

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

TOM XIII, № 4, 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

ОГЛАВЛЕНИЕ

ФИЗИКА

Кармоков А.М., Козырев Е.Н., Молоканов О.А., Кармокова Р.Ю. Расчет тепловых процессов, протекающих в наноструктурах пористого анодного оксида алюминия	5
Бекулова И.З., Ломаносов В.С., Хоконов М.Х. Единое описание процессов излучения в ориентированных кристаллах и лазерных полях при высоких энергиях.....	12
Кудаева Ф.Х., Вешнева И.В. Построение матрицы коэффициентов теплопроводности	21
Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Узденов Э.М. Взаимодействие металлических расплавов с твердыми подложками: роль интерметаллидов в процессах смачивания и растекания....	27
Алоев В.З., Жирикова З.М., Алоев К.В. Влияние молекулярных характеристик на критические параметры при ориентационной кристаллизации гибкоцепных полимеров	34
Болотников И.С., Косенко Е.А., Баурова Н.И. Влияние способа резки углепластиков на их усталостную прочность в условиях циклического изгибающего нагружения	39
Борисов А.К., Марихин В.А., Егоров В.М. Динамика фазовых переходов в гомологическом ряду Н-алканов разной четности	43
Канарейкин А.И. Решение краевой задачи неймана для уравнения Пуассона в эллиптическом теле	49
Пшуков А.М., Кокоева А.А. Количественный метод определения содержания неодима в растворах с помощью УФ-видимой спектрофотометрии	55
Пшуков А.М., Кокоева А.А., Блиева О.З., Башиева Ф.А., Ефимкин А.П. О возможности создания жидкого органического сцинтилляционного детектора с использованием квантовых точек перовскита неодима для обнаружения безнейтринного двойного бета-распада ¹⁵⁰ Nd	62
Черкесова Н.В., Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г. Влияние движения зарядов в оксиде на деградацию характеристик структур металл – диэлектрик – полупроводник	67
Черкесова Н.В., Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г. Свойства пленок силицида титана, полученных методом химического газофазного плазмоактивированного осаждения	72
Калажиков З.Х., Гогия А.Р., Ахкубекова С.Н., Кереева М.А., Калажиков Х.Х., Долов М.Х. К обоснованию уравнения изотермы работы выхода электрона бинарных систем...	76

ХИМИЯ

Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокшаров С.А. Влияние надмолекулярной структуры пектинов и пектин-монтмориллонитных комплексов на хемосорбцию микотоксинов ...	80
Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Шокумова М.У., Гучинов В.А. Синтез и свойства новых ароматических сополиэфирсульфонкетонов	87
Бойцов Е.П., Благинин С.И., Синьков А.В. Импортзамещение функциональных изделий с применением гибридных технологий	91
Горбунова М.А., Имамудинова А.М., Лесничая В.А., Альянова Е.Е., Абукаев А.Ф., Анохин Д.В. Особенности формирования фазово-разделенной структуры частично-кристаллических мультиблочных термопластичных полиуретанов с различным строением макродиола	96
Ржевская Е.В., Тлупов А.Ф., Слонов А.Л., Жанситов А.А., Давыдова В.В., Хаширова С.Ю. Исследование механических свойств полиэфирэфиркетона и его сополимера в широком диапазоне температур	103
Снетков П.П., Петухов М.Г., Морозкина С.Н., Успенская М.В. Молекулярный докинг коротких пептидов в белки-мишени амилоидоза сердца	110
Точиев Дж.С., Сапаев Х.Х., Долбин И.В. Влияние типа наполнителя на свойства композитов на основе полиамида-6	113
Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н. Размерные кинетические эффекты при химических превращениях в спрее.....	118
Чаудхари С., Яценко Е.А., Гольцман Б.М., Ткаченко В.Д. Физико-химические свойства геополимерных материалов на основе топливных отходов в зависимости от вида порообразующей добавки.....	124
Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»	127

CONTENTS

PHYSICS

Karmokov A.M., Kozyrev Ye.N., Molokanov O.A., Karmokova R.Yu. Calculation of thermal processes occurring in nanostructures of porous anodic aluminum oxide	5
Bekulova I.Z., Lomanosov V.S., Khokonov M.Kh. Unified description of radiation processes in oriented crystals and laser fields at high energies.....	12
Kudayeva F.Kh., Veshneva I.V. Construction of a matrix of thermal conductivity coefficients	21
Akhkubekov A.A., Akhkubekova S.N., Uzdenov E.M. Interaction of metal melts with solid substrates: the role of intermetallides in wetting and spreading processes.....	27
Aloev V.Z., Zhirikova Z.M., Aloev K.V. Influence of molecular characteristics on critical parameters in orientation crystallization of flexible chain polymers	34
Bolotnikov I.S., Kosenko E.A., Baurova N.I. Influence of the method of cutting carbon fiber reinforced plastics (cfrp) on their fatigue strength under cyclic bending loading	39
Borisov A.K., Marikhin V.A., Egorov V.M. Phase transition dynamics in the homologous series of different parity <i>n</i> -alkanes	43
Kanareykin A.I. Solution of the neumann boundary value problem for the poisson equation in an elliptic body.....	49
Pshukov A.M., Kokoeva A.A. A quantitative method for determining the content of neodymium in solutions using uv-visible spectrophotometry.....	55
Pshukov A.M., Kokoeva A.A., Blieva O.Z., Bashieva F.A., Efimkin A.P. On the possibility of creating a liquid organic scintillation detector using quantum dots of neodymium perovskite to detect neutrinoless binary beta decay ¹⁵⁰ Nd	62
Cherkesova N.V., Mustafaev G.A., Mustafaev A.G. The influence of charge movement within an oxide on the degradation of characteristics in metal-dielectric-semiconductor structures	67
Cherkesova N.V., Mustafaev G.A., Mustafaev A.G. Properties of titanium silicide films obtained by chemical gas-phase plasma-activated deposition.....	72
Kalazhokov Z.Kh., Gogia A.R., Ahkubekova S.N., Kerefova M.A., Kalazhokov Kh.Kh., Dolov M.Kh. On the justification of the work work isotherm equation of electron output of binary systems.....	76

