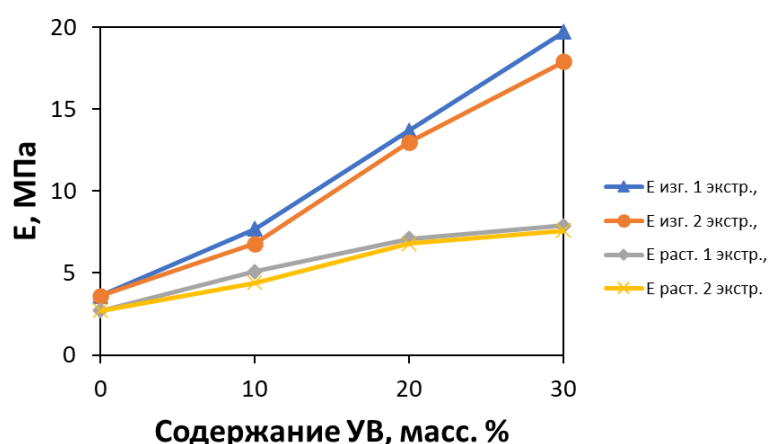


Рис. 1. Зависимость показателей модулей упругости при изгибе ($E_{\text{изг.}}$) и растяжении ($E_{\text{раст.}}$) от содержания УВ и кратности экструзии.

На рис. 2 показана зависимость показателей прочности при изгибе и разрыве от содержания УВ и кратности экструзии. Видно, что значения этих показателей также закономерно возрастают с увеличением концентрации УВ, как и в случае с модулями упругости. Так, при концентрации УВ 30 % прочность при изгибе повышается на 147 %, а прочность при растяжении примерно на 79 %. Также можно заметить, что вторичная переработка не приводит к значительным изменениям прочностных характеристик.

Полученные данные подтверждают, что УВ обладают высокими армирующими свойствами, придающими жесткость и прочность полимерной матрице.

Если рассматривать влияние параметра кратности экструзии на эти показатели, то мы видим небольшое снижение модулей упругости при изгибе и растяжении в процессе вторичной переработки композитов в пределах от 4 до 12 %. Что касается прочностей на изгиб и разрыв композит с 10 %-ым содержанием волокна, при повторной переработке показал падение значения прочности на изгиб на 11 %, остальные же показатели разнятся незначительно в пределах от 1 до 8 %.

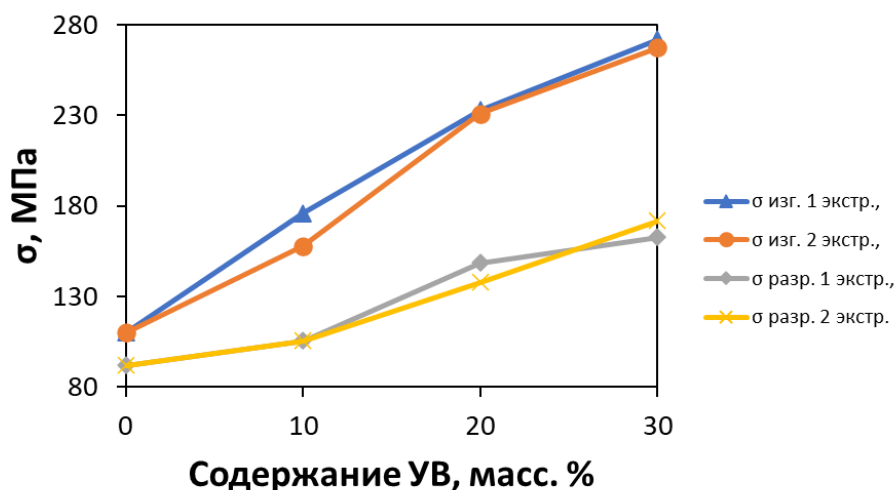


Рис. 2. Зависимость показателей прочности при изгибе ($\sigma_{\text{изг.}}$) и при разрыве ($\sigma_{\text{разр.}}$) от содержания УВ и кратности экструзии

Известно, что свойства волокнонаполненных композитов зависят от длины волокна – чем больше длина волокна, тем больший армирующий эффект и тем меньше ПТР вследствие увеличения вязкости [6]. Как было отмечено выше, переработка композитов с волокнистыми наполнителями сопровождается частичным разрушением волокон из-за высоких сдвиговых напряжений. В работе показано, что [7] длина УВ размером около 0,2 мм после переработки может уменьшаться в 2–3 раза. При этом напряжения сдвига прямо пропорциональны вязкости расплава полимера. В связи с этим, на втором этапе данной работы было исследовано влияние вязкости полимерной матрицы, которая оценивалась по ПТР и кратности экструзии на физико-механические свойства композитов с 20 %-ным содержанием УВ.

Как видно из табл. 2 введение в матрицу ПЭЭК с ПТР 8 г/10 мин (ПЭЭК-8) 20 % УВ приводит к уменьшению ПТР на 55 %. При этом, вторичная переработка не оказывает какого-либо влияния на данный параметр, в отличие от композита на основе ПЭЭК-52.

Таблица 2

Значения ПТР и относительного удлинения угленаполненных композитов на основе УВ ПЭЭК-8 и ПЭЭК-52

Состав	Кратность экструзии	ПТР, г/10 мин.	Δ , %
ПЭЭК-8+20 % УВ	1	3,6	4,6
	2	3,6	5,0
ПЭЭК-52 + 20 % УВ	1	24	4,9
	2	12,3	4,7

Из рис. 3 видно, что кратность экструзии ведет к незначительному снижению модуля упругости при изгибе и растяжении: на 12 % и 5 % в случае с композитом на основе ПЭЭК-8 и на 9 % и 4% в случае композита с матрицей ПЭЭК-52.

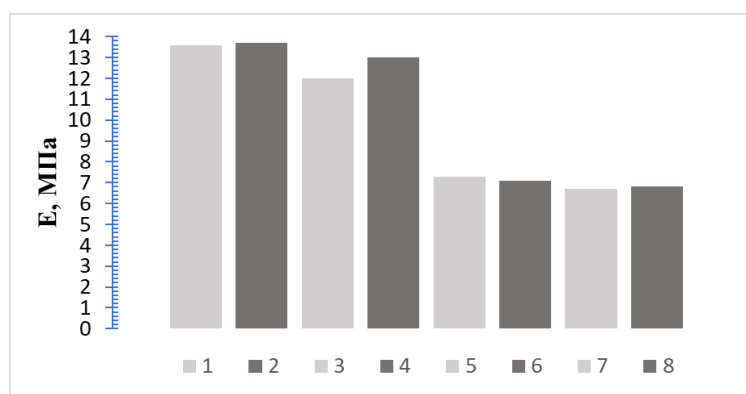


Рис. 3. Зависимость модуля упругости при изгибе ($E_{изг.}$) и растяжении ($E_{раст.}$) от кратности экструзии: 1 – $E_{изг.}$ ПЭЭК-8 1 экстр., 2 – $E_{изг.}$ ПЭЭК-52 1 экстр., 3 – $E_{изг.}$ ПЭЭК-8 2 экстр., 4 – $E_{изг.}$ ПЭЭК-52 2 экстр., 5 – $E_{раст.}$ ПЭЭК-8 1 экстр., 6 – $E_{раст.}$ ПЭЭК-52 1 экстр., 7 – $E_{раст.}$ ПЭЭК-8 2 экстр., 8 – $E_{раст.}$ ПЭЭК-52 2 экстр.

Также после вторичной переработки наблюдается очень незначительное снижение (от 1 до 4 %) прочности при изгибе и прочности при разрыве (рис. 4).

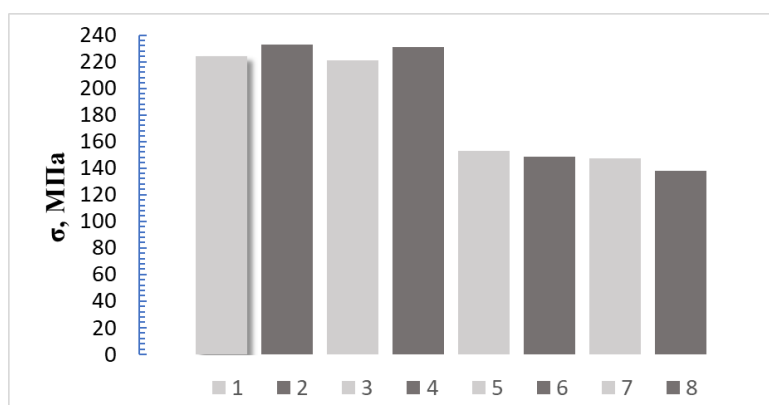


Рис. 4. Зависимость прочности при изгибе ($\sigma_{изг.}$) и разрыве ($\sigma_{разр.}$) угленаполненных композитов на основе ПЭЭК от кратности экструзии: 1 – $\sigma_{изг.}$ ПЭЭК-8 1 экстр., 2 – $\sigma_{изг.}$ ПЭЭК-52 1 экстр., 3 – $\sigma_{изг.}$ ПЭЭК-8 2 экстр., 4 – $\sigma_{изг.}$ ПЭЭК-52 2 экстр., 5 – $\sigma_{разр.}$ ПЭЭК-8 1 экстр., 6 – $\sigma_{разр.}$ ПЭЭК-52 1 экстр., 7 – $\sigma_{разр.}$ ПЭЭК-8 2 экстр., 8 – $\sigma_{разр.}$ ПЭЭК-52 2 экстр.

Также, кроме того повторная переработка ПКМ приводит к небольшому повышению ударной вязкости образцов как с надрезом, так и без на 8–12 % (рис. 5).

Можно заметить, что значение ПТР исходной матрицы практически не оказывает влияния на степень изменения физико-механических свойств, что говорит о том, что разрушение волокон происходит в равной степени в матрицах с различной вязкостью.

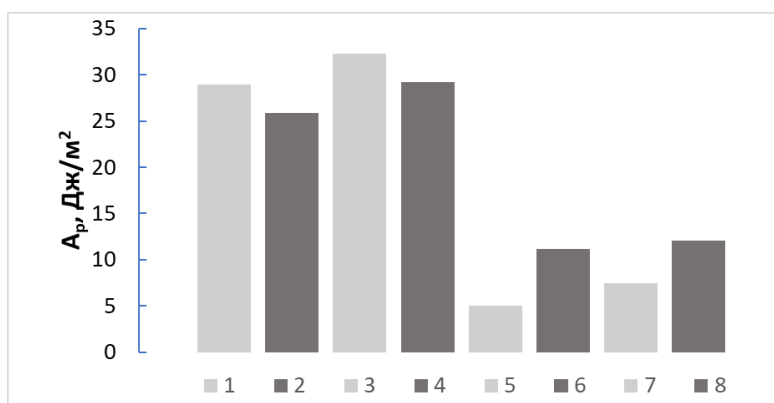


Рис. 5. Зависимость ударной вязкости (A_p) угленаполненных композитов на основе ПЭЭК с различным ПТР от кратности экструзии: 1 – б/н ПЭЭК-8 1 экстр., 2 – б/н ПЭЭК-52 1 экстр., 3 – б/н ПЭЭК-8 2 экстр., 4 – б/н ПЭЭК-52 2 экстр., 5 – с/н ПЭЭК-8 1 экстр., 6 – с/н ПЭЭК-52 1 экстр., 7 – с/н ПЭЭК-8 2 экстр., 8 – с/н ПЭЭК-52 2 экстр.

Заключение

Таким образом, суммируя полученные результаты, можно заключить, что повторная переработка сопровождается незначительным дополнительным разрушением волокнистого наполнителя, о чем свидетельствует общий тренд на снижение упруго-прочностных свойств и повышение ударной вязкости, однако данные изменение пренебрежительно малы. При этом установлено, что вязкость исходной полимерной матрицы практически не оказывает влияния на степень разрушения волокон несмотря на различие сдвиговых напряжений. По-видимому, условий первичной переработки достаточно для определенной степени разрушения УВ независимо от вязкости расплава.

Библиография

1. Стеблев А.А., Стеблев М.А. Понятие о полимерных композиционных материалах (ПКМ) // Символ науки: международный научный журнал. 2020. № 9. С. 112.
2. Белова Н.А. Композитные материалы на основе углеродных волокон // Молодой ученый. 2015. № 24.1 (104.1). С. 5–7.
3. Lu Z.P., Friedrich K. On sliding friction and wear of PEEK and its composites // Wear. 1995. V. 181–183, N 2. P. 624–631.
4. Bijwe J., Sen S., Ghosh A. Influence of PTFE content in PEEK-PTFE blends on mechanical properties and tribo-performance in various wear modes // Wear. 2005. V. 258, N 10. P. 1536–1542.
5. Панов Ю.Т., Чижова Л.А., Ермолаева Е.В. Современные методы переработки полимерных материалов. Экструзия. Литье под давлением: учеб. пособие. Владимир: Изд-во ВолГУ, 2013. 128 с.
6. Полимерные смеси. Т. II: Функциональные свойства / под ред. Д.Р. Пола и К.Б. Бакнелла. СПб.: Научные основы и технологии, 2009. 618 с.
7. Слонов А.Л., Жанситов А.А., Ржевская Е.В., Хакулова Д.М., Сапаев Х.Х., Шетов Р.А., Хаширова С.Ю. Влияние длины и концентрации углеродных и стеклянных волокон на свойства полифениленсульфона // Химические волокна. 2018. № 4. С. 78–82.
8. Slonov A., Musov I., Zhansitov A., Rzhevskaya E., Khakulova D., Khashirova S. The Effect of Modification on the Properties of Polyetherimide and Its Carbon-Filled Composite // Polymers. 2020. V. 12. P. 1056.

ВЛИЯНИЕ СВЯЗНОСТИ ЦЕПОЧЕК НАПОЛНИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА-6

¹Точиев Дж.С., ²Сапаев Х.Х., ³Долбин И.В.*

¹Ингушский государственный университет

²Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова

³Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*i_dolbin@mail.ru

Показано, что степень связности дискретных цепочек дисперсного наполнителя в композитах на основе полиамида-6 определяет их базовые характеристики, например, степень усиления, модуль упругости наполнителя, эффективность наполнителя в качестве армирующего элемента структуры. В свою очередь, степень связности, которая характеризуется спектральной (фрактонной) размерностью, является функцией степени дисперсности наполнителя и его объемного содержания.

Ключевые слова: композит, полиамид-6, связность, спектральная размерность, модуль упругости, эффективность наполнителя.

THE INFLUENCE OF CONNECTIVITY OF FILLER CHAINS ON PROPERTIES OF COMPOSITES ON THE BASIS OF POLYAMIDE-6

¹Tochiev D.S., ²Sapaev Kh.Kh., ³Dolbin I.V.

¹Ingush State University

²Chechen State University

³Kabardino-Balkarian State University

It has been shown that connectivity degree of discontinuous chains of particulate filler in composites on the basis of polyamide-6 defines their main characteristics, for example, reinforcement degree, elasticity modulus of filler, efficiency of filler as reinforcing element of structure. In its turn, the connectivity degree, which characterizes by spectral (fracton) dimension, is function of filler dispersity and its volume contents.

Keywords: composite, polyamide-6, connectivity, spectral dimension, elasticity modulus, filler efficiency.

Введение

Авторы [1] предложили перколяционную модель усиления полимерных дисперсно-наполненных композитов, которые усиливаются каркасом наполнителя, включающим его частицы (агрегаты частиц). В случае изготовления указанных композитов методом экструзии формирование цепочек наполнителя обязательно, вследствие принудительного выдавливания расплава композита через фильеру экструдера. Это означает, что структура получаемого таким способом композита формируется в евклидовом пространстве с размерностью $d=1$ [2] и фрактальная размерность структуры наполнителя D_f равна [3]

$$D_f = \frac{d^2 + 1}{d + 1}, \quad (1)$$

что при $d=1$ дает $D_f=1$ и это означает формирование линейных цепочек частиц (агрегатов частиц) наполнителя в полимерной матрице композита.

Однако полимерные композиты могут усиливаться и дискретными цепочками частиц наполнителя, которые в процессе деформирования не контактируют друг с другом, что снижает степень связности каркаса наполнителя, характеризуемую спектральной (фрактонной) размерностью d_s [4]. Поэтому целью настоящей работы является исследование влияния связности цепочек дисперсного наполнителя на свойства композитов на основе полиамида-6.