CHEMISTRY

Aleeva S.V., Lepilova O.V., Koksharov S.A. Influence of the supramolecular structure of pectins and pectin-montmorillonite complexes on mycotoxins chemisorption.....	80
Beev A.A., Khashirova S.Yu., Beeva D.A., Shokumova M.U., Guchinov V.A. Synthesis and properties of new aromatic copolyether sulfoneketones.....	87
Boytsov E.P., Blaginin S.I., Sinkov A.V. Import substitution of functional products using hybrid technologies.....	91
Gorbunova M.A., Imamutdinova A.M., Lesnichaya V.A., Alyanova E.E., Abukaev A.F., Anokhin D.V. Formation of the phase-separated structure of semi-crystalline multiblock thermoplastic polyurethanes with different macrodiols	96
Rzhevskaya E.V., Tlupov A.F., Slonov A.L., Zhansitov A.A., Davydova V.V., Khashirova S.Yu. Study of the mechanical properties of polyetheretherketone and polyetheretherketone copolymer in a wide temperature range.....	103
Snetkov P.P., Petukhov M.G., Morozkina S.N., Uspenskaya M.V. Molecular docking of short peptides in target proteins of cardiac amyloidosis.....	110
Tochiev D.S., Sapaev Kh.Kh., Dolbin I.V. The influence of filler type on properties of composites on the basis of polyamide-6.....	113
Fedoseev V.B., Fedoseeva E.N. Size effects on the kinetics of chemical transformations in a spray.....	118
Chaudhary S., Yatsenko E.A., Goltsman B.M., Tkachenko V.D. Physico-chemical properties of polymer materials based on fuel waste, depending on the type of pore-forming additive	124
The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceedings of the Kabardino-Balkarian State University»	127

ФИЗИКА

УДК 536.2.02

РАСЧЕТ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В НАНОСТРУКТУРАХ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

¹Кармоков А.М., ²Козырев Е.Н., ¹Молоканов О.А., ¹Кармокова Р.Ю.*

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

²Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)

*karrit@mail.ru

Предложена модель тепловых процессов, протекающих в пористом анодном оксиде алюминия с регулярной структурой. Получены зависимости распределения температурного поля в параллельном и перпендикулярном направлениях относительно канала пористого анодного оксида алюминия. Получено распределение температуры вдоль тонкого стержня оксида алюминия с максимумом посередине, для случая, когда концы стержня имеют одинаковую температуру, а также построена зависимость изменения температуры в перпендикулярном направлении по толщине стенки канала. Проведен расчет зависимости мощности теплового потока от толщины резистивного слоя в поверхностном слое канала пористой структуры.

Ключевые слова: пористый оксид алюминия, температурное поле, тепловой поток, резистивный слой, закон Фурье.

CALCULATION OF THERMAL PROCESSES OCCURRING IN NANOSTRUCTURES OF POROUS ANODIC ALUMINUM OXIDE

¹Karmokov A.M., ²Kozyrev Ye.N., ¹Molokanov O.A., ¹Karmokova R.Yu.

¹Kabardino-Balkarian State University

²North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University)

A model of thermal processes occurring in porous anodic aluminum oxide with a regular structure is proposed. The dependences of the distribution of the temperature field in parallel and perpendicular directions relative to the channel of porous anodic aluminum oxide were obtained. The resulting temperature distribution along the thin oxide of the rod assumes a maximum in the middle, for cases where the ends of the rod have the same temperature, and the temperature change in the base direction along the thickness of the channel wall is also plotted. The dependence of the heat flow power on the thickness of the resistive layer in the surface layer of the channel of the porous structure was calculated.

Keywords: porous aluminum oxide, temperature field, heat flow, resistive layer, Fourier's law.

Введение

Теплофизические характеристики материалов являются важными критериями работоспособности и качества изделий, функциональные свойства которых используются в электронной технике. Например, стабильность и длительность работы микропористых структур с наполнителями зависят от термической стабильности используемого материала в процессе эксплуатации приборов назначения [1–3]. В ряде случаев функциональные материалы могут иметь пористые структуры, что может внести существенный вклад в качество и работоспособность изделий, в частности, микропористых структур с наполнителями. В работе [4] предлагается применение пористого анодного оксида алюминия для создания МКП нового поколения. Синтез оксида алюминия с регулярной пористой структурой отработан достаточно хорошо и в настоящее время можно сформировать сотовые структуры с толщиной 40–150 мкм и диаметрами каналов 0.2–8 мкм.