Эксперимент

В качестве матричного полимера использован полиамид-6 (ПА-6) со среднечисловой молекулярной массой 3200 моль/кг, полидисперсностью $\sim 4,2$ и степенью кристалличности 0,67 промышленного производства. Наполнителями служили минеральные вещества перлит (П) и диатомид (Д). Эти мелко измельченные наполнители насыпали в фарфоровую чашку, помещали в муфельную печь и нагревали при температуре 1173 К в течение трех часов. Затем после охлаждения до комнатной температуры наполнители дополнительно измельчали в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 100 при скорости 400 об/мин в течение 5 мин. ПА-6 предварительно сушили в вакуумном шкафу при температуре 373 К в течение суток.

Композиты ПА-6/П и ПА-6/Д получены смешиванием компонент в расплаве на двухшнековом микроэкструдере SYZS-10P (производство КНР) с четырьмя ступенями нагрева (температура нагрева 488, 498, 508 и 518 К, соответственно) при скорости вращения шнеков 35 об/мин. Используются композиты с содержанием наполнителей 1, 3, 5, 7 и 10 масс. %.

После гранулирования полученного экструдата из него получали образцы для испытаний на инжекционной литьевой машине производства фирмы Ray-Ran Test Equipment LTD (Великобритания) при температуре рабочего цилиндра 543 К и пресс-формы 373 К.

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки (ГОСТ 14236-81). Для этой цели использована испытательная машина A1-7000M Gotech производства фирмы Gotech Testing Machines Inc. (Тайвань). Данные получены при температуре 293 ± 3 К и скорости перемещения ползуна прибора 10 мм/мин.

Результаты и их обсуждение

Как хорошо известно [5], полимерные композиты усиливаются агрегатами частиц наполнителя, которые являются фрактальными объектами. В этом случае первым этапом предлагаемой трактовки является формировка взаимосвязи фрактальной размерности D_f указанных агрегатов и их спектральной размерности d_s , которая характеризует степень связности наполнителя [4]. В общем случае величина $d_s=1,0$ для линейной цепочки наполнителя и $d_s=1,33$ – для сильно разветвленной [4]. С использованием приближения среднего поля Флори-Де Жена в работе [6] были получены следующие уравнения, связывающие размерности D_f и d_s :

$$D_f = \frac{2d_s}{2-d_s} \quad (2)$$

для фантомного (не учитывающего эффекта исключенного объема) фрактала и

$$D_f = d_s \frac{(d+2)}{(d_s+2)} \quad (3)$$

для фрактала с учетом эффекта исключенного объема.

В свою очередь, размерность D_f можно рассчитать с помощью следующего уравнения [7]:

$$\frac{E_k}{E_m} = 1 + 17D_f^2 \varphi_n, \quad (4)$$

где E_k и E_m – модули упругости композита и матричного полимера, соответственно (отношение E_k/E_m принято называть степенью усиления композита), φ_n – объемное содержание наполнителя, рассчитанное следующим образом [8]:

$$\varphi_n = \left[1 + \left(\frac{\rho_n}{\rho_m} \right) \left(\frac{1-W_n}{W_n} \right) \right]^{-1}, \quad (5)$$

где ρ_n и ρ_m – плотность наполнителя и матричного полимера, соответственно, принятые равными 2200 и 1140 кг/м³ [9], W_n – массовое содержание наполнителя.

Оценки согласно уравнению (2) и уравнению (3) при $d=1$ показали идентичные величины d_s в интервале 0,243-0,390. Это соответствие расчетов согласно указанным уравнениям демонстрирует, что дискретные участки цепочек частиц (агрегатов частиц) наполнителя являются фантомными или прозрачными фракталами, на которые не распространяется действие эффекта исключенного объема [6].

Авторы [1] предложили следующее уравнение для расчета модуля упругости цепочечной структуры наполнителя E_{nan} :

$$E_{nan} = 11E_m. \quad (6)$$

Очевидно, что для дискретных цепочек (имеющих разрывы по длине с $d_s < 1$) уравнение (6) следует модифицировать следующим образом:

$$E_{\text{нап}} = 11E_m d_s. \quad (7)$$

Альтернативным способом расчета величины модуля упругости наполнителя $E_{\text{нап}}$ безотносительно к его типу является уравнение [7]:

$$E_{\text{нап}} = 17D_f^2 E_m. \quad (8)$$

На рис. 1 приведено сравнение величин $E_{\text{нап}}$, рассчитанных согласно уравнениям (7) и (8), которое показало их хорошее соответствие. Это означает, что структура частиц (агрегатов частиц) наполнителя в виде дискретных цепочек или условие $d_s < 1$ сильно снижает модуль упругости наполнителя и, как следствие, модуль упругости композита в целом.

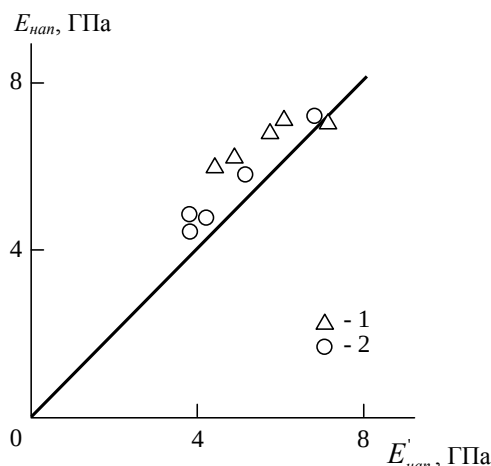


Рис. 1. Соотношение модулей упругости наполнителя, рассчитанных согласно уравнениям (7) $E_{\text{нап}}$ и (8) $E'_{\text{нап}}$, для композитов ПА-6/П (1) и ПА-6/Д (2). Прямая линия указывает соотношение 1:1

Проверить корректность модифицированного уравнения (7) можно с помощью простого правила смесей [9]:

$$E_k = E_{\text{нап}} \varphi_n + E_m (1 - \varphi_n). \quad (9)$$

На рис. 2 приведено сравнение зависимостей степени усиления E_k/E_m от объемного содержания наполнителя φ_n , рассчитанных экспериментально, для рассматриваемых композитов. Как следует из этого сравнения, получено хорошее соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение составляет менее 2 %), подтверждающее корректность предложенной трактовки, в частности, уравнения (7).

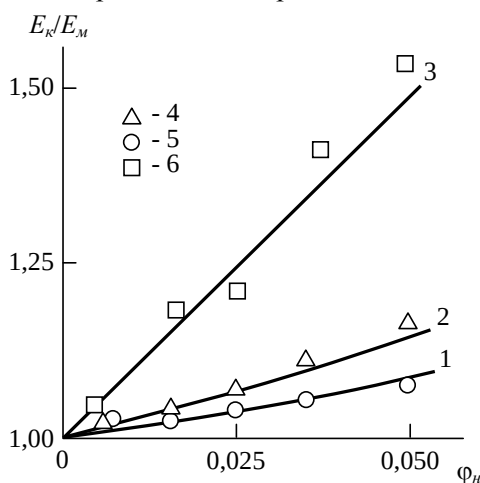


Рис. 2. Сравнение рассчитанных согласно уравнениям (7), (9) (1–3) и полученных экспериментально (4–6) зависимостей степени усиления E_k/E_m от объемного содержания наполнителя φ_n для композитов ПА-6/П (1, 4), ПА-6/Д (2, 5) и ПК/Гр (3, 6)

На *рис. 2* также приведена теоретическая зависимость $E_{\kappa}/E_{\text{м}}(\varphi_{\text{н}})$, рассчитанная аналогичным способом, но при условии $d_s=1$, т. е. в случае непрерывных цепочек наполнителя. Как и следовало ожидать, в последнем случае величина $E_{\kappa}/E_{\text{м}}$ существенно выше полученной для рассматриваемых композитов в силу условия для них $d_s \leq 0,485$. Для сравнения с теорией использованы результаты работы [11] для композитов поликарбонат/графит (ПК/Гр), также полученных методом экструзии, которые хорошо согласуются с теоретической оценкой. Это соответствие показывает, что усиление композитов ПК/Гр осуществляется линейными цепочками графита с непрерывной структурой, т. е. с $d_s=1,0$.

Авторы [11] предложили характеризовать эффективность наполнителя в качестве армирующего элемента структуры полимерных композитов с помощью производной $dE_{\kappa}/d\varphi_{\text{н}}$, т. е. относительного повышения модуля упругости этих материалов. На *рис. 3* приведена зависимость производной $dE_{\kappa}/d\varphi_{\text{н}}$ от спектральной размерности d_s цепочек наполнителя для рассматриваемых композитов. Как и следовало ожидать наблюдается рост эффективности наполнителя $dE_{\kappa}/d\varphi_{\text{н}}$ по мере увеличения d_s , что аналитически описывается простым соотношением:

$$\frac{dE_{\kappa}}{d\varphi_{\text{н}}} = 16,7 d_s. \quad (10)$$

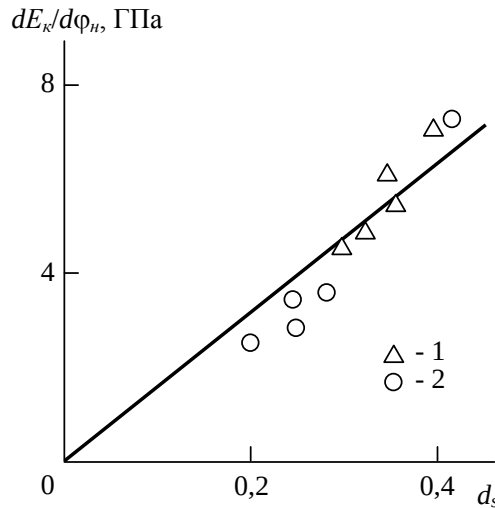


Рис. 3. Зависимость эффективности наполнителя $dE_{\kappa}/d\varphi_{\text{н}}$ от спектральной размерности d_s цепочек наполнителя для композитов ПА-6/П (1) и ПА-6/Д (2)

Из уравнения (10) следует, что при максимальной величине $d_s=1,33$ [4] $dE_{\kappa}/d\varphi_{\text{н}}$ для рассматриваемых композитов будет равна 22,2 ГПа в случае их получения методом экструзии. Эта величина $dE_{\kappa}/d\varphi_{\text{н}}$ практически совпадает со значением 22 ГПа, полученным для нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки, изготовленных таким же методом. С практической точки зрения это означает, что для реализации улучшения свойств экструдированных дисперсно-наполненных полимерных композитов необходима разработка технологических способов повышения связности цепочек наполнителя или увеличения их спектральной размерности d_s .

Рассмотрим структурную основу возможного повышения d_s . В настоящее время влияние степени дисперсности наполнителя на свойства полимерных композитов общепризнано [12]. Однако сейчас не существует количественной меры указанной степени, что позволяет предполагать только качественные соотношения «дисперсность наполнителя–свойства». Ввести такую меру степени дисперсности наполнителя η_d можно следующим образом. В работе [13] получено следующее уравнение для оценки степени усиления полимерных композитов:

$$\frac{E_{\kappa}}{E_{\text{м}}} = 1 + 11 \left(\frac{\varphi_{\text{н}}}{\chi} \right)^{1,7}, \quad (11)$$

где χ – количественная мера степени агрегации наполнителя.

Поскольку процессы агрегации и диспергирования наполнителя по своему физическому смыслу являются диаметрально противоположными, то можно записать:

$$\eta_d = \chi^{-1}. \quad (12)$$

На рис. 4 приведена зависимость $d_s(\eta_d^{1/2})$ (такая форма зависимости выбрана с целью ее линеаризации) для рассматриваемых композитов, которая демонстрирует, что единственным фактором, контролирующим размерность d_s , является степень дисперсности наполнителя η_d , что аналитически выражается так:

$$d_s = 0,2\eta_d^{1/2}. \quad (13)$$

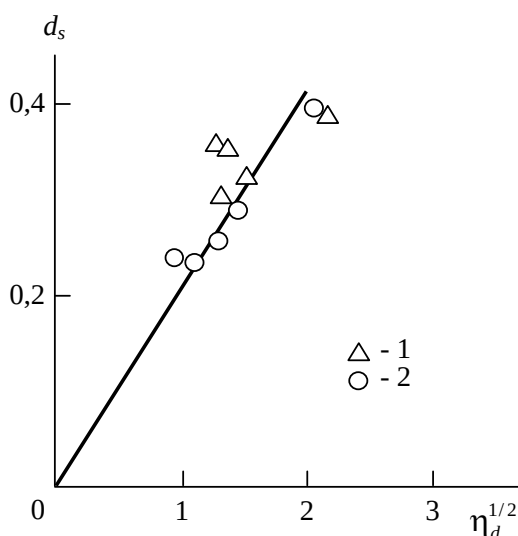


Рис. 4. Зависимость спектральной размерности d_s от степени дисперсности наполнителя η_d для композитов ПА-6/П (1) и ПА-6/Д (2)

Выводы

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты продемонстрировали определяющее влияние степени связности дискретных цепочек наполнителя, характеризуемой их спектральной размерностью, на свойства исследуемых композитов. Эффективность наполнителя в качестве армирующего элемента структуры полимерных композитов в случае получения их методом экструзии контролируется связностью его цепочек. В свою очередь, указанная связность определяется только степенью дисперсности наполнителя.

Библиография

1. Бобрышев В.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композитных материалов. Липецк: НПО ОРИУС, 1994. 153 с.
2. Козлов Г.В., Долбин И.В. Влияние пространства формирования на структуру и свойства нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2022. Т. 65, № 1. С. 38–43.
3. Tokuyama M., Kawasaki K. Fractal dimension for diffusion-limited aggregation // Phys. Lett. 1984. V. 100A, N 7. P. 337–340.
4. Alexander S., Orbach R. Density of states on fractals: «fractons» // J. Physiq. Lett. 1982. V. 43, N 17. P. L625–L631.
5. Schaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites? // Macromolecules. 2007. V. 40, N 24. P. 8501–8517.
6. Vilgis T.A. Flory theory of polymeric fractals – intersection, saturation and condensation. // Physica A. 1988. V. 153, N 2. P. 341–354.

7. Козлов Г.В., Ризванова П.Г., Долбин И.В., Магомедов Г.М. Определение модуля упругости наноуполнителя в матрице полимерных нанокомполитов. // Известия ВУЗов. Физика. 2019. Т. 62, № 1. С. 112–116.
8. Jeong W., Kessler D.R. Toughness enhancement in ROMP functionalized carbon nanotube/polydicyclopentadiene composites // Chem. Mater. 2008. V. 20, N 22. P. 7060–7068.
9. Fornes T.D., Paul D.R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories // Polymer. 2003. V. 44, N 17. P. 4993–5013.
10. Kim H., Macosko C.W. Processing – property relationships of polycarbonate/grapheme composites // Polymer. 2009. V. 50, N 13. P. 3797–3809.
11. Coleman J.N., Khan U., Blau W.J., Gun'ko Yu.K. Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites // Carbon. 2006. V. 44, N 6. P. 1624–1652.
12. Šupova M., Martynkova G.S., Barabaszova K. Effect of nanofiller dispersion in polymer matrices: a review // Sci. Advanced Mater. 2011. V. 3, N 1. P. 1–25.
13. Козлов Г.В., Долбин И.В. Особенности процесса агрегации наполнителя в нанокомполитах полимер-углеродные нанотрубки // Прикладная механика и техническая физика. 2020. Т. 61, № 2. С. 125–129.

ЭФФЕКТИВНЫЙ МОДУЛЬ УПРУГОСТИ НАПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА-6

¹Точиев Дж.С., ²Сапаев Х.Х., ³Долбин И.В.*

¹Ингушский государственный университет

²Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова

³Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*i_dolbin@mail.ru

Выполнена количественная оценка эффективного (реального) модуля упругости наполнителя для композитов на основе полиамида-6 двумя методами, результаты которых показали близкое соответствие. Указанный модуль упругости существенно ниже (примерно на порядок) своего номинального значения. Предложенный способ позволяет избежать применения многочисленных поправочных коэффициентов в случае использования правила смесей. Эффективный модуль упругости наполнителя является показателем его эффективности как армирующего элемента.

Ключевые слова: полимер, композит, эффективный модуль упругости наполнителя, правило смесей, эффективность наполнения.

THE EFFECTIVE ELASTIC MODULUS OF FILLER FOR COMPOSITES ON THE BASIS OF POLYAMIDE-6

¹Tochiev D.S., ²Sapaev Kh.Kh., ³Dolbin I.V.

¹Ingush State University

²Chechen State University

³Kabardino-Balkarian State University

The quantitative estimation of effective elastic modulus of filler for composites on the base of polyamide-6 within two method, which results shown close correspondence, was performed. The indicated elastic modulus is below essentially (about one order) its nominal value. The proposed method allows to avoid application of large number of correcting coefficients in the case of usage of the mixtures rule. The effective elastic modulus of filler is indicator of its efficiency as reinforcing element.

Keywords: polymer, composite, effective elastic modulus of filler, mixtures rule, filling efficiency.

Введение

Модуль упругости наполнителя E_n полимерных композитов является важнейшей физико-математической характеристикой и используется практически во всех микрокомпозитных моделях для расчета показателей этих материалов [1]. Однако применение в указанных расчетах номинальных величин E_n очень часто приводит к завышенным значениям модуля упругости композита E_k в силу того обстоятельства, что реальный (эффективный) модуль упругости наполнителя $E_n^{\text{эф}}$ в полимерной матрице существенно ниже своей номинальной величины, что в первую очередь обусловлено процессом агрегации исходных частиц наполнителя (нанонаполнителя). Так, авторы [2] продемонстрировали, что величина $E_n^{\text{эф}}$ углеродных нанотрубок (УНТ) в полимерной матрице составляет 71 ± 55 ГПа при номинальном значении этого параметра >600 ГПа для УНТ, полученных методом осаждения химических паров (OVD) [3]. Поэтому целью настоящей работы является оценка величины эффективного (реального) модуля упругости наполнителя двумя методами и выяснение его физического смысла на примере двух полимерных композитов на основе полиамида-6 (ПА-6), а именно, ПА-6/диатомид (ПА-6/Д) и ПА-6/перлит (ПА-6/П).

Эксперимент

В качестве матричного полимера использован ПА-6 со среднечисловой молекулярной массой 3,2 кмоль/кг, полидисперсностью $\sim 4,2$ и степенью кристалличности 0,67 промышленного производства. Наполнителями служили минеральные вещества диатомид и перлит. Эти мелко измельченные наполнители насыпали в фарфоровую чашку, помещали в муфельную печь и нагревали при температуре 1173 К в течение 3 час. Затем после охлаждения до комнатной температуры наполнители измельчали в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 100 при скорости 400 об/мин в течение 5 мин. ПА-6 предварительно сушили в вакуумном шкафу при температуре 373 К в течение суток.

Композиты получены смешиванием компонент в расплаве на двухшнековом микроэкструдере SYZS-10P (КНР) с четырьмя ступенями нагрева (температура нагрева 488, 498, 508 и 518 К, соответственно) при скорости вращения шнеков 35 об/мин. После гранулирования полученного экструдата из него получали образцы для испытаний на инъекционной литьевой машине фирмы Ray-Ran Test Equipment LTD (Великобритания) при температуре рабочего цилиндра 543 К и пресс-формы 373 К.

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки (ГОСТ 14236-81). Для этой цели использована испытательная машина A1-7000M Gotech производства фирмы Gotech Testing Machines Inc. (Тайвань). Данные получены при температуре 293 ± 3 К и скорости ползуна прибора 10 мм/мин.

Результаты и их обсуждение

Существуют два метода количественной оценки величины эффективного (реального) модуля упругости наполнителя $E_n^{\text{эф}}$ в полимерной матрице композита. Первый из них использует для этой цели следующее простое уравнение [4]:

$$E_n^{\text{эф}} = 17 D_f^2 E_m, \quad (1)$$

где D_f – фрактальная размерность структуры агрегатов наполнителя, E_m – модуль упругости матричного полимера (для используемой марки ПА-6 величина E_m составляет 1,772 ГПа).

Размерность D_f можно определить с помощью следующего уравнения [4]:

$$\frac{E_k}{E_m} = 1 + 17 D_f^2 \phi_n, \quad (2)$$

где отношение E_k/E_m принято называть степенью усиления композита, а величина ϕ_n определяется следующим образом [5]:

$$\phi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (3)$$

где W_n – массовое содержание наполнителя, ρ_n – его плотность, принятая в настоящей работе равной 2000 кг/м³.

Второй метод количественной оценки $E_n^{\text{эф}}$ заключается в применении модифицированного правила смесей [6]:

$$\frac{E_k}{E_m} = 1 + \frac{E_n^{\text{эф}}}{E_m} \phi_n. \quad (4)$$

Сравнение определенных согласно уравнениям (1) и (4) значений $E_n^{\text{эф}}$ для рассматриваемых композитов ПА-6/П и ПА-6/Д приведено в табл. 1, из которой следует хорошее соответствие полученных разными методами величин эффективного (реального) модуля упругости наполнителя.

Таблица 1

Сравнение рассчитанных согласно уравнениям (1) и (4) величин эффективного модуля упругости наполнителя $E_n^{\text{эф}}$ для композитов ПА-6/Д и ПА-6/П

Композит	φ_n	$E_n^{\text{эф}}$, ГПа	
		Уравнение (1)	Уравнение (4)
ПА-6/Д	0,005	3,34	3,40
	0,015	1,40	1,36
	0,025	1,53	1,56
	0,035	2,11	2,09
	0,050	2,27	2,21
ПА-6/П	0,005	3,34	3,40
	0,015	2,10	2,15
	0,025	4,17	4,08
	0,035	5,34	5,34
	0,050	5,85	5,78

Проверку корректности абсолютных значений $E_n^{\text{эф}}$ можно выполнить с помощью правила смесей в его наиболее простой форме [1]:

$$E_k = E_n^{\text{эф}} \varphi_n + E_m (1 - \varphi_n). \quad (5)$$

На рис. 1 приведено сравнение рассчитанных согласно уравнению (5) (где значения $E_n^{\text{эф}}$ были определены как по формуле (1), так и по формуле (4)) и полученных экспериментально зависимостей $E_k(W_n)$, из которого следует хорошее соответствие теории и эксперимента (среднее расхождение между ними составляет менее 3 %). Следует обратить внимание на тот факт, что интервал величин $E_n^{\text{эф}}$ для рассматриваемых композитов составляет ~ 1,4–6,0 ГПа, т. е. как и в работе [2], эффективный (реальный) модуль упругости наполнителя $E_n^{\text{эф}}$ на порядок и более ниже своих номинальных значений.

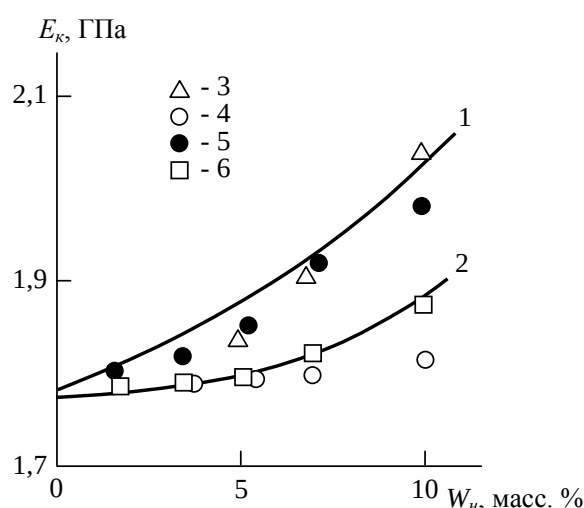


Рис. 1. Сравнение полученных экспериментально (1, 2) и рассчитанных согласно уравнению (5) (3–6) с использованием формул (1) (3, 5) и (4) (4, 6) зависимостей модуля упругости E_k от массового содержания наполнителя W_n для композитов ПА-6/П (1, 3, 4) и ПА-6/Д (2, 5, 6)

Для учета указанного выше отличия $E_n^{\text{эф}}$ от своего номинального значения в настоящее время широко используются поправочные коэффициенты, принимающие во внимание разного рода факторы. Так, авторы [7] для расчета величины E_k предложили следующий вариант правила смесей:

$$\frac{E_{\kappa}}{E_n} = \left(k_1 k_0 k_{\omega} \frac{E_n}{E_m} - 1 \right) \varphi_n e^{\alpha \varphi_n}, \quad (6)$$

где k_1 , k_0 и k_{ω} – коэффициенты, учитывающие соответственно анизотропию, ориентацию и изменение формы наполнителя, α – фактор, принимающий в расчет разные виды соотношения между E_{κ} и φ_n (линейное, нелинейное и т. п.).

Для каждого из указанных коэффициентов Омиди и др. [7] предложили отдельные уравнения для их расчета, хотя и довольно сложные, что в конечном итоге позволило им теоретическое описание зависимостей $E_{\kappa}(\varphi_n)$ для нанокompозитов эпоксиполимер/углеродные нанотрубки. В отличие от метода [7], предложенная схема проста, имеет ясный физический смысл и позволяет моделирование таких же зависимостей при минимуме необходимых параметров.

Далее рассмотрим физический смысл параметра $E_n^{\text{эф}}$. Очевидно, чем выше указанный параметр, тем больше степень усиления полимерного композита или, другими словами, тем выше его эффективность в качестве армирующего элемента структуры для этого класса полимерных материалов. Авторы [8] предложили оценивать такую эффективность с помощью отношения $dE_{\kappa}/d\varphi_n$. В свою очередь, в работе [6] было показано, что:

$$\frac{dE_{\kappa}}{d\varphi_n} \sim E_n. \quad (7)$$

Это означает, что с физической точки зрения эффективный (реальный) модуль упругости наполнителя $E_n^{\text{эф}}$ также является показателем эффективности наполнителя в качестве армирующего элемента структуры полимерного композита. Оптимальным решением этого вопроса является приближение эффективной величины $E_n^{\text{эф}}$ к номинальной E_n . Так, авторы [9] получили наполненные УНТ композиты с величиной E_{κ} , примерно равной этому показателю для стали (292 ГПа). Этот результат был достигнут благодаря подбору двух характеристик композита, а именно, специальной обработкой жгутов УНТ, вследствие которой их размерность D_f максимально приблизилась к евклидовой ($D_f \approx 3$) и выбором высокомодульного матричного полимера (бисмалеимида с $E_m = 4$ ГПа). Расчет согласно уравнению (1) демонстрирует, что в этом случае значение $E_n^{\text{эф}}$ приближается к величине ~ 600 ГПа, т. е. номинальному модулю упругости E_n для УНТ, полученных методом OVD [3]. На рис. 2 приведено сравнение параметров $dE_{\kappa}/d\varphi_n$ и $E_n^{\text{эф}}$ для исследуемых композитов, из которого следует их равенство в пределах погрешности эксперимента. Это наблюдение подтверждает, что эффективный (реальный) модуль упругости наполнителя служит мерой его эффективности в качестве армирующего элемента структуры композита. Отметим, что указанный выше интервал $dE_{\kappa}/d\varphi_n$ ($\sim 1,4-6,0$ ГПа) хорошо согласуется с аналогичными оценками для нанокompозитов полимер/УНТ, полученных методом экструзии [8].

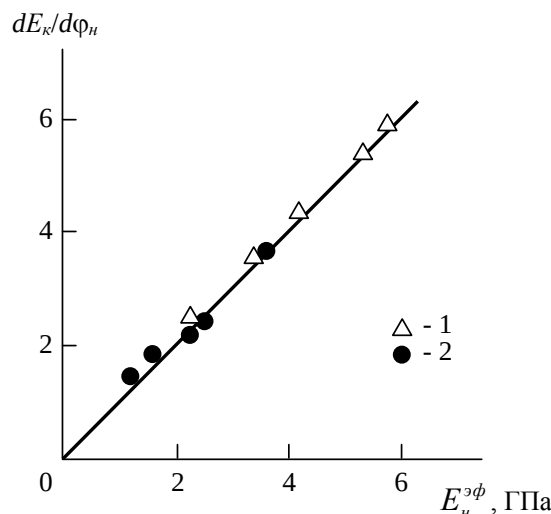


Рис. 2. Зависимость эффективности наполнителя в качестве армирующего элемента $dE_{\kappa}/d\varphi_n$ от эффективного модуля упругости наполнителя $E_n^{\text{эф}}$ для композитов ПА-6/П (1) и ПА-6/Д (2)

Выводы

Следовательно, выполненные двумя методами расчеты эффективного (реального) модуля упругости наполнителя для композитов полиамид-6/диатомид и полиамид-6/перлит показали их близкое соответствие. Также было обнаружено, что абсолютные величины этого показателя существенно ниже (примерно на порядок) своих номинальных значений. Использование эффективного модуля упругости наполнителя позволяет избежать применения многочисленных поправочных коэффициентов и применять для расчета модуля упругости композитов правило смесей в его простейшей форме. Эффективный (реальный) модуль упругости наполнителя является показателем эффективности наполнителя в качестве армирующего элемента структуры полимерного композита, а уравнение (1) определяет способы повышения этого параметра – изменение структуры агрегатов наполнителя и применение высокомодульных матричных полимеров.

Библиография

1. Ahmed S., Jones F.R. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites // J. Mater. Sci. 1990. V. 25, N 12. P. 4933–4942.
2. Coleman J.N., Cadek M., Ryan K.P., Fonseca A., Nady J.B., Blau W.J., Ferreira M.S. Reinforcement of polymers with carbon nanotubes: the role of an ordered polymer interfacial region. Experiment and modeling // Polymer. 2006. V. 47, N 23. P. 8556–8561.
3. Blond D., Barron V., Ruether M., Ryan K.P., Nicolosi V., Blau W.J., Coleman J.N. Enhancement of modulus, strength and toughness in poly(methyl methacrylate)-based composites by the incorporation of poly(methyl methacrylate)-functionalized nanotubes // Adv. Funct. Mater. 2006. V. 16, N 8. P. 1608–1614.
4. Козлов Г.В., Ризванова П.Г., Долбин И.В., Магомедов Г.М. Определение модуля упругости нанонаполнителя в матрице полимерных нанокомпозитов // Известия ВУЗов. Физика. 2019. Т. 62, № 1. С. 112–116.
5. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ. М.: Альянстрасатом, 2008. 363 с.
6. Магомедов Г.М., Козлов Г.В., Долбин И.В. Структурный вариант правила смесей для нанокомпозитов полимер/2D-нанонаполнитель // Известия ВУЗов. Физика. 2021. Т. 64, № 1. С. 61–64.
7. Omid M., Rokni H., Milani A.S., Seethaler R.J., Arasteh R. Prediction of the mechanical characteristics of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites using a new form of the rule of mixtures // Carbon. 2010. V. 48, N 11. P. 3218–3228.
8. Coleman J.N., Khan U., Blau W.J., Gun'ko Yu.K. Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites // Carbon. 2006. V. 44, N 6. P. 1624–1652.
9. Wang X., Yong Z.Z., Li Q.W., Bradford P.J., Liu W., Tucker D.S., Cai W., Wang H., Yuan F.G., Zhu Y.T. Ultrastrong, stiff and multifunctional carbon nanotube composites // Mater. Res. Lett. 2013. V. 1, N 1. P. 19–25.

**СОПОЛИЭФИРКЕТОНЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОХИНОНА
И 1,1-ДИХЛОР-2,2-ДИ(3,5-ДИБРОМ-4-ОКСИФЕНИЛ)ЭТИЛЕНА**

¹Хараев А.М., ¹Бажева Р.Ч.*, ²Парчиева М.М., ²Ялхороева М.А., ²Инаркиева З.И., ¹Бесланеева З.Л.

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

²*Ингушский государственный университет*

*r.bazheva@mail.ru

Представлены результаты исследования сополиэфиркетонов на основе гидрохинона и 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил) этилена методом высокотемпературной поликонденсации. Различными методами подтверждены состав и строение полиэфиркетонов. Показано, что введение атомов Br и дихлорэтиленовой группы в макромолекулы существенно влияет на эксплуатационные свойства полиэфиркетонов.

Ключевые слова: высокотемпературная поликонденсация, 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилен, дихлорэтиленовая группа, термостойкость, теплостойкость.