В работе [5] исследована термическая стабильность мембран анодного оксида алюминия и определено влияние отжига при высоких температурах на морфологию поверхности и ее структуру. Также определены коэффициенты теплового расширения, значения теплоемкости и теплопроводности.

На *рис. 1* представлен фрагмент поверхности анодного оксида алюминия из работы [6]. Как видно из рисунка, каналы имеют практически совершенную гексагонально расположенную структуру, что важно для применения их в микроканальных пористых структурах.

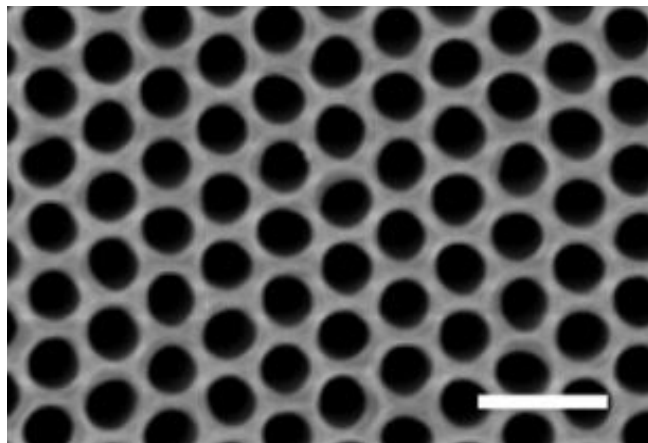


Рис. 1. Морфология фрагмента поверхности анодного оксида алюминия из работы [6].
Размерный отрезок – 200 нм

Тепловые потоки в подобных изделиях могут возникать как внутри канала в процессе воздействия ускоренных заряженных частиц, так и извне в результате воздействия внешних тепловых полей при эксплуатации изделий. Например, в процессе эксплуатации микроканальных структур в ряде случаев между металлизированными торцами пластины вдоль канала создается постоянное электрическое поле, которое влияет на температурное поле матрицы внутри полости канала. Кроме того, соударение ускоренных этим полем заряженных частиц с поверхностью канала в процессе умножения, тоже может внести изменение теплового поля внутри канала. Из этих двух составляющих наиболее существенный вклад в тепловой баланс пористой структуры вносит внешнее электрическое поле [7]. Поэтому рассмотрение изменения температурного профиля внутри канала, возникающего при растекании выделяющегося тепла к торцам, и перегрев торцов структуры относительно окружающей среды является важной задачей.

В настоящей работе предложена математическая модель тепловых процессов, протекающих в матрице наноструктур пористого алюминия, с учетом теплового рассеяния, и рассчитаны тепловые потоки, протекающие во внутренних стенках параллельно направлению канала и в межканальной области пористой структуры, т. е. в перпендикулярном к каналам направлении (*рис. 2*).

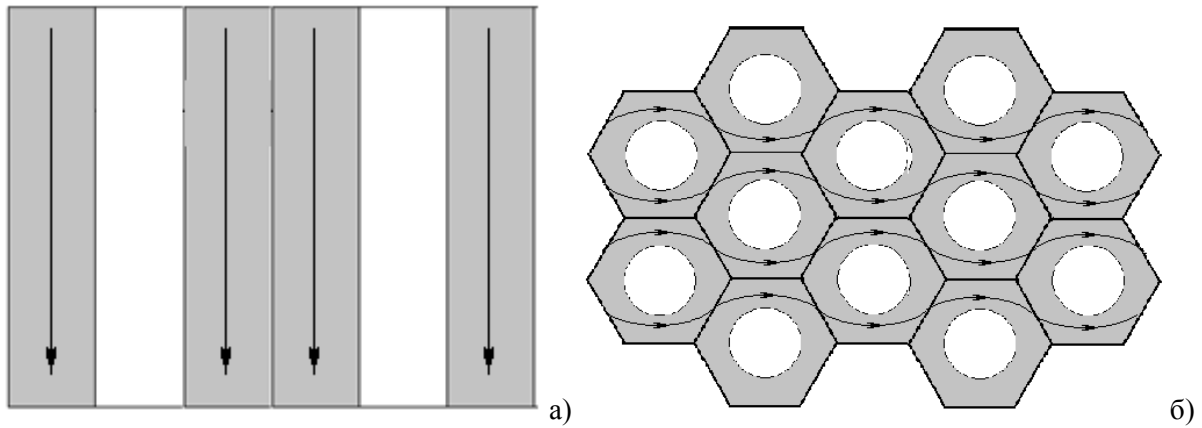


Рис. 2. Схема структуры пористого анодного оксида алюминия:
а – тепловой поток вдоль каналов; б – тепловой поток перпендикулярно каналам

Принимая во внимание гексагональное расположение сквозных каналов в пористой структуре можно отметить, что пористость p и коэффициент прозрачности k структуры совпадают. Их можно определить как отношение площади круга, занимаемой одним каналом к площади шестигранника, приходящейся на один канал. Тогда пористость структуры, которая совпадает с коэффициентом прозрачности определяется соотношением

$$p = k = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^2, \quad (1)$$

$$r_2 = r_1 + d,$$

где r_1 и r_2 – радиусы внутренней и внешней стенок канала, соответственно, а d – половина расстояния между каналами.

На рис. 3 показана зависимость пористости структуры от диаметра каналов r_1 и величины d .