**COPOLYETHERKETONES BASED ON HYDROQUINONE
AND 1,1-DICHLORO-2,2-DI(3,5-DIBROM-4-OXYPHENYL)ETHYLENE**

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

¹*Kabardino-Balkarian State University*

²*Ingush State University*

The results of a study of copolyetherketones based on hydroquinone and 1,1-dichloro-2,2-di(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)ethylene by high-temperature polycondensation are presented. Various methods confirmed the composition and structure of polyetherketones. It has been shown that the introduction of Br atoms and a dichloroethylene group into macromolecules significantly affects the performance properties of polyetherketones.

Keywords: high-temperature polycondensation, 1,1-dichloro-2,2-di(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)ethylene, dichloroethylene group, heat resistance, heat resistance.

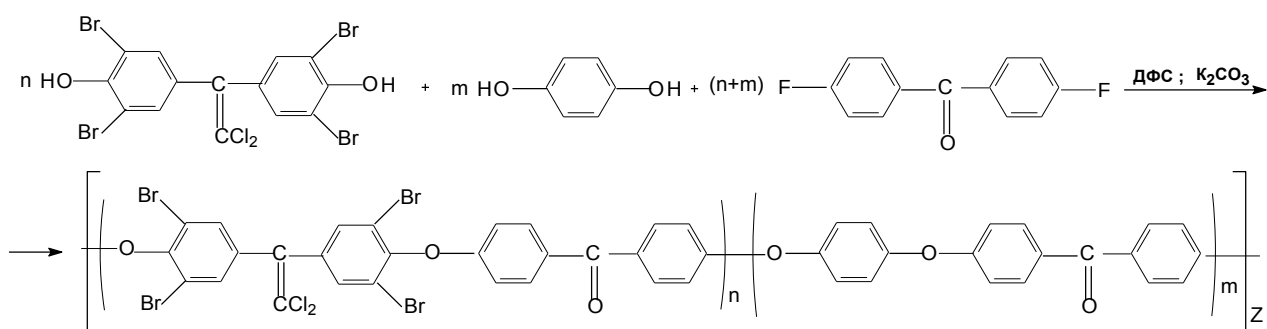
Спрос на полимерные материалы продолжает расти с каждым годом. К востребованным полимерам относятся полиариленэфиркетоны, отвечающие жестким требованиям с точки зрения теплостойкости, воспламеняемости, сгорания продуктов и химической стойкости, оптических и электрофизических характеристик [1-10]. Благодаря таким уникальным свойствам полиариленэфиркетоны занимают одно из ведущих мест по широте применения в технике [11-16].

Одним из основных препятствий для создания большого спектра полимерных материалов, сочетающих в себе комплекс эксплуатационных характеристик, является отсутствие большого выбора исходных мономеров. Как следует из литературы, в этом направлении большой интерес представляют некоторые мономеры, производные хлораля и ДДТ, как 1,1,1-трихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этан, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилен и его бромированный производный 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилен, 1,1-дихлор-2,2-ди-4[4' {1'1'-дихлор-2'-(4''-оксифенил)этиленил} феноксифенил]этилен, 1,1-дихлор-2,2-ди-4[4' {1'1'-дихлор-2'-(4''-окси-3'',5''-дибромфенил)этиленил} 2',6'-дибромфеноксифенил]этилен, а также дихлорангидрид 1,1-дихлор-2,2-ди(4-карбоксифенил)этилена, которые содержат как галоген, так и двойную связь в виде дихлорэтиленовой группы, способствующей повышению огнестойкости и термическому структурированию. Кроме этого, многие исследования направлены на усовершенствование способов получения данных соединений. Большое количество исследований подтверждает высокую активность указанных мономеров в поликонденсационных процессах [17-22], а ко-

нечные продукты обладают комплексом высоких термомеханических, теплофизических, механических и других свойств, которые можно существенно повысить за счет их термической обработки для дихлорэтиленсодержащих полимеров. Изучена кинетика термического структурирования полиэфиркетонов с дихлорэтиленовой группой, показано влияние термообработки на некоторые характеристики полиэфиров, рассчитана зависимость горючести материалов от содержания дихлорэтиленовой группы в макроцепи.

Особый интерес представляют полиэферы, совмещающие в своей структуре атомы брома в сочетании с ненасыщенной связью. Известные полиарилаты на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил) этилена проявляют разрывную прочность в пределах 140-160 МПа, а также высокую устойчивость даже в концентрированных растворах кислот и щелочей. Ненасыщенные бромсодержащие полиэферы, как правило, отличаются хорошей растворимостью как в хлорсодержащих, так и в иных органических растворителях.

Для создания растворимых, тепло – и термостойких, высокопрочных полиэфиркетонов синтезированы сополиэфиркетоны на основе 1,1-дихлор-2,2-ди (3,5-дибром-4-оксифенил) этилена (ТБ-С-2) и гидрохинона по следующей схеме:



Известно, что многие физико-химические свойства полимерных материалов можно регулировать не только за счет использования определенных мономеров, но и за счет порядка их введения в реакционную смесь. Разработан способ получения сополиэфиркетонов с высокими вязкостными показателями и количественным выходом. Соплиэфиркетоны синтезированы в атмосфере азота методом высокотемпературной поликонденсации в среде дифенилсульфона в течение 6 часов, из которых в первые 3 часа проводили реакцию между 4,4'-дифтордифенилкетон и гидрохиноном при 250–260 °С, а последующие 3 часа между образовавшимся олигокетон и 1,1-дихлор-2,2-ди (3,5-дибром-4-оксифенил) этиленом при 180-200 °С. Выбор такого температурного режима синтеза связан с возможностью образования пространственно-структурированных полиэфиров при более высоких температурах за счет раскрытия двойных связей в дихлорэтиленовых группах.

Значения n и m менялись в интервале 0–1 моль и получали сополиэфиркетоны с различным содержанием остатков диоксисоединений. Поскольку продукт поликонденсации представлял собой твердую массу, ее измельчали на шаровой мельнице до нужных размеров. Полученный порошок промывали ацетоном или изопропиловым спиртом с использованием аппарата Сокслета для очистки от растворителя – дифенилсульфона. На втором этапе очистки полимер отмывали от неорганической соли (KF) дистиллированной водой. Полимер сушился при 100 °С 24 ч. на воздухе и затем под вакуумом до постоянной массы.

Состав и строение полученных полиэфиркетонов подтверждено ИК-спектроскопией и турбидиметрическим титрованием. На спектрах имеются полосы поглощения, соответствующие группам Ar-Br (600–500 cm^{-1}), $>\text{C}=\text{CCl}_2$ (980 cm^{-1}), $>\text{C}=\text{O}$ (1705–1660 cm^{-1}) и простым эфирным связям Ar-O-Ar в области 1270–1230 cm^{-1} . В области 3600–3300 cm^{-1} не обнаружены полосы поглощения, которые соответствовали бы гидроксильной группе. Последнее говорит о высокой степени завершенности поликонденсационного процесса. Причем, в зависимости от содержания соответствующих групп интенсивность полос поглощения изменяется.

Вид кривых турбидиметрического титрования говорит о том, что образовались статистически смешанные сополимеры, а не смесь гомополимеров. Полимеры отличаются хорошей растворимостью в хлорированных органических растворителях и сохраняют растворимость до тех пор, пока доля 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена по отношению к гидрохинону не составит 50 %-мольных. Падение содержания последнего приводит к ухудшению растворимости. Соплимеры с высоким содержанием гидрохионовых остатков нерастворимы в обычных органических растворителях. Для растворимых полиэфиркетонов начало коагуляции лежит в области больших объемов осадителя, подчер-

ктивная роль атомов брома как объемных заместителей, способствующих разрыхлению, а следовательно, и к улучшению растворимости полимеров. Полученные полиэфиркетоны характеризуются низким разбросом молекулярных масс, о чем свидетельствует близкое расположение начала и завершения процесса коагуляции (рис. 1).

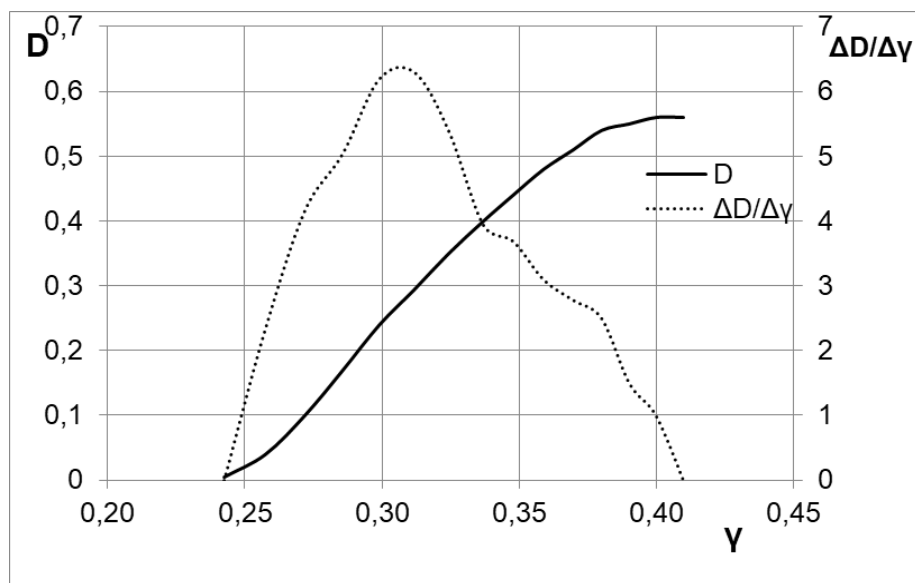


Рис. 1. Интегральная и дифференциальная кривые турбидиметрического титрования для ПЭК (ТБС-2:гидрохинон = 1:1 моль:моль)

Исследования структуры ПЭК проводились на порошковых образцах или пленках с помощью дифрактометра ДРОН-6 в режиме шагового сканирования с длиной волны $1,54051 \text{ \AA}$. Результаты рентгенофазного анализа свидетельствуют об образовании ПЭК аморфной структуры (рис. 2).

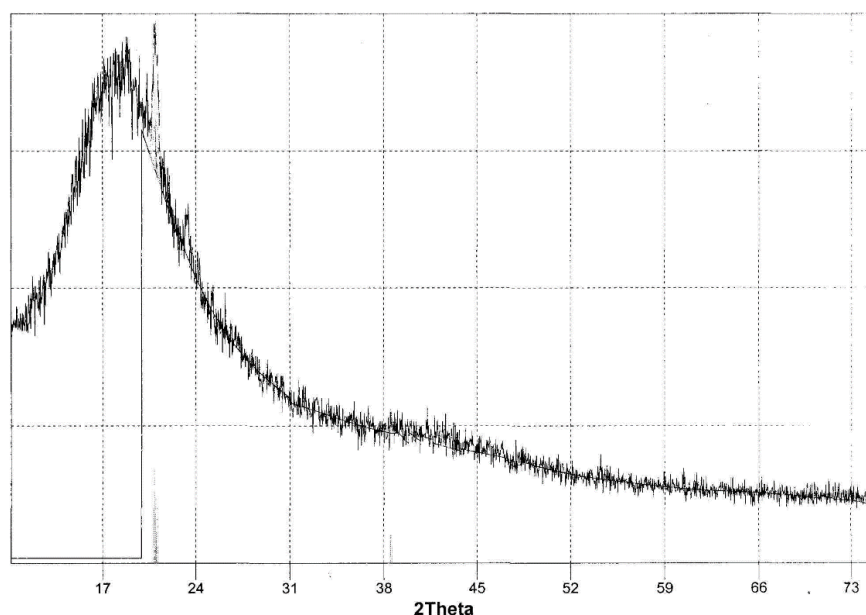


Рис. 2. Дифрактограмма ПЭК на основе ТБ-С-2 и гидрохинона в соотношении 1:1 моль:моль

Чтобы рекомендовать материалы в той или иной области техники необходимо изучить комплекс их эксплуатационных характеристик. Для конструкционных материалов особо важны высокие показатели механических характеристик. Как видно из табл. 1, полученные полиэфиркетоны проявляют пластическую деформацию при прочности разрыва 105–120 МПа.

Свойства ароматических полиэфиркетонов

ПЭК на основе, моль.		T _c , °C	σ_p , МПа	ε_p , %	E (раст.), МПа	КИ %	Температура потери массы, °C		
ТБС-2	Гидрохинон						2 %	5 %	50 %
–	1,00	142	102	78	2390	39	476	497	566
0,25	0,75	164	106	66	2480	46	465	485	553
0,50	0,50	176	110	41	2697	50	460	476	572
0,75	0,25	184	114	24	2673	54	440	485	559
1,00	–	196	120	11	2984	57	435	496	571

Из литературы следует, что полиэфиркетоны, содержащие дихлорэтиленовую группу, обладают высокой огнестойкостью [17–22]. Синтезированные полиэфиркетоны являются негорючими, самосатухающими, отсутствует тление после вынесения из пламени горелки и не дают вторичных источников воспламенения. При контакте с пламенем (или при горении) обугливаются по поверхности, образовавшийся слой препятствует доступу кислорода вглубь полимера. С повышением содержания бромсодержащего компонента соответственно повышается и огнестойкость полиэфиркетонов, достигая показателя индекса распада до 57 %.

На термостойкость данных полиэфиркетонов влияют два фактора – плотность полимерного материала и содержание двойной связи. С одной стороны, (см. табл. 1) в данном ряду происходит разрыхление, связанное с введением объемных атомов брома, что должно понижать термостойкость, с другой стороны, полимер насыщается двойными связями, способствующими образованию сшитых структур. Последнее положительно влияет на термостойкость полиэфиркетонов. При 2 %-ной потере массы преобладает вклад высокой плотности и при этом двойные связи, вероятно, еще не реализуются. Поэтому полиэфиркетон на основе гидрохинона, характеризующийся большей плотностью упаковки макроцепи, проявляет более высокую термостойкость. А при 50 %-ной потере массы, потери по причине разрыхления компенсируются интенсивным структурированием и поэтому термостойкость в ряду выравнивается.

Таким образом, в ходе работы синтезированы сополиэфиркетоны на основе гидрохинона и 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена, обладающие повышенными значениями тепло-, термо-, и огнестойкости, деформационно-прочностных характеристик и хорошо растворимые в обычных органических растворителях.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00370.

Библиография

1. Алексеев В.М., Гуреньков В.М. Особенности синтеза полиэфиркетона методом нуклеофильного замещения // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31, № 11 (192). С. 11–13.
2. Kharaev A.M., Bazheva R.Ch., Borodulin A.S., Salamov A.Kh. Synthesis and properties of soluble aromatic polyetheretherketones. Systematic // Reviews in Pharmacy. 2020. V. 11, N 6. P. 315–321.
3. Хараев А.М., Бажева Р.Ч. Полиэфиркетоны: синтез, структура, свойства, применение (обзор) // Пластические массы. 2013. № 8. С. 13–19.
4. Sultygova Z.Kh., Martazanov A.M., Inarkieva Z.I., Bazheva R.C., Kharaev A.M., Pashtova L.R. Aromatic Polyetherketones – Synthesis and Properties // Key Engineering Materials. 2019. V. 816. P. 102–107.
5. Shaposhnikova V.V., Salazkin S.N. Synthesis and properties of poly(arylene ether ketones) // Russian Chemical Bulletin, International Edition. 2014. V. 63, N 10. P. 2213–2223.
6. Mullins M.J., Woo E.P. The Synthesis and Properties of Poly(Aromatic Ketones) // J. Macromol. Sci. Part C. 1987. V. 27, N 2. P. 313–341.
7. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Хараева Р.А., Лукожев Р.В., Инаркиева З.И. Синтез и свойства ненасыщенных блок-сополиэфиркетонов // Пластические массы. 2016. № 1–2. С. 24–27.
8. Shukla D., Negi Y., Uppadhyaya J.S., Kumar V. Synthesis and Modification of Poly(etherether ketone) and their Properties: A Review // Polymer Reviews. 2012. V. 52. P. 189–228.
9. Parina P. Mechanism of Thermal Decomposition of Poly(Ether Ether Ketone) (PEEK) From a Review of Decomposition Studies // Polymer Degradation and Stability. 2010. V. 95 (5). P. 709–718.
10. Smith K.J., Towle I.D., Moloney M.G. Spherical, particulate poly(etheretherketone) by a Friedel Crafts dispersion polymerization // RSC Advances. 2016. V. 6. P. 13809–13819.