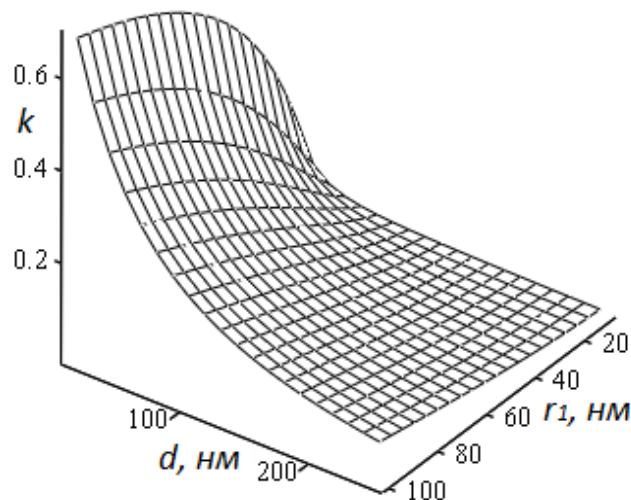


Рис. 3. Зависимость коэффициента прозрачности (k) наноразмерных канальных структур анодного оксида алюминия от внутреннего радиуса канала (r_1) и значения половины расстояния между каналами (d)

Исследование тепловых процессов в цилиндрических структурах

При использовании микро- и наноканальных структур обычно между торцами создается разность потенциалов высокого напряжения. Это продольное поле создает ускорение и лавинное умножение заряженных частиц, например электронов внутри канала за счет больших значений (более единицы) коэффициента вторичной электронной эмиссии при столкновениях частиц со стенками каналов. Для обеспечения этих процессов на внутренней поверхности канала создаются резистивный слой для формирования заданного распределения напряженности поля и для подвода тока к точкам вторичной эмиссии, а

также эмиссионный слой для обеспечения вторичной электронной эмиссии с коэффициентом более единицы. В результате прохождения электрического тока вдоль канала по указанным слоям выделяется резистивное тепло, и поверхность разогревается как по длине, так и толщине стенки канала, т. е. создается градиент температуры. На *рис. 4* представлен фрагмент единичного канала с внутренним и внешним радиусами r_1 и r_2 , соответственно, и длиной h .

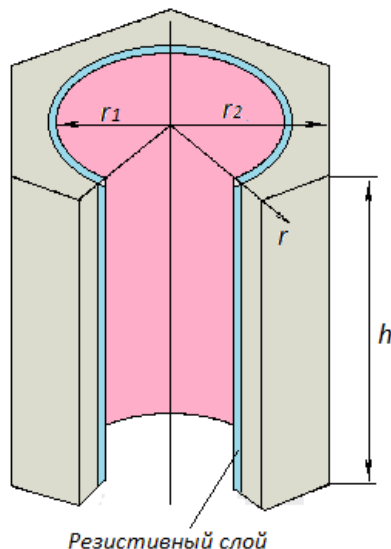


Рис. 4. Схема полого шестигранника для расчета температурного профиля в стенке канальной структуры

В расчетах принята номинальная потребляемая мощность равной 2–10 мВт [7, 8]. С учетом этого построено распределение температуры вдоль канала из анодного оксида алюминия для пористой структуры диаметром 18 мм. Для канала с диаметром 500 нм, длиной $h = 100$ мкм и коэффициентом прозрачности 0.7 на изделие приходится 5.08×10^8 каналов. Таким образом, с учетом этих параметров, потребляемая одним каналом номинальная мощность будет составлять $(0.98-1.97) \times 10^{-11}$ Вт, а удельная мощность, потребляемая резистивным слоем будет равна

$$q(r) = \frac{Q}{S} = \frac{Q}{\pi(r^2 - r_1^2)}, \quad (2)$$

где r_1 и r – радиус канала и толщина резистивного слоя, соответственно. На *рис. 5* показана зависимость потока мощности от толщины резистивного слоя при радиусе канала $r_1 = 0.25$ мкм.

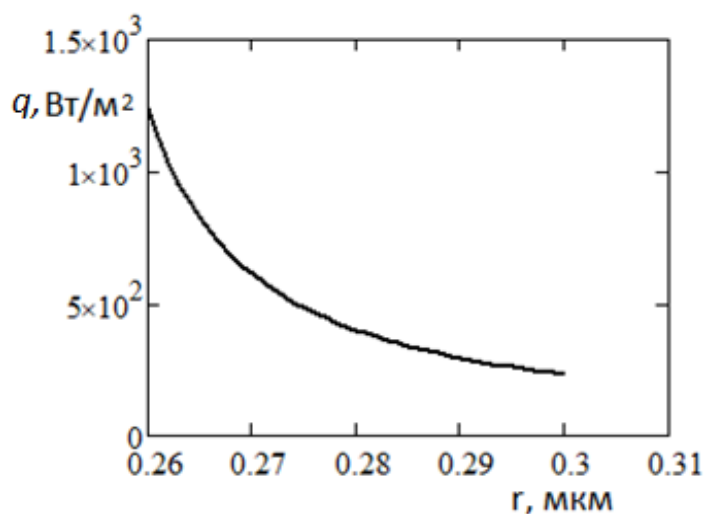


Рис. 5. Зависимость потока тепловой мощности от толщины резистивного слоя при радиусе канала 0.25 мкм

Из рис. 5 видно, что с увеличением толщины проводящего слоя $\Delta r = r - r_1$ уменьшается поток мощности, что определяет величину изменения температуры на поверхности канала.