11. Кирин Б.С., Лонский С.Л., Петрова Г.Н., Сорокин А.Е. Материалы для 3D-печати на основе полиэфирэфиркетонов // Труды ВИАМ. 2019. № 4 (76). С. 21–29.
12. Гуреньков В.М., Горшков В.О., Чеботарев В.П., Прудскова Т.Н., Андреева Т.И. Сравнительный анализ свойств полиэфирэфиркетона отечественного и зарубежного производства // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 41–47.
13. Окшина О.В. Перспективы использования полиэфиркетона в качестве полиэфирной смолы для пропитки стекловолокна // Решетневские чтения. 2018. Т. 1. С. 158–159.
14. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82, № 6. С. 520–530.
15. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 7–17.
16. Горошков М.В., Краснов А.П., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Любимова А.С., Наумкин А.В., Полунин С.В., Быков А.В. Антифрикционные свойства аморфных сополиариленэфиркетонов с низким содержанием карбовых групп // Трение и износ. 2019. Т. 40, № 6. С. 678–686.
17. Патент РФ № 2787165. Галогенсодержащие ароматические сополиэфиркетоны / Р.Ч. Бажева, А.М. Хараев, А.З. Бажев, А.А. Конгапшев. Заявка № 2021136730 от 13.12.2021. Оpubл. 29.12.2022.
18. Хараев А.М., Шаов А.Х., Бажева Р.Ч. Свойства полиэфирэфиркетонов блочного строения // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2021. № 9. С. 36–41.
19. Патент РФ № 2382054. Ненасыщенные ароматические олигоэфирсы / А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, Р.А. Хараева, М.Б. Бегиева, З.С. Хасбулатова. Заявка № 2008107023/04 от 22.22.2008. Оpubл. 20.02.2010.
20. Патент РФ № 2373180. Ароматические олигоэфирсы / Р.Ч. Бажева, А.М. Хараев, М.И. Истепанов. Заявка № 2008113500/04 от 07.04.2008. Оpubл. 20.11.2009.
21. Kalinnikov A.N., Borodulin A.S., Kharaev A.M., Bazheva R.Ch., Balkarova S.B., Kharaeva R.A. Polyether-Ketones Based on 1,1-Dichloro-2,2-Di(3-5-Dibromo-4-Hydroxyphenyl)Ethylene // Key Engineering Materials. 2019. V. 816. P. 302–306.
22. Бородулин А.С., Бештоев Б.З., Калинин А.Н., Хараев А.М., Шаов А.Х., Бажева Р.Ч. Синтез полиэфирэфиркетонов и исследование их свойств // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2018. Т. 8, № 1. С. 43–46.

ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СОПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНЫ

¹Хараев А.М., ¹Бажева Р.Ч.*, ²Парчиева М.М., ²Ялхороева М.А.,
²Инаркиева З.И., ¹Бесланеева З.Л., ¹Хараева Р.А.

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

*r.bazheva@mail.ru

Реакцией нуклеофильного замещения в высококипящем растворителе получены сополиариленэфиркетоны, содержащие простые эфирные, кет- и сложноэфирные связи. Изучены строение, структура и основные свойства синтезированных полиариленэфиркетонов. Строение полимерных материалов подтверждены ИК-спектроскопией и турбидиметрическим титрованием. Показано, что сополиэфиркетоны могут найти широкое применение в качестве высоко термостойких конструкционных и пленочных полимерных материалов.

Ключевые слова: Полиариленэфиркетон, сополиэфиркетоны, поликонденсация, гидрохинон, 4,4'-дифтордифенилкетон, сополиконденсация.

HALOGENATED AROMATIC COPOLYARYLENEFIRKETONES

¹Kharaev A.M., ¹Bazheva R.Ch., ²Parchieva M.M., ²Yalkhoroeva M.A.,
²Inarkieva Z.I., ¹Beslaneeva Z.L., ¹Kharaeva R.A.

¹Kabardino-Balkar State University
²Ingush State University

The reaction of nucleophilic substitution in a high-boiling solvent produced copolyarylene ether ketones containing ether, keto, and ester bonds. The structure, structure and main properties of the synthesized polyarylene ether ketones have been studied. The structure of polymeric materials was confirmed by IR spectroscopy and turbidimetric titration. It has been shown that copolyetherketones can be widely used as highly heat-resistant structural and film polymeric materials.

Keywords: Polyaryleneetherketone, copolyetherketones, polycondensation, hydroquinone, 4,4'-difluorodiphenylketone, copolycondensation.

Благодаря интенсивному развитию высокотехнологичных отраслей промышленности сохраняется большой интерес к суперконструкционным полимерным материалам с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Среди многообразия полигетероариленов полиариленэфиркетоны (ПАЭК) занимают особое место благодаря уникальному комплексу эксплуатационных характеристик: прочность, термо- и теплостойкость, химическая, гидролитическая и радиационная стойкость, стойкость к пиролизу, низкая горючесть и низкий уровень выделения дыма при сжигании [1–10]. Основные свойства данного класса полимеров определяются соотношением простых эфирных и кето-групп в основной цепи. Варьирование эксплуатационных характеристик в широком диапазоне возможно при использовании в синтезе данных полимеров диокси- и дигалогенароматических соединений различной структуры и в различных соотношениях. При этом удобным методом синтеза является метод нуклеофильного замещения [11–20].

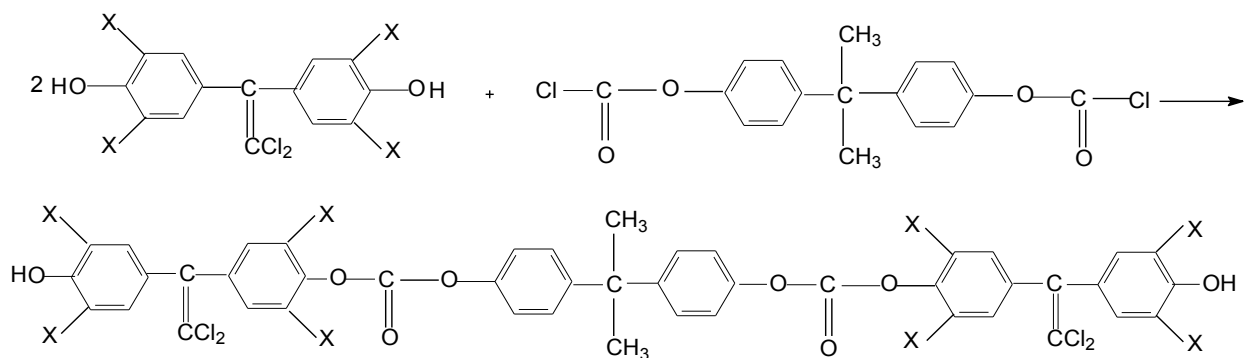
В настоящее время основными производителями полиэфиркетонов являются Victrex Europe GmbH (Германия), Dequssa AG (Германия), Victrex USA Inc(США), Victrex plc (Великобритания), Victrex РЕЕК(Япония) и Julin Univrsitat (Китай). Прогресс современной техники базируется на широком применении разнообразных полимерных материалов, способных работать под воздействием раз-

личных внешних факторов. В связи с этим расширение ассортимента полимеров остается актуальной задачей. Также актуальна оптимизация методов получения таких материалов.

В силу своей химической структуры и высокой степени кристалличности ПЭЭК на основе гидрохинона не растворяется в обычных органических растворителях, что ограничивает возможность использования его в качестве пленочного материала и переработку из раствора. Проблема решается частичной заменой исходного гидрохинона на другие мономеры при «химическом смешивании», т. е. получении сополимеров или блок-сополимеров.

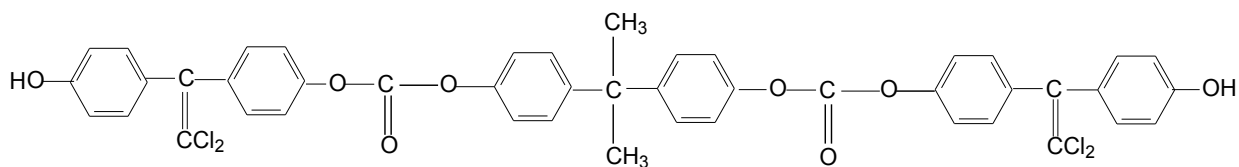
Известно, что добиться улучшения растворимости и технологичности переработки полимера возможно введением ароматических или же алифатических боковых групп в макромолекулу ПАЭК без дальнейшего их химического превращения [21-24]. Кроме этого, введение в полимерную макромолекулу кардовых фрагментов приводит к асимметрии и пространственному затруднению, уменьшению плотности упаковки цепи полимера, что способствует улучшению растворимости и увеличению температуры стеклования.

С целью получения новых полиарилэнэфиркетонов с хорошей растворимостью в доступных органических растворителях синтезированы новые диоксисоединения, содержащие карбонатные группы в основной цепи, для дальнейшего синтеза полиарилэнэфиркетонов на их основе по следующей общей схеме:

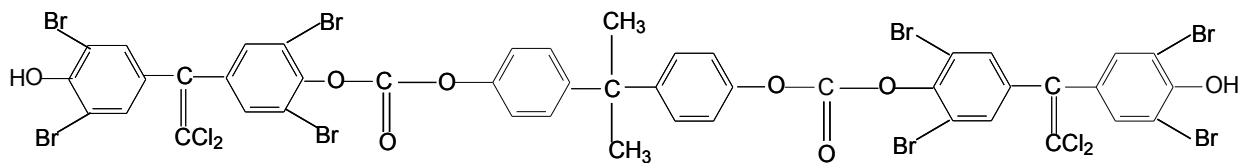


где $x=H$ в случае использования 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)-этилена (**мономер I**);

$x = Br$ в случае использования 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена (**мономер II**);



мономер I



мономер II

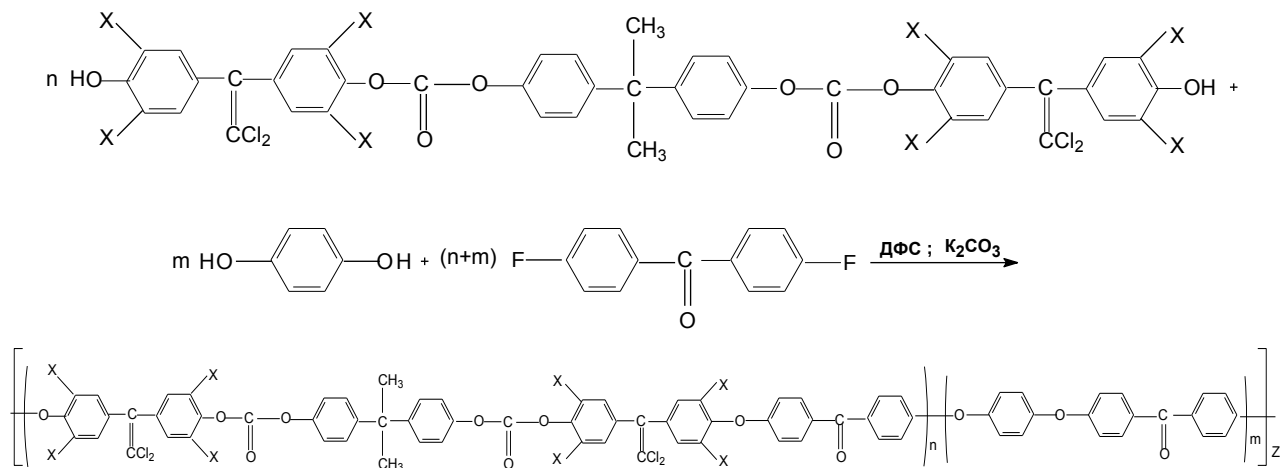
Мономеры получены методом акцепторно-каталитической поликонденсации в среде 1,2-дихлорэтана с использованием триэтиламина в качестве катализатора и акцептора хлористого водорода.

Для мономера I найдены следующие параметры: выход целевого продукта светло-коричневого цвета составляет 95–97 %; температура размягчения 83–85 °C; содержание основного вещества не менее 99,9 %; допускается в качестве примеси хлорид натрия в количестве не более 0,05–0,1 %; молекулярная масса = 842,5428; элементный состав, %: C=64,15/65,00; H=3,83/3,79; Cl=8,42/8,4 (в числителе вычислено, в знаменателе-найденно). Содержание гидроксильных групп – 4,04/4,08 (в числителе-вычислено, в знаменателе-найденно).

Для мономера II: температура размягчения 78–79 °С; содержание основного вещества не менее 99,9 %; расчетная молекулярная масса=1467,675; элементный состав, %: С=64,15/65,00; Н=3,83/3,79, С1=8,42/8,4 (в числителе вычислено, в знаменателе-найдено). Содержание гидроксильных групп-2,32/2,28 (в числителе вычислено, в знаменателе-найдено).

Для мономеров на ИК-спектрах обнаружены полосы соответствующих изопропилиденовой группе в остатке бисхлорформата бисфенола А 2960–2980 см⁻¹; гидроксильным группам 3300–3600 см⁻¹; группе Ar₂ – C = CCl₂ в области 980 см⁻¹, группе C – Br в области 600–500 см⁻¹.

Подтвердив строение и высокую реакционную способность новых дихлорэтиленсодержащих мономеров, в дальнейшем на их основе получены сополиэфиркетоны по следующей схеме:



Сополиэфиркетоны получены в среде дифенилсульфона при различных соотношениях мономера I или II и гидрохинона от 0 до 100 моль.%. При использовании одного только гидрохинона синтез проводился при 300–320 °С. Сополиэфиры, содержащие остатки новых мономеров, во избежание процесса структурирования и деструкции полученного полимера, синтез проводили при температуре 170–180 °С. Сополиэфиркетоны получали в два этапа: сначала проводили поликонденсацию 4,4'-дифтордифенилкетона с гидрохиноном при 300–320 °С в течение 3–4 часов, затем с мономером I (или II) при 170–180 °С в течение 2–3 часов в зависимости от соотношения гидроксисоединений. Общая продолжительность синтеза во всех случаях составляла 6 часов.

Полимеры получены с относительно высокими показателями приведенной вязкости (0,45–0,77 дл/г). Полимеры с большей молекулярной массы получены при использовании мономера I.

Данные турбидиметрического титрования подтвердили образование сополимера, а не смеси гомополимеров (рис. 1).

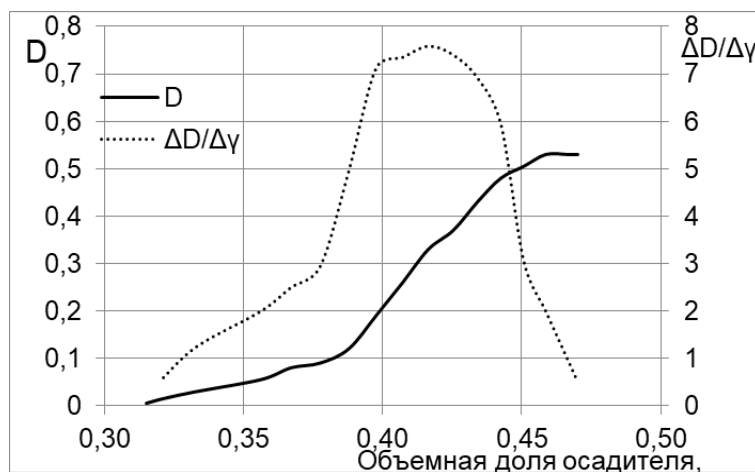


Рис. 1. Интегральная и дифференциальная кривые турбидиметрического титрования сополимера гидрохинон:мономер I при эквимольном соотношении.

Растворимость сополиэфиркетонов зависит от мольного соотношения гидроксисоединений. Сополиэфиркетоны на основе мономеров I и II состава 50:50 % моль (эквимольное соотношение исходных диоксисоединений) хорошо растворимы в хлорированных органических растворителях и дают прозрачные и прочные пленки (табл. 1).

Таблица 1

Растворимость сополиарилэфиркетонов в некоторых органических растворителях

Растворимость при 20 °С	Сополимер на основе гидрохинона и мономера I	Сополимер на основе гидрохинона и мономера II
N,N-Диметилформамид	Р	Р
N,N-Диметилацетамид	Р	Р
1,1,2,2-тетрахлорэтан	Р	Р
1-оксациклопентан	Р	Р
Диметилкетон	Н	Н
Дихлорметан	Р	Р
Диметилсульфоксид	Р*	Р
Диоксан	НБ	НБ
Пропанол-2	Н	Н
Трихлорметан	Р	Р
ТХЭ:фенол (3:1)	Р	Р
Тетрахлорметан	НБ	НБ
Этанол	Н	Н

где Р – растворяется, Н – не растворяется, НБ – набухает, Р* – растворяется при нагревании.