Для определения температурного поля вдоль канала выделим однородный стержень длиной $h \gg r_1$. Если взять площадку dS и рассчитать изменение количества тепла dQ , проходящее через нее по нормали за время dt , согласно закону Фурье имеем [9]

$$dQ = -\lambda \frac{dT}{dn} dS dt, \quad (3)$$

где λ – коэффициент теплопроводности среды. В стационарных условиях при расчетах удобнее использовать плотность теплового потока, определяемую уравнением

$$q = \lambda \text{grad} T. \quad (4)$$

Решение этого уравнения для изменения температуры вдоль длинного тонкого стержня имеет вид

$$\Delta T \left(\frac{x}{h}, r \right) = \frac{q(r) h^2}{2\lambda} \left[\frac{1}{4} - \left(\frac{x}{h} \right)^2 \right]. \quad (5)$$

Для пористого анодного оксида алюминия $\lambda = 1.63$ Вт/(м К) [5].

Используя приведенные выше номинальные данные, рассчитано изменение температуры по длине канала и от толщины резистивного слоя в оксиде алюминия для одного канала (рис. 6). Расчеты проводились для стержня длиной $h \gg r_1$ при радиусе канала $r_1 = 0.25$ мкм и $h = 100$ мкм.

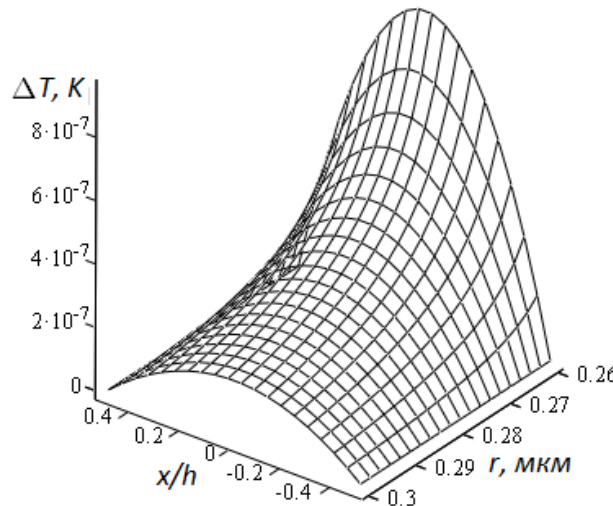


Рис. 6. Распределение температуры по длине канала в зависимости от толщины резистивного слоя и отношения x/h для канала радиуса 0.25 мкм

Таким образом, видно, что в пористой мембране температура в средней части канала может повышаться в несколько раз в зависимости от подаваемой мощности.

Расчет распределение температуры по толщине стенки цилиндра

Значительный разогрев поверхностного слоя канала будет способствовать образованию теплового потока в направлении вдоль канала и по толщине стенки канала. В стационарных условиях тепловой поток q через цилиндрическую поверхность радиуса r и длиной h согласно закону Фурье можно записать в виде

$$Q = qS = -\lambda \frac{dT}{dr} 2\pi r h. \quad (6)$$

Отсюда

$$dT = -\frac{Q}{2\pi h\lambda} \frac{dr}{r}. \quad (7)$$

Интегрируя последнее соотношение, и решая с учетом граничных условий $r = r_1, T = T_1$ и $r = r_2, T = T_2$, получаем уравнение, описывающее распределение температуры по толщине стенки цилиндра в виде

$$T = T_1 - \frac{dQ}{2\pi h\lambda} \ln \frac{r}{r_1}. \quad (8)$$

Предположим, что в результате пропускания электрического тока вдоль канала поверхность канала разогревается от 300 до 310 К. При этом выделяемая мощность рассеивается через стенку, и наблюдается градиент температуры по толщине стенки. На рис. 7 показаны результаты расчета распределения температуры по толщине стенке цилиндра, полученные при значениях мощности теплового потока 1.5 мВт, 5 мВт, 10 мВт. Расчеты проводились для капилляра с толщиной стенки 75 нм и внутренним радиусом канала 250 нм, что соответствует коэффициенту прозрачности пористой структуры $k = 0.7$.

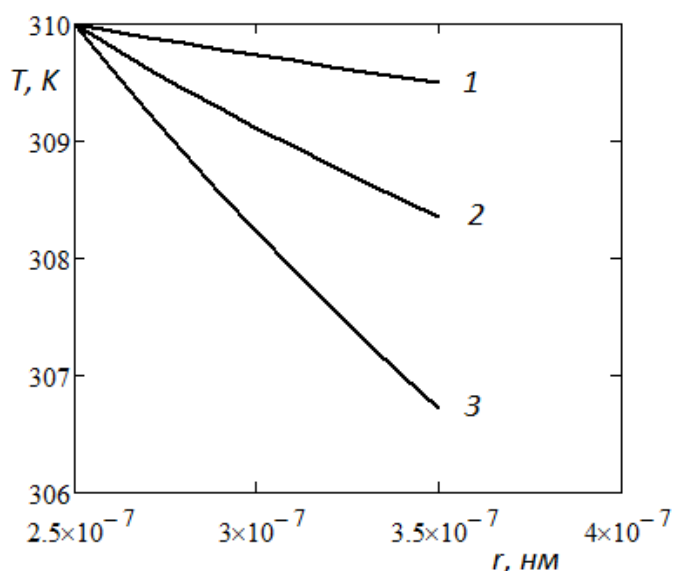


Рис. 7. Распределение температуры в стенке канала с внутренним радиусом цилиндра 250 нм и толщине 150 нм при различных мощностях теплового потока: 1 – 1.5 мВт, 2 – 5 мВт, 3 – 10 мВт

Выводы

По предложенной модели построено распределение температурного поля в параллельном и перпендикулярном направлениях относительно канала в структуре пористого анодного оксида алюминия. Получено распределение температуры вдоль тонкого стержня оксида алюминия с максимумом посередине для случая, когда концы стержня имеют одинаковую температуру, а также построена зависимость изменения температуры в перпендикулярном направлении по толщине стенки канала. Получена зависимость мощности теплового потока от толщины резистивного слоя в поверхностном слое канала анодного оксида алюминия.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 23–13–20012).

Библиография

1. Шомахов З.В., Кармоков А.М., Молоканов О.А., Люев В.К., Кармоков М.М., Молоканова О.О. Диффузия в стекле С78-5 под действием электрического тока при высоких температурах // Известия вузов. Физика. 2019. Т. 62, № 5. С. 64–68.

2. Кармоков А.М., Молоканов О.А., Молоканова О.О., Шомахов З.В. Стабилизация электрических свойств стекол вакуумной электроники // Известия РАН. Серия физическая. 2018. Т. 82, № 7. С. 942–944.
3. Шомахов З.В., Молоканов О.А., Кармоков А.М. Электрофизические свойства стекол С87-2, С78-4, С78-5 // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44, № 3. С. 286–289.
4. Сокол В.А., Яковцева В.А., Шиманович Д.Л. Особенности применения пористых оксидов алюминия // Доклады БГУИР. 2012. № 2. С. 21–27.
5. Росляков И.В., Напольский К.С., Евдокимов П.В., Напольский Ф.С., Дунаев А.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. Термические свойства мембран анодного оксида алюминия // Наносистемы: Физика, химия, математика. 2013. Т. 4, № 1. С. 120–129.
6. Han H., Park S.J., Jang J.S., Ryu H., Kim K.J., Baik S., Lee W. In situ determination of the pore opening point during wet-chemical etching of the barrier layer of porous anodic aluminum oxide: nonuniform impurity distribution in anodic oxide // ACS Applied Materials & Interfaces. 2013. V. 5. N 8. P. 3441–3448.
7. Аксенов В.А. Электронно-оптический преобразователь. Патент РФ № 2331948 от 09.01.2007.
8. Белл Р.Л. Эмиттеры с отрицательным электронным сродством. М.: Энергия, 1978. 190 с.
9. Мазо А.Б. Основы теории и методы расчета теплопередачи: учебное пособие. Казань: изд-во Казан. ун-та, 2013. 144 с.

ЕДИНОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИЗЛУЧЕНИЯ В ОРИЕНТИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ И ЛАЗЕРНЫХ ПОЛЯХ ПРИ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЯХ

Бекулова И.З., *Ломаносов В.С., Хоконов М.Х.

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

*slavaloman@bk.ru

Проведено сравнение спектральных характеристик излучения ультрарелятивистских электронов в условиях каналирования и под воздействием интенсивной лазерной волны и позитронов в ориентированных кристаллах в терминах двух Лоренц-инвариантных параметров. Рассмотрены квантовые эффекты в излучении гамма-квантов, а также нелинейные эффекты генерации высших гармоник. Выявлено существенное различие между ориентированными кристаллами и лазерами, связанное с зависимостью параметра недипольности каналированных частиц от их энергии. Наблюдается, что в последнем случае параметр недипольности излучения зависит от энергии.

Ключевые слова: мощные лазеры, ориентированные кристаллы, излучение при каналировании, параметр Швингера.

UNIFIED DESCRIPTION OF RADIATION PROCESSES IN ORIENTED CRYSTALS AND LASER FIELDS AT HIGH ENERGIES

Bekulova I. Z., Lomanosov V. S., Khokonov M. Kh.

Kabardino-Balkarian State University

Spectral characteristics of ultra-relativistic electron emission under channeling conditions and under the influence of intense laser wave and positrons in oriented crystals in terms of two Lorentz-invariant parameters were compared. Quantum effects in gamma quantum radiation as well as nonlinear effects of higher harmonic generation are considered. A significant difference between oriented crystals and lasers was revealed due to the dependence of the parameter of the non-voltage of channeled particles on their energy. It is observed that in the latter case, the parameter of non-voltage of radiation depends on energy.

Keywords: powerful lasers, oriented crystals, channeling radiation, Schwinger parameter.

Введение

В настоящее время имеются два способа экспериментального изучения электромагнитных процессов в сильных внешних полях: с помощью эффекта каналирования в кристаллах [1] или посредством эффектов, сопровождающих взаимодействие таких пучков с полями сверхмощных тераваттных (10^{12} Вт) и петаваттных (10^{15} Вт) лазеров [2, 3]. Под сильными понимаются поля, превышающие критическое поле Швингера $E_c \sim 10^{16}$ В/см. Такие поля не достижимы в настоящее время в лабораториях, однако, если ультрарелятивистский электрон с энергией свыше 100 ГэВ попадает в ориентированный кристалл, то в системе отсчёта, в которой электрон покоится электростатическое поле кристалла как раз становится порядка E_c , что делает возможным исследование эффектов сильного поля для сечений электромагнитных процессов, таких как, например, излучение фотона и рождение электронно-позитронных пар гамма квантами. Возрастающая точность измерений на ускорителе SPS в ЦЕРН позволила впервые наблюдать эффект воздействия силы радиационного трения на движение излучающего электрона [4].