Некоторые свойства синтезированных сополиэфиркетонов даны в табл. 2.

Таблица 2

Свойства сополиарилэфиркетонов

Соотношение диоксисоединений		Выход, %	Т _с , °С	Т _{разл} , 2 %, °С	δ _{разр.} , МПа	КИ, %
мономер I	гидрохинон					
–	100	95	150	465	103	35
50	50	97	166	430	80	40
100	–	97	172	410	77	45
мономер II	гидрохинон					
50	50	95	187	400	124	48
100	–	97	196	390	136	52

Из таблицы видно, что сополиэфиркетоны на основе новых мономеров по температуре стеклования существенно отличаются от широко известного полиэфиркетона на основе гидрохинона. Вероятно, это связано с наличием в структурах ненасыщенных сополиэфиркетонов большого количества полярных дихлорэтиленовых групп и особенно объемных атомов брома.

Как и следовало ожидать, сополиэфиркетоны на основе мономеров I и II значительно уступают полиэфиркетону на основе гидрохинона по термоокислительной стойкости. Введение термически неустойчивых сложноэфирных связей в структуру полиэфиркетона снижает термостойкость последних.

Следует обратить внимание на высокие прочностные свойства сополиэфиркетонов, содержащих остатки мономера II. Ранее в ряде работ было показано, что полиэфиркетоны подобной структуры с дихлорэтиленовой группой и атомами брома характеризуются высокими показателями разрывной прочности (до 160 МПа) и это объяснялось затруднением движения макромолекул относительно друг друга за счет зацепления полярными объемными боковыми атомами брома [25].

Сравнение сополиэфиркетонов, приведенных в таблице, показывает, что предлагаемые сополиэфиркетоны проявляют высокую огнестойкость, оцененную через кислородный индекс (КИ). Как и сле-

довало ожидать, сополиэфиркетоны, содержащие атомы галогенов, особенно при одновременном содержании атомов хлора и брома, показывают высокие показатели КИ. Данные полиэфиркетоны являются негорючими, сами не горят и не являются вторичными источниками воспламенения.

Таким образом, в ходе работы синтезированы сополиэфиркетоны на основе гидрохинона и различных диоксисоединений. Исследованы состав и свойства сополимеров, изучены термические, механические, деформационно-прочностные характеристики последних. Синтезированные сополимеры хорошо растворимы в обычных органических растворителях.

Результаты наших исследований в основном подтвердили общие закономерности протекания процессов, приведенных в литературных источниках. Однако следует отметить, что в случае сополиариленаэфиркетонов на основе гидрохинона и новых галогенсодержащих ненасыщенных диоксисоединений наибольшее значение приведенной вязкости получались при использовании эквимольного соотношения диоксисоединения и дигалогенпроизводного (по литературным данным необходим некоторый избыток последнего).

Результаты исследований позволяют заключить, что включение в структуру полиэфирэфиркетона звеньев, содержащих карбонатные и дихлорэтиленовые группы позволяет изменить комплекс свойства последнего, что позволит расширить области применения и способы переработки полиэфирэфиркетона.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00370.

Библиография

1. Михайлин А.А. Термостойкие полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 623 с.
2. Хараев А.М., Бажева Р.Ч. Полиэфиркетоны: синтез, структура, свойства, применение (обзор) // Пластические массы. 2013. № 8. С. 13–19.
3. Гуреньков В.М., Горшков В.О., Чеботарев В.П., Прудскова Т.Н., Андреева Т.И. Сравнительный анализ свойств полиэфирэфиркетона отечественного и зарубежного производства // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 41–47.
4. Окшина О.В. Перспективы использования полиэфиркетона в качестве полиэфирной смолы для пропитки стекловолокна // Решетневские чтения. 2018. Т. 1. С. 158–159.
5. Саламов А.Х., Микитаев А.К., Беев А.А., Беева Д.А., Кумышева Ю.А. Полиэфирэфиркетоны (ПЭЭК) как представители ароматических полиариленаэфиркетонов // Фундаментальные исследования. 2016. № 1–1. С. 63–66.
6. Милицкова Е.А., Артемов С.Б. Ароматические полисульфоны, полиэфир(эфир)кетоны, полифениленоксиды и полисульфиды. М.: НИИТЭХИМ, 1990. 105 с.
7. Шаов А.Х., Хараев А.М., Микитаев А.К., Карданов А.З., Хасбулатова З.С. Ароматические полиэфиркетоны и полиэфирэфиркетоны (обзор) // Пласт. массы. 1990. № 11. С. 14–17.
8. Инновации в полимерном материаловедении: новый материал покрытия дисков PEEK™ для поворотных дисковых затворов // ТПА: Трубопровод. арматура и оборуд. 2015. № 2. С. 26.
9. Lakshman R.V. Polyetherketones // Journal of Macromol. Sci. 1995. V. 35, N 4. P. 661–712.
10. Shaposhnikova V.V., Salazkin S.N. Synthesis and properties of poly(arylene ether ketones) // Russian Chemical Bulletin, International Edition. 2014. V. 63, N 10. P. 2213–2223.
11. Алексеев В.М., Гуреньков В.М. Особенности синтеза полиэфирэфиркетона методом нуклеофильного замещения // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31, № 11 (192). С. 11–13.
12. Shukla D. Negi Y., Uppadhyaya J.S., Kumar V. Synthesis and Modification of Poly(etherether ketone) and their Properties: A Review // Polymer Reviews. 2012. V. 52. P. 189–228.
13. Kharaev A.M., Bazheva R.Ch., Borodulin A.S., Salamov A.Kh. Synthesis and properties of soluble aromatic polyetheretherketones // Systematic Reviews in Pharmacy. 2020. V. 11, N 6. P. 315–321.
14. Borodulin A.S., Kharaev A.M., Kalinnikov A.N., Bazheva R.Ch. Synthesis and Performance Characteristics of Superstructure Polyethers // Key Engineering Materials. 2019. V. 816. P. 307–311.
15. Sultygova Z.Kh., Martazanov A.M., Inarkieva Z.I., Bazheva R.C., Kharaev A.M., Pashtova L.R. Aromatic Polyetherketones – Synthesis and Properties // Key Engineering Materials. 2019. V. 816. P. 102–107.
16. Li X., Jiang J., Yu L. and etc. Synthesis and characterization of new poly(aryl ether ketone)s bearing (4-phenoxyphenyl)triphenylmethane moieties // High Performance Polymers. 2015. V. 27, N 2. P. 200–206.
17. Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Шокумова М.У., Жанситов А.А., Цурова А.Т., Хотов А.А. Порошкообразные ароматические полиэфирэфиркетоны и сополиэфирэфиркетоны // Пластические массы. 2022. № 7–8. С. 6–9.

18. Berretta S., Evans K.E., Ghita O. Process ability of PEEK, a new polymer for High Temperature Laser Sintering (HT-LS) // *Virtual Phys. Prototyp.* 2015. V. 10. P. 1–13.
19. Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Шокумова М.У., Гучинов В.А., Балаева С.М., Мукожева Р.А., Кумышева Ю.А. Влияние условий сополиконденсации на синтез и свойства ароматических сополиэфирсульфонкетонов // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета.* 2020. Т. 10, № 2. С. 17–24.
20. Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Жанситов А.А., Байказиев А.Э., Хаширова С.Ю., Пахомов С.И., Лигидов М.Х. Синтез и свойства ароматических полиэфиров с кардовыми фрагментами // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология.* 2017. Т. 60, № 6. С. 28–39.
21. Cai M., M. Chen, Yu Y., Song C. Synthesis and properties of novel poly(arylether ketone)s containing both 2,6-naphthylene moieties and amide linkages in the main chains // *Polymer Advanced Technology.* 2013. V. 24. P. 466–472.
22. Шапошникова В.В., Шарапов Д.С., Каибова И.А. Синтез аморфных блоксополиариленэфиркетонов и их свойства // *Высокомолекул. соед.* 2007. Т. 49, № 10. С. 1757–1765.
23. Jing L.-W., Guan Sh.-W., Liu B.-J., Li K.-Ch., Zeng Z., Chen W.-H., Jiang Zh.-H. Gaodeng xue xiao huaxun xuebao // *Chem. J. Chin. Univ.* 2009. V. 30, N 1. P. 224–226.
24. Шарапов Д.С. Синтез и свойства гомо- и сополиариленэфиркетонов на основе бисфенола А и ряда кардовых бисфенолов: автореф. дис. канд. хим. наук. Институт элементоорганических соединений РАН. М., 2006. 25 с.
25. Бажева Р.Ч. Ароматические олигоэфиры и сополиэфиры, содержащие дихлорэтиленовые, кетонные и другие группы в основной цепи: дисс. д-ра хим. наук. Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова. Нальчик, 2010. 317 с.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ПОЛИЭФИРОВ

^{1,2}Хасбулатова З.С*, ^{2,3}Джамбулатов Р.С.

¹Чеченский государственный педагогический университет

²Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН

³Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова

*hasbulatova@list.ru

В статье даются сведения об полиариленовых эфирах – полисульфонах и полиэфирсульфонах, представлены также результаты исследований процессов термической деструкции, кинетика деструкции, влияния облучения электронами, протонами, ионами на их механические свойства и др.

Ключевые слова: полисульфон, полиэфирсульфон, эфирные, и сульфоновые группы, простые и сложные эфирные связи, термодеструкция, кинетика, пиролиз, синтез, свойства, полимеры.

METHODS OF INVESTIGATIONS OF POLYETHERS PROPERTIES

^{1,2}Khasbulatova Z.S., ^{2,3}Dzhambulatov R.S.

¹Chechen State Pedagogical University

²Kh. Ibragimov Complex Institute RAS

³Chechen State University

The article provides information on polyarylene ethers – polysulfones and polyethersulfones, also presents the results of studies of thermal destruction processes, the kinetics of destruction, the effect of irradiation with electrons, protons, ions on their mechanical properties, etc.

Keywords: polysulfone, polyethersulfone, ether and sulfone groups, ether and complex ether bonds, thermal destruction, kinetics, pyrolysis, synthesis, properties, polymers.

Полиэфиры с ароматическими звеньями в основной макромолекулярной цепи (полиариленовые эфиры) обладают комплексом ценных свойств, таких как термическая, окислительная, радиационная и химическая устойчивость, негорючесть, благодаря которым они нашли применение во многих областях промышленности.

Полиэфирные смолы (ароматические полиэфиры) содержат как простую -С-О-О – так и сложную -СО-О – эфирные связи. Полиэфиры могут быть карбоцепными и гетероцепными. Карбоцепные полиэфиры содержат эфирные группировки в боковой цепи, а гетероцепные в основной макромолекулярной цепи. Гетероцепные полиэфиры делятся на полиэфиры с алифатическими, гетероциклическими и ароматическими звеньями.

В настоящее время один из классов ароматических полиэфиров получил широкое распространение, это ароматические полисульфоны общей формулы $[-O-Ar-SO_2-]_n$, где R – ароматический радикал в качестве конструкционного и электроизоляционного материала.

Ароматические полисульфоны являются инженерными (конструкционными) термопластами, имеющими в основной цепи сульфоновые группы – SO₂. Введение эфирной группы в цепь сообщает молекуле гибкость, текучесть, эластичность, перерабатываемость, а введение дифенилсульфоновой группы – термостойкость и формоустойчивость.

Области применения полисульфонов разнообразны и включают электротехнику, автомобиле- и самолетостроение, производство промышленного, медицинского и конторского оборудования, товаров бытового назначения и упаковки [1].

В последние годы отечественными и зарубежными исследователями разработаны различные способы получения полиэфирсульфонов и исследован комплекс их свойств [2–6].

В качестве исходных мономеров для синтеза ароматических полисульфонов используют дефинилпропан (диан), 4,4-диоксидифенилсульфон, 4,4'-диоксидифенил, фенолфталеин, гидрохинон, 4,4'-диоксифенилсульфонил – бифенил. Поликонденсацию проводят при температуре 160–320 °С, в качестве растворителей используют диметилсульфоксид, диметилацетамид, N-метилпирролидон, диметилсульфон, дифенилсульфон [7, 8].

Отличительной особенностью всего ряда ароматических полисульфонов является их высокая огнестойкость и химическая стойкость во многих агрессивных средах и растворителях.

Исследованию свойств полиэфирсульфонов посвящено много работ зарубежных и отечественных ученых.

Так, ученые Тайваня [9] исследовали термодеструкцию полиэфирсульфона (ПЭС) и полисульфона (ПСФ) комбинацией термогравиметрического анализа (ТГА) и ступенчатой (пиролитической газовой хромато-масс-спектрометрией) (ПИ-ГХ-МС) -методики с последовательным нагреванием образцов в определенном температурном интервале (100°), чтобы достигнуть узкотемпературных условий пиролиза. Отдельные масс-хроматограммы различных пиролизатов коррелировали с температурами пиролиза, чтобы выявить механизм пиролиза. Основным механизмом, как для ПЭС, так и для ПСФ, был одностадийный пиролиз, включающий неупорядоченный разрыв и карбонизацию главных цепей. Основные продукты SO₂ и фенол высвобождались из сульфона и групп простых эфиров в ПЭС. Основные продукты SO₂, фенол и 1-метил-4-феноксibenзол высвобождались из сульфона, простого эфира и изопропиленовых групп в ПСФ. В случае ПЭС термостабильность сульфона и групп простого эфира была идентична максимальной степени ТГА – потеря. В ПСФ термостабильность находилась в следующей последовательности: сульфон < простой эфир < изопропилен. Температура максимальной степени ТГА-потери была аналогична температуре максимального выделения фенола. Однако имели место и значительные различия в термоповедении обоих полимеров; обсуждается корреляция структуры полимера и механизма распада.

В работе [10] приведены результаты сравнительных исследований процессов термической деструкции полиэфирсульфона (ПЭС) и полисульфона (ПСФ), проведенных с использованием комбинированных методов ТГА-масс-спектрометрия и пиролитическая ГХ-масс-спектрометрия (МС). Установлено, что основными продуктами одностадийного пиролиза исследуемых полимеров является фенол и SO₂. Рассмотрены возможные причины выявленных различий (качественных и количественных) протекания процессов термодеструкции полисульфона и полиэфирсульфона.

Учеными из Шанхая (Китай) [11] исследованы термодеструкция и кинетика деструкции полисульфона бисфенола А (ПСФ) методом ТГА высокого разрешения. Обсуждено влияние атмосферы испытания и скорости нагревания на характеристики деструкции ПСФ. Температура деструкции ПСФ возрастает медленно с увеличением скорости нагревания или при варьировании атмосферы испытания в порядке: на воздухе < в азоте (N₂) < в вакууме < в аргоне. Энергия активации деструкции ПСФ также увеличивается от 140, 258 до 293 кДж/моль с изменением атмосферы испытания от воздуха, азота до аргона. Энергия активации деструкции, вычисленная методом ТГА высокого разрешения в азоте и на воздухе, почти та же самая, что и традиционный изотермический ТГА или ТГА при постоянной скорости нагревания. Изотермические потери массы в определенном температурном интервале могут быть правильно спрогнозированы на основе кинетических параметров, определенных неизотермических ТГА высокого разрешения.

Авторами [12] изучена кинетика деструкции полиэфирсульфона на основе дигалоиддифенилсульфона и дифенилпропана под действием фенолятов щелочных металлов в ДМАА при 200 °С в инертной атмосфере. Природа щелочного металла практически не влияет на скорость деструкции. Обнаружено явление двойственной реакционной способности активных центров деструкции – сульфофеноксианионов, способных в полярных средах превращаться в неактивную форму хиноидной структуры. Наличие указанной побочной реакции приводит к ограничению выхода циклических олигомеров – целевых продуктов реакции.