В работе анализируются сходства и отличия двух способов получения интенсивного рентгеновского и гамма – излучения: с помощью каналирования и путём взаимодействия электронов с лазерным полем. Ранее этот вопрос изучался в [5], но вновь приобрёл актуальность, что связано с глубоким смыслом связи кристаллов и лазеров в контексте поведения релятивистских частиц во внешних полях [6]. Нами найден способ единого описания электромагнитных процессов при высоких энергиях в ориентированных кристаллах и лазерных полях, основанный на введении двух Лоренц-инвариантов [7].

Уравнения движения

Нас будет интересовать плоскостное каналирование позитронов, поскольку в этом случае имеется полная аналогия с поведением релятивистского электрона в поле линейно-поляризованной лазерной волны. Релятивистские позитроны движутся между атомными плоскостями так, что их поперечное движение происходит в потенциале, близком к гармоническому. Рис. 1 иллюстрирует движение позитрона в режиме плоскостного каналирования. Атомы кристаллографических плоскостей показаны кружками. Положительно заряженные позитроны отталкиваются от одноимённо заряженных атомных плоскостей, электростатические поля которых представляют собой усреднённый по всем атомам потенциал атомной плоскости, $U(x)$, зависящий только от расстояния до этой плоскости x . Система координат выбрана так, что ось z определяет продольное направление, вдоль которого преимущественно движется позитрон, совершая поперечные осцилляции вдоль оси x . Суммарный потенциал двух соседних атомных плоскостей, показанных на рис. 1, с большой степенью точности аппроксимируется квадратичной функцией [8]

$$U(x) = (4U_m/d_p^2)x^2, \quad (1)$$

где x – поперечная координата позитрона, U_m – максимальная глубина потенциальной ямы межплоскостного канала, d_p – расстояние между соседними атомными плоскостями вдоль заданного направления. Типичные значения U_m составляют ~ 20 эВ. Выражение (1) представляет собой потенциальную энергию взаимодействия поля кристалла и позитрона.

Плоскостное каналирование возникает, если угол влета позитрона в кристалл (относительно атомной плоскости) не превышает критический угол Линдхарда [1, 8]

$$\theta_L = (2U_m/E)^{1/2}, \quad (2)$$

где $E = \gamma mc^2$ – энергия электрона (позитрона), $\gamma = (1 - \beta^2)^{-1/2}$ – Лоренц-фактор, $\beta = v/c$, v – скорость позитрона, c – скорость света в вакууме. Поскольку межплоскостной потенциал для позитронов гармонический, то период его поперечных колебаний Ω_0 не зависит от энергии поперечного движения $E_\perp$. Последняя с большой степенью точности оказывается интегралом поперечного движения. Излучение при каналировании имеет место только для ультрарелятивистских электронов (позитронов), поэтому в настоящей работе мы рассматриваем случай $\gamma \gg 1$.

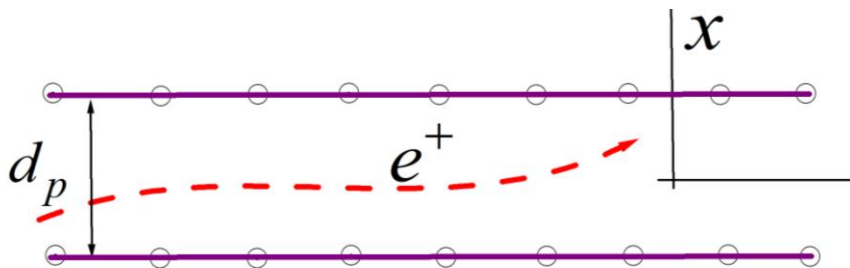


Рис. 1. Плоскостное каналирование позитрона: d_p – расстояние между атомными плоскостями кристалла. Траектория позитрона показана пунктирной линией.

Поперечные колебания позитронов в процессе движения имеют вид $x(t) = x_m \sin(\Omega_0 t)$, где x – компонента координаты позитрона, перпендикулярная к атомной плоскости ($x = 0$ соответствует половине расстояния между атомными плоскостями, см. рис. 1), $\Omega_0 = 2\pi/T$ – частота поперечных колебаний, период которых T . Максимальное значение амплитуды поперечных колебаний $(x_m)_{max} = d_p/2$. Гармонический характер поперечного движения делает плоскостное каналирование позитронов схожим с движением электронов в поле линейно-поляризованной лазерной волны.

Если плоская линейно-поляризованная волна движется навстречу электрону в направлении против оси z (рис. 2), то напряженность электрического поля в такой волне имеет вид:

$$\epsilon = -\epsilon_0 \sin \delta, \quad (3)$$

где фаза волны $\delta = \omega_0(t + z/c)$, а ω_0 – частота лазерной волны. Для каналирования в поле (1) напряженность электростатического поля для позитронов, $\epsilon(x)$ является линейной функцией поперечной координаты x .