В работе [13] кристаллические и молекулярные структуры поли-1,4-фениленсульфона исследованы с использованием известных методов молекулярного моделирования, расчета кристаллической упаковки и моделирования процессов дифракции и комбинации с методами рентгеновского анализа порошков и определения величин дифракции волокон. Полученные ячейки имеют С-центрированную орторомбическую симметрию (две цепочки на ячейку), расположение групп Смет, размеры кристаллической ячейки a=10,79, b=5,05, c=9,97 Å и плотность 1,71 г/см³. Полученные при моделировании данные совпадают с данными рентгеноструктурных исследований поли-1,4-фениленсульфона, получаемого не только поликонденсацией с образованием групп 1,4-C₆H₄SO₂, но и окислением поли-1,4-фениленсульфида под действием пероксидов.

Зарубежными учеными [14] исследовано влияние облучения электронами с энергией 2 МэВ, протонами с энергией 10 и 20 МэВ, ионами He^{2+} с энергией 20 и 50 МэВ и ионами C^{5+} с энергией 220 МэВ на механические свойства полиэтилена (ПЭ), полисульфона (ПСФ) и полиэфирсульфона (ПЭС). Рассмотрена зависимость прочности на разрыв, удлинения, температуры стеклования и объемные доли геля от дозы облучения (1-5 МГр). Показано, что степень сшивки полимеров, определяющая их механические свойства, зависит от энергии, поглощенной полимером.

Исследователями в работе [15] перечислены причины, по которым ограничено применение клеев на основе полиариленовых эфиров (полисульфон, полиэфирсульфон, полифенилсульфон, поликетон, полиэфирэфиркетон и др.), бензимидазонов, полихиноксалинов, полифенилхиноксалинов и полиимидов (LARS-TPI, Thermid 600). Для применения в конструкции двигателей, гражданских и военных самолетов, в том числе самолетов-невидимок, необходимо разрабатывать высокотемпературные клеи на основе полимеров с температурой стеклования $> 260^\circ\text{C}$. Рассмотрены синтез и свойства полиэфиров (ПЭФ) на основе дифенол-флуоренона и дифенилолпропана, дифенол-флуоренона, фенолфталеина, дифенилолпропана, простых полиариленовых эфиров и применяемых в качестве модификаторов флуоренона и фенолфталеина с концевыми ацетиленовыми группами, карбоксилированных и гидроксильных сополимеров (СПЛ) полипропилена.

Библиография

1. Болотина М.И., Чеботарев В.П. Развитие исследований в области химии и технологии ароматических полисульфонов // Пластические массы. 2003. № 11. С. 3–7.
2. Хасбулатова З.С., Шустов Г.Б. Полисульфонтерeftалоил-ди(п-оксибензоаты) // Пластические массы. 2010. № 6. С. 24–26.
3. Хасбулатова З.С. Сополиэфиры и блок-сополиэфиры п-оксибензойной и фталевых кислот (обзор) // Пластические массы. 2012. № 5. С. 27–33.
4. Асуева Л.А., Насурова М.А., Хасбулатова З.С., Шустов Г.Б. Деформационно-прочностные свойства полиэфирсульфонов // Пластические массы. 2012. № 4. С. 18–20.
5. Асуева Л.А., Насурова М.А., Хасбулатова З.С., Шустов Г.Б., Микитаев А.К. Термические свойства полиэфирсульфонов // Пластические массы. 2013. № 1. С. 23–24.
6. Хасбулатова З.С., Асуева Л.А. Значимые свойства ароматических полиэфиров // Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Серия: Естественные и точные науки. 2019. Т. 13, № 3. С. 131–136.
7. Милицкова Б.А., Артемов С.В. Ароматические полисульфоны, полиэфир-(эфир)кетоны, полифениленоксиды и полисульфиды // НИИТЭХИМ, обзорная информация. М., 1990. С. 1–43.
8. Высокопрочные пластмассы // Kunststoffe, die «hart im Nehmen» sind Technica (Suisse) 1999. N 25*26. P. 16–22.
9. Chung L. Thermal degradation mechanism of poly(arylene sulfone)s by stepwise Py-GC/MS // J. Polym. Sci. A. 2000. V. 38, N 3. P. 583–593.
10. Perng L.-H. Comparison of thermal degradation characteristics of poly(arylene sulfone)s using thermogravimetric analysis/mass spectrometry // J. Appl. Sci. 2001. N 81. P. 2387–2398.
11. Li X.-G., Huang M.-R. Thermal degradation of bisphenol A polysulfone by high-resolution thermogravimetry // React. and Funct. Polymer. 1999. N 1. P. 59–64.
12. Комаров Б.А., Горшков А.В., Филатова Н.Н., Анискина Т.А., Евреинов В.В., Розенберг Б.А. Кинетика и механизм деструкции полиэфирсульфона под действием фенолятов щелочных металлов // Высокомолекулярные соединения А. 1998. Т. 40, № 6. С. 1001–1008.
13. Colguhoun H.M. Crystal and molecular imulation of poly(1,4-phenylenesulfone) // Polymer. 1997. N 4. P. 991–994.
14. Sasuga T., Kudoh H., Seguchi T. High energy ion irradiation effects on polymer materials – Changes in mechanical properties of PE, PSF and PES // Polymer. 1999. N 18. P. 5095–5102.
15. Usmani A.M. High temperature structural adhesive polymers // Polym. News. 1999. N 5. P. 173–176.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ АГРЕССИВНЫХ ФАКТОРОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Якубова Л.Ю.*, Селезнева Л.Д., Дмитриенко А.О., Подзорова М.В.

Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова

*lara.yakubova.02@list.ru

В настоящее время биоразлагаемые полимеры играют все более важную роль в улучшении экологической обстановки. Из них полилактид (ПЛА) рассматривается как один из наиболее перспективных биоразлагаемых пластиков. В связи с особенностями данного полимера, в частности его хрупкостью, исследователи разрабатывают полимерные композиции с добавкой пластифицирующих полимеров, таким компонентом может выступать полибутиленадипинаттерефталат (ПБАТ). После воздействия УФ-излучения с длиной волны 254 нм в течение 100 ч на смеси ПЛА/ПБАТ установлено, что за счет подверженности ПЛА УФ-излучению, разрушение материала происходит преимущественно в матрице полилактида, при этом снижаются теплофизические характеристики. На дифрактограммах образцов присутствуют рефлексы, характерные для кристаллической α -формы полилактида. После облучением ультрафиолетом интенсивность рефлексов снижается у 100ПЛА и в смеси 70ПЛА/30ПБАТ, что свидетельствует о разрушении кристаллической структуры полилактида.

Ключевые слова: полилактид, полибутиленадипаттерефталат, смеси полимеров, рентгенодифракционное исследование, фотодеградация.

CHANGING THE STRUCTURE OF BIODegradation POLYMERS UNDER THE INFLUENCE OF AGGRESSIVE ENVIRONMENTAL FACTORS

Yakubova L.Yu., Selezneva L.D., Dmitrienko A.O., Podzorova M.V.

G.V. Plekhanov Russian University of Economics

Currently, biodegradable polymers are playing an increasingly important role in order to improve the environmental situation. Of these, polylactide (PLA) is considered as one of the most promising biodegradable plastics. Due to the peculiarities of this polymer, in particular its fragility, researchers are developing polymer compositions with the addition of plasticizing polymers, such a component can be polybutyleneadipateterephthalate (PBAT). After exposure to UV radiation with a wavelength of 254 nm for 100 hours on a mixture of PLA/PBAT found that due to the susceptibility of PLA to UV radiation, the destruction of the material occurs mainly in the polylactide matrix, while the thermophysical characteristics decrease. The diffractograms of the samples show reflexes characteristic of the crystalline α -form of polylactide. After ultraviolet irradiation, the intensity of reflexes decreases in 100PLA and in a blend of 70PLA / 30PBAT, which indicates the destruction of the crystal structure of the polylactide.

Keywords: polylactide, polybutyleneadipateterephthalate, polymer mixtures, X-ray diffraction study, photodegradation.

Обычные пластмассы вызывают серьезное загрязнение окружающей среды и оказывают огромное влияние на повседневную деятельность различных организмов как на суше, так и в воде. Многим современным одноразовым пластиковым изделиям требуются сотни лет, чтобы полностью разложиться. Пластмассы на свалках также повышают токсичность почвы и грунтовых вод близлежащего района. Поэтому биоразлагаемые полимеры, обладающие теми же свойствами, что и обычные пластмассы, продвигаются в качестве альтернативных материалов.

Рассматривая различные биоразлагаемые полимеры, можно отметить полилактид. ПЛА является одним из наиболее широко коммерчески производимых синтетических биополимеров, на долю которого приходится 25 % мирового производства биополимеров.

Ряд эксплуатационных и технологических свойств ПЛА сильно зависит от характеристик молекулярной массы и степени кристалличности. Этот полимер относится к кристаллическим полимерам, что влияет на механические характеристики, способность к растворению и деградации под влиянием различных факторов. Механические свойства и поведение во время кристаллизации тесно связаны с молекулярной массой и стереохимическим составом основной цепи. Температура стеклования напрямую влияет на характеристики материала как с точки зрения использования, так и обработки, у ПЛА температура стеклования составляет 55-65 °С. Ударопрочность возрастает с увеличением кристалличности и молекулярной массы [1].

Как и другие высокомолекулярные соединения, ПЛА обладает способностью к гидролитическому разложению благодаря присутствию сложноэфирных групп. Также одним из важных факторов деструкции ПЛА является фотоокисление. Устойчивость к старению, особенно под воздействием ультрафиолетового излучения, является ключевым фактором для наружного применения полимерных материалов [2].

В работе [3] было установлено, что ПЛА разрушается в условиях фотоокисления при облучении ультрафиолетовым светом с длиной волны более 300 нм. Также было установлено, что образуется несколько фотопродуктов, в частности, были определены функции ангидрида. Разрыв цепи также был установлен во время фотоокисления. Механизм окисления, определяющий основные пути разложения отражен на *рис. 1* [3, 4].

Согласно исследованиям, фотодеструкция ПЛА может протекать по механизму Норриша I или Норриша II. Если происходит разрушение макроцепей по первому механизму, макромолекула с карбонильной группой распадается на свободные радикалы и сегменты расщепления цепи, уменьшая молекулярную массу [4].

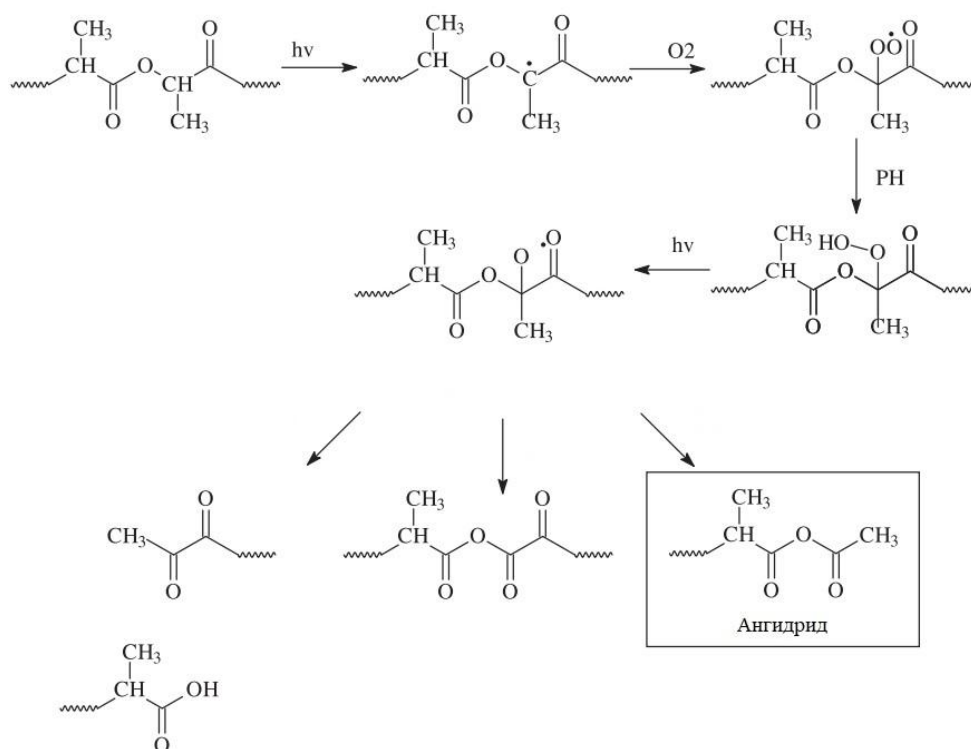


Рис. 1. Основная схема фотоокисления ПЛА [3]

Поскольку ПЛА обладает высокой хрупкостью, он непригоден для изготовления гибких полимерных изделий. Существует несколько способов устранения данного недостатка ПЛА, одним из которых является смешивание с другими полимерами [5–8]. Изучение взаимосвязи между свойствами ПЛА и различных полимеров позволяет нам разрабатывать полимерные материалы с улучшенными свойствами по сравнению с отдельными полимерами и достигать синергии во взаимодействии компонентов, что расширяет сферу применения материалов. Также повышение кристалличности за счет вызванной

деформацией кристаллизации представляет собой важный подход для изготовления биоразлагаемых пленок на основе ПЛА с хорошими свойствами [9–11].

Рассматривая другие биоразлагаемые полимеры, стоит отметить и полигидроксibuтират (ПГБ), который активно применяется в медицине. В работах [12, 13] методом рентгеновской дифракции было показано, что ПГБ характеризуется пластинчатой формой кристаллитов, в которых полимерные цепи ориентированы вдоль оси перпендикулярно плоскости кристаллитов. Положение дифракционных максимумов на дифрактограммах нетканых материалов ПГБ соответствует кристаллической решетке этого полимера с орторомбической элементарной ячейкой ($a = 0,576$ нм, $b = 1,320$ нм, $c = 0,596$ нм).

Полимеры являются паракристаллическими веществами и ширина дифракционных линий для них зависит не только от размеров кристаллитов, но и от величины искажений кристаллической решетки. Также отмечается изменение дифрактограмм волокон ПГБ после отжига (рис. 2).

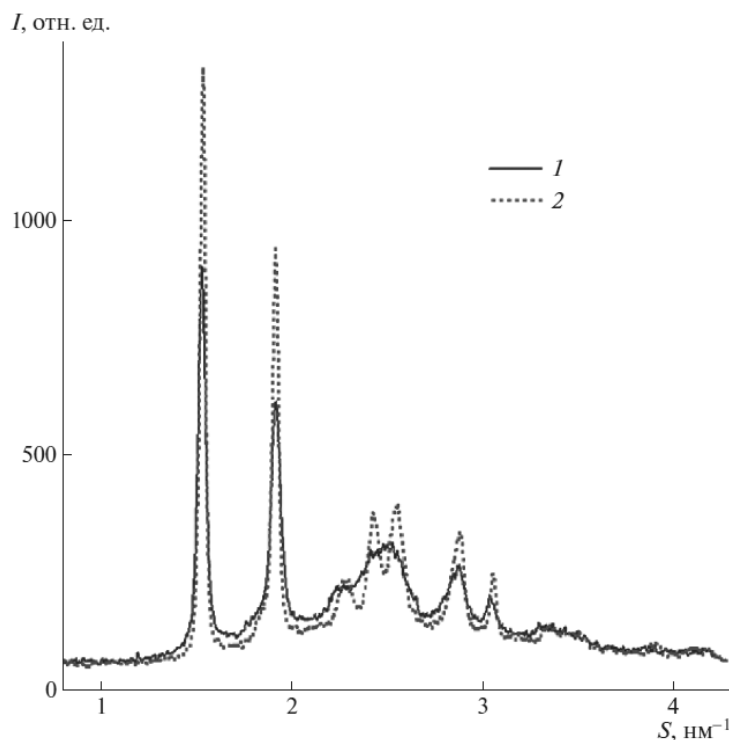


Рис. 2. Дифрактограммы нетканого материала на основе ПГБ до (1) – сплошная и после отжига при $T=140$ °C в течении 180 минут (2) – штрих

В связи с тем, что в полимерной композиции на основе кристаллизующихся полимеров важную роль играет структура кристаллических областей, необходимо детальное изучение изменения структуры для анализа дальнейшего применения композиционных материалов.

Материалы и методы исследования

В качестве образцов использовались пленочные материалы на основе полилактида (2003D, Nature works, США) и полибутиленадипинаттерефалата (TH801T, Shanghai Hengsi New Material Science, Китай). Пленки были получены на лабораторном прессе Violent (Россия) при температуре 170 ± 2 °C. Закалка пленочных материалов проводилась в воде при температуре 15 ± 2 °C. Толщина пленок составляла 150–200 мкм. Содержание ПБАТ: 0, 10, 20, 30 мас. %.

С помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 214 Polyma (Netzsch, Германия) определяли теплофизические характеристики образцов. Испытание проводилось при скорости нагрева 10 град/мин.

Величину степени кристалличности $\chi_{кр}$ рассчитывали по формуле (1)

$$\chi_{кр} (\%) = 100 \times \Delta H_{пл} / \Delta H_{пл}^*, \quad (1)$$

где $\chi_{кр}$ – степень кристалличности, теплота плавления идеального кристалла ПЛА $\Delta H_{пл}^* = 93,1$ Дж/г [14], $\Delta H_{пл}$ – теплота плавления, полученная экспериментально.

Инфракрасные спектры образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Lumos (Bruker, Германия) при $T = (23 \pm 2)^\circ\text{C}$ в диапазоне волновых чисел $4000 \leq \nu \leq 600 \text{ см}^{-1}$ в отраженном свете методом нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО).

Рентгенодифракционное исследование (РДА) структуры пленок ПЛА и ПЛА/ПБАТ проводили на дифрактометре с оптической фокусировкой рентгеновского пучка и линейным позиционно-чувствительным детектором рентгеновского излучения. Использовали рентгеновскую трубку БСВ29Cu с никелевым β -фильтром.

В связи с подверженностью полилактида влиянию света было важно оценить, как добавка ПБАТ повлияет на фотодеструкцию. Проводилась оценка воздействия УФ-излучения с длиной волны 254 нм в течение 100 ч, источник УФ-излучения Vilber Lourmat 6 – LC (Франция).

Экспериментальная часть

По результатам проведенного исследования методом ДСК установлено, что УФ-излучение с длиной волны 254 нм в течение 100 часов оказывает значительное воздействие на композиции с преобладанием матрицы ПЛА (рис. 3). Конечно, связать ускоренное испытание с естественным пребыванием на открытом воздухе не просто, поскольку погодные условия могут быть локальными. Рассматривая похожие исследования [3, 4, 15] можно отметить, что ПЛА подвержен влиянию света с различной длиной волны.

В данном исследовании у 100ПЛА происходит снижение, в первую очередь, температуры плавления на 7°C и степени кристалличности более чем на 10 %. При этом в смеси с содержанием 30 мас. % ПБАТ теплофизические характеристики изменяются менее интенсивно. Так, температура стеклования 30ПЛА/70ПБАТ $T_{\text{ст}} = 59,4^\circ\text{C}$ после воздействия УФ смещается до $T_{\text{ст}254} = 61,2^\circ\text{C}$, плавления – с $T_{\text{ст}} = 145,5^\circ\text{C}$ до $T_{\text{ст}254} = 141,5^\circ\text{C}$, а степень кристалличности уменьшается – с $\chi = 24$ до 21%.

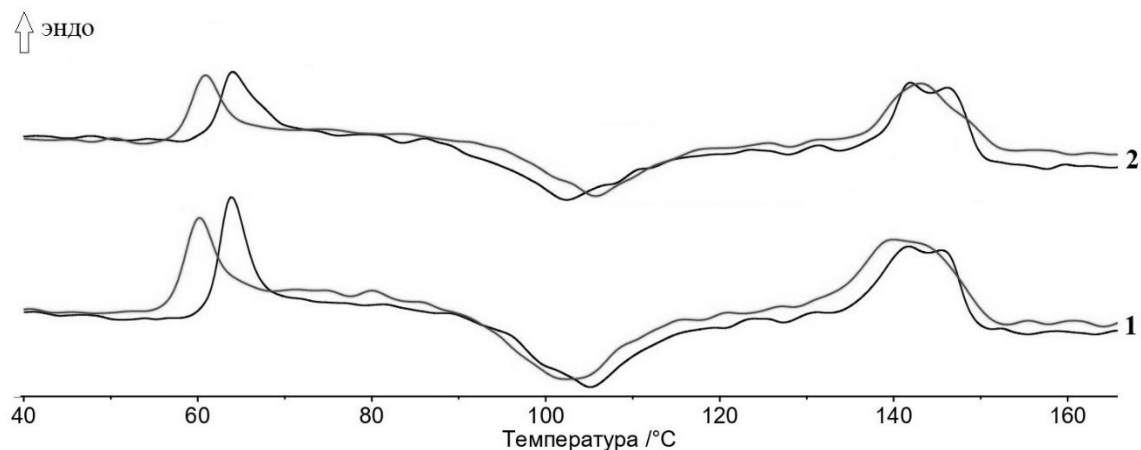


Рис. 3. Термограммы плавления смесей ПЛА/ПБАТ до (черная) и после (серая) воздействия УФ-излучения с длиной волны 254 нм в течение 100 часов с содержанием ПБАТ мас. %: 10 (1), 30 (2)

Одним из важнейших структурных параметров, определяющих физико-химические свойства полимерной композиции на основе кристаллизующихся полимеров, является структура кристаллических областей. Поэтому важным вопросом, связанным с созданием биodeградируемых композиционных материалов с прогнозируемыми свойствами, является вопрос о том, какие факторы позволяют управлять формированием структурных параметров.

В полимерах, которые имеют в своей структуре как кристаллическую, так и аморфную составляющую, наблюдаются малоугловые рефлексы, которые связывают с укладкой кристаллитов, разделенных аморфной фазой. Как раз эти большие периоды дают физико-химические свойства, свойственные полимерам. А также влияние может оказывать способ получения образцов.

Говоря про высококристаллические полимеры на дифрактограммах отмечаются четкие рефлексы, относящиеся к различным типам кристаллических образований. Для полилактида наиболее характерными полиморфами являются α и α' . На дифрактограмме образцов 100ПЛА и 70ПЛА/30ПБАТ (рис. 4) наблюдается интенсивный пик $2\theta=16,7$ и менее интенсивный рефлекс $2\theta=19,0$, которые можно отнести к α -форме кристаллической решетки ПЛА. После действия УФ-излучения в течение 100 ч интенсивность пика $2\theta=16,7$ значительно снижается, что свидетельствует о разрушении кристаллической структуры ПЛА. Следует отметить, что ширина дифракционных линий для кристаллических полимеров зависит

не только от размеров кристаллитов, но и от величины искажений кристаллической решетки. В том числе, уширение дифрактограммы также подтверждает факт аморфизации образца 70ПЛА/30ПБАТ.

Изменения интенсивности сигнала в зависимости от конкретных химических групп являются основой для анализа механизма реакции, а также состава производных продуктов реакции [4].

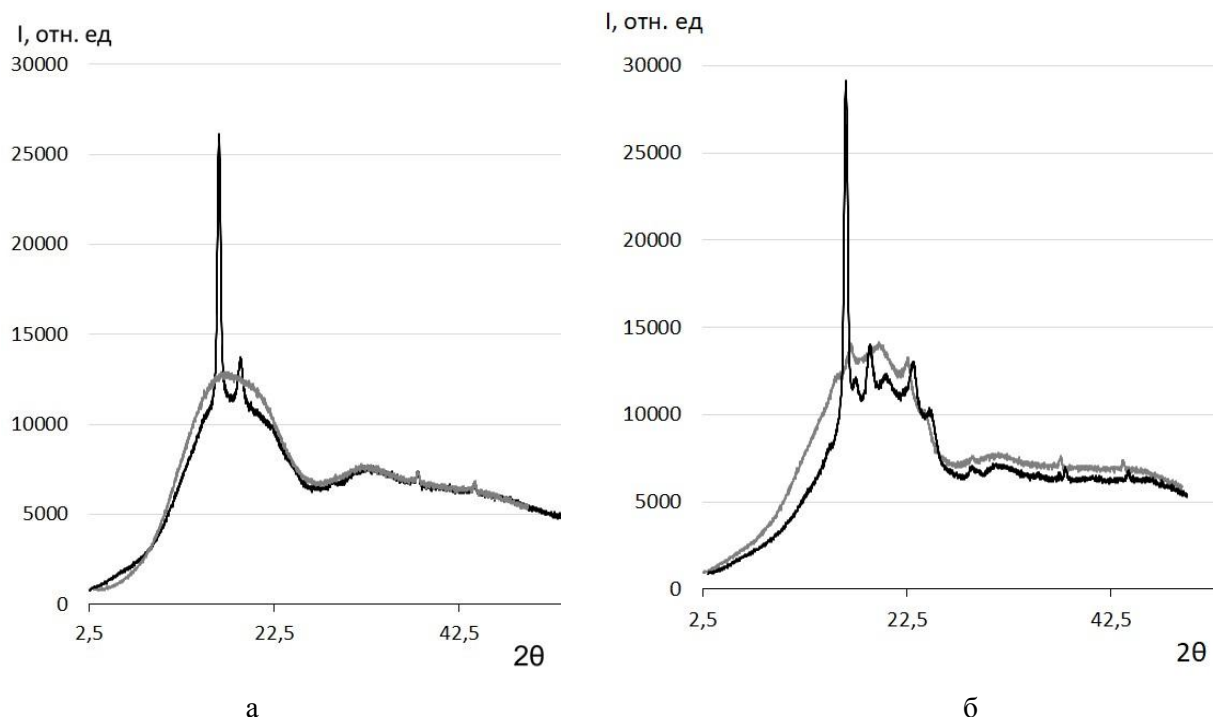


Рис. 4. Дифрактограммы 100ПЛА (а) и 70ПЛА/30ПБАТ (б) до (черный) и после (серый) воздействия УФ-излучения длиной волны 254 нм в течение 100 ч

В исследовании отмечается изменение функциональных групп на ИК-спектрах, особенно у полилактида, что свидетельствует о разрушении материала. В частности, появляются новые пики 3742 и 3820 см^{-1} , которые можно отнести к колебаниям ОН-групп концевых звеньев полилактида. А также происходит снижение интенсивности полосы 728 см^{-1} , что свидетельствует о начале разрушения ПБАТ.

Таким образом, композиты на основе полилактида, исследованные в данной работе, были облучены длиной волны 254 нм. Данная длина волны часто используется в качестве ускоренного метода испытаний. Показано, что присутствие ПБАТ в матрице ПЛА не изменяет сам механизм фотодеструкции, но сдерживает процесс. На дифрактограммах отчётливо видно, что происходит разрушение кристаллической структуры ПЛА, приводящее к изменению характеристик материала.

Благодарность

Результаты исследования получены в рамках гранта Президента Российской Федерации на государственную поддержку молодых российских ученых – кандидатов наук № МК-3240.2022.1.3 «Использование свёрточных нейронных сетей для решения практических задач порошковой рентгеновской дифракции».

Библиография

1. Huda M.S., Drzal L.T., Mohanty A.K., Misra M. Effect of Fiber Surface-Treatments on the Properties of Laminated Biocomposites from Poly(Lactic Acid) (PLA) and Kenaf Fibers // *Composites Science and Technology*. 2008. V. 68. P. 424–432.
2. Bocchini S., Fukushima K., Di Blasio A., Fina A., Frache A., Geobaldo F. Polylactic acid and polylactic acid-based nanocomposite photooxidation // *Biomacromolecules*. 2010. V. 11. P. 2919–2926.
3. Gardette M., Thérias S., Gardette J.L., Murariu M., Dubois P. Photooxidation of polylactide/calcium sulphate composites // *Polymer Degradation and Stability*. 2011. V. 96. P. 616–623.
4. Olewnik-Kruszkowska E., Koter I., Skopinska-Wisniewskab J., Richert J. Degradation of polylactide composites under UV irradiation at 254 nm // *J. Photochem. Photobiol. A*. 2015. N 311. P. 144–153.

5. Wang Z., Li M., Flury M., Schaeffer S.M., Chang Y., Tao Z., Jia Z., Li S., Ding F., Wang J. Agronomic performance of polyethylene and biodegradable plastic film mulches in a maize cropping system in a humid continental climate // *Science of the Total Environment*. 2021. V. 786. P. 147460.
6. Jiang L., Wolcott M.P., Zhang J. Study of biodegradable polylactide/poly(butyleneadipate-co-terephthalate) blends // *Biomacromolecules*. 2006. V. 7, N 1. P. 199–207.
7. Gu X., Cai H., Fang H., Chen P., Li Y., Li Y. Soil hydro-thermal characteristics, maize yield and water use efficiency as affected by different biodegradable film mulching patterns in a rain-fed semi-arid area of China // *Agriculture and Water Management*. 2021. V. 245. P. 106560.
8. Alias N.F., Ismail H. An overview of toughening polylactic acid by an elastomer // *Polymer-Plastics. Technology and Materials*. 2019. V. 58. P. 1399–1422.
9. Stoclet G., Seguela R., Vanmansart C., Rochas C., Lefebvre J.M. WAXS study of the structural reorganization of semi-crystalline polylactide under tensile drawing // *Polymer*. 2012. V. 53. P. 519–528.
10. Tabatabaei S., Ajji A. Crystal structure and orientation of uniaxially and biaxially oriented PLA and PP nanoclay composites films // *Journal of Applied Polymer Science*. 2012. V. 124. P. 4854–4863.
11. Ou X., Cakmak M. Comparative study on development of structural hierarchy in constrained annealed simultaneous and sequential biaxially stretched polylactic acid films // *Polymer*. 2010. V. 51. P. 783–792.
12. Шибряева Л.С., Шаталова О.В., Кривандин А.В., Тертышная Ю.В., Соловова Ю.В. Особенности структуры кристаллических областей биodeградируемых композиций поли-3-гидроксibuтирата с хитозаном // *Журнал прикладной химии*. 2017. Т. 90, № 9. С. 1187–1198.
13. Карпова С.Г., Ольхов А.А., Кривандин А.В., Шаталова О.В., Лобанов А.В., Попов А.А., Иорданский А.Л. Влияние комплекса цинк–порфирин на структуру и свойства ультратонких волокон поли(3-гидроксibuтирата) // *Высокомолекулярные соединения А*. 2019. Т. 61, № 1. С. 67–81.
14. Lim L-T., Auras R., Rubino M. Processing technologies for poly(lactic acid) // *Progress in Polymer Science*. 2008. V. 33. P. 820–852.
15. Tertyshnaya Y., Podzorova M., Moskovskiy M. Impact of water and UV irradiation on nonwoven polylactide/natural rubber fiber // *Polymers*. 2021. V. 13. P. 461.

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

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

1. Основные документы, необходимые для публикации

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

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

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

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

1.4. Внешняя рецензия доктора наук (по желанию).

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

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

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

2. Правила оформления статьи

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

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

2.2. Статья должна включать:

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

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

2.4. Нумерация страниц обязательна.

2.5. Тип файла в электронном виде – RTF.

Образцы оформления литературы:

книга

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

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

статья из книги, сборника, журнала

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

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

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

диссертации и авторефераты диссертаций

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

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

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

3. Порядок рецензирования

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

3.2. Результаты рецензирования редакция сообщает автору по электронной почте.

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

Статьи представляются в редакционно-издательский отдел ИПЦ КБГУ.

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

Контактный телефон: (8662) 72-23-13.

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

Ответственный секретарь редакции – **Долбин Игорь Викторович**.

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

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

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

Реквизиты КБГУ для платежей:

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

Почтовый и юридический адрес:

360004, Кабардино-Балкарская Республика, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Телефон: 42-25-60,

Voice/fax: +7(495) 3379955

Телетайп: 257245 «Альфа»

E-mail: bsk@kbsu.ru

ОКПО 02069510

ОКОНХ 92110

ОГРН 1020700739234 от 22.07.11 г.

ОКОГУ 13240

ОКАТО 83401000000

ОКЭВД 80.30.1

ОКОПФ 72

ОКФС 12

Банковские реквизиты:

Получатель:

ИНН 0711037537/ КПП 072501001

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

Банк получателя:

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

БИК 048327001

Р/с 40501810100272000002

КБК 00000000000000000130

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

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

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

ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

PROCEEDINGS OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

ТОМ XIII, № 3 2023

Редактор *Л.М. Хакулова*
Компьютерная верстка *Е.Л. Шериевой*
Корректор *Л.А. Скачкова*

В печать 22.09.2023. Формат 60х84 ¹/₈.
14,88 усл.п.л. 15,0 уч.-изд.л.
Дата выхода в свет 25.09.2023.

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

Печать трафаретная. Бумага офсетная.
Тираж 1000 экз. Заказ № 611

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