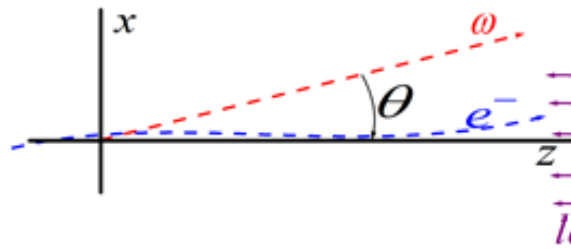


Рис. 2. Встречное взаимодействие лазерного луча, движущегося против оси z с релятивистским электроном (пунктирная линия), движущимся в среднем вдоль оси z . Излучаемый электроном фотон с частотой ω вылетает под углом $\theta \sim 1/\gamma$ к вектору скорости электрона

Уравнения движения электрона при плоскостном каналировании в потенциале (1) и в поле лазерной волны (3) можно записать в виде [5, 6, 8]

$$\begin{aligned} x(t) &= x_m \sin(\Omega_0 t), \\ z(t) &= ct \left(1 - \frac{1}{2\gamma^2} - \frac{\langle \beta_{\perp}^2 \rangle}{2} \right) - \frac{\Omega_0}{8c} x_m^2 \sin(2\Omega_0 t), \end{aligned} \quad (4)$$

где угловые скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение по периоду поперечных осцилляций, $\beta_{\perp}$ – поперечная скорость. В нашем случае поперечное движение одномерно и совершается вдоль оси x , то есть поперечная скорость есть $\beta_x(t) = (x_m \Omega_0 / c) \cos(\Omega_0 t)$. Соответственно, среднее значение квадрата поперечной скорости будет $\langle \beta_{\perp}^2 \rangle = (x_m \Omega_0)^2 / 2c^2$. Траектории в кристалле и в поле лазера отличаются значениями двух параметров в (4) амплитудой поперечного движения, x_m ,

$$x_m = \begin{cases} \sqrt{2} \frac{v_0 c}{\Omega_0 \gamma}, & \text{лазер} \\ \frac{d_p}{2} \sqrt{\frac{E_{\perp}}{U_m}}, & \text{кристалл} \end{cases} \quad (5)$$

и частотой поперечного движения, Ω_0 ,

$$\Omega_0 = \begin{cases} (1 + \beta_0) \omega_0, & \text{лазер} \\ (2c/d_p) \theta_L, & \text{кристалл} \end{cases} \quad (6)$$

где θ_L – угол Линдхарда (2). Поперечная энергия $E_{\perp}$ позитрона при каналировании является интегралом поперечного движения [8]

$$E_{\perp} = \gamma m c^2 \beta_{\perp}^2 / 2 + U(x), \quad (7)$$

где m – масса покоя электрона (позитрона), β_0 – не зависящая от времени «продольная» скорость электрона, которая определяется как

$$\beta_0 = \langle \beta_z \rangle = 1 - 1/2\gamma^2 - \langle \beta_{\perp}^2 \rangle / 2, \quad (8)$$

где первый член в правой части (7) представляет собой нерелятивистское выражение для кинетической энергии, но взятой с релятивистской массой. В выражениях (2)–(8) и в последующих формулах Лоренц-фактор γ не зависит от времени и определяется начальной энергией электрона (позитрона) до взаимодействия с внешним полем. Можно определить также «продольный» Лоренц-фактор как $\gamma_0 = (1 - \beta_0^2)^{-1/2}$. Как видно из (5), для лазера x_m убывает с ростом энергии электрона как $\sim E^{-1}$. При каналировании эта величина не зависит от полной энергии.

Релятивистские инварианты движения

Взаимодействие электронов с интенсивными лазерными полями характеризуется лоренц-инвариантным безразмерным параметром поля v_0 [2, 9]:

$$v_0^2 = \frac{e^2 E_0^2}{2m^2 c^2 \omega_0^2}, \quad (9)$$

где E_0 – амплитуда напряжённости лазерной волны, частота которой ω_0 . Для современных тераваттных лазеров этот параметр становится порядка единицы, тогда как для петаваттных лазеров может достигать двух-трёх порядков. Для лазерной волны связь «полного» Лоренц-фактора, γ , с «продольным» Лоренц фактором выражается через инвариант (9) $\gamma = \gamma_0 \sqrt{1 + v_0^2}$. Именно величину γ следует отождествлять с начальной энергией электрона, попадающего в поле лазера. Параметр (9) имеет чисто классическое происхождение и характеризует интенсивность лазерной волны.

Нас будет интересовать также инвариант, определяющий квантовые эффекты отдачи фотонов при излучении и влияние спина на излучение [5]

$$a = \frac{2\hbar\Omega_0\gamma}{mc^2}. \quad (10)$$

Ещё один инвариантный параметр, определяющий то, на сколько внешнее поле можно считать сильным (параметр Швингера), имеет вид

$$\chi = \frac{e\hbar|F_{\mu\nu}p^\nu|}{m^2 c^4} = \begin{cases} \frac{eE_0\hbar}{m^2 c^3} (1 + \beta_0)\gamma, & \text{лазер} \\ \frac{|\nabla U|\hbar\gamma}{m^2 c^3}, & \text{кристалл} \end{cases} \quad (11)$$

где p^ν – импульс электрона (позитрона), а $F_{\mu\nu}$ – тензор внешнего электромагнитного поля. Квантовые эффекты в излучении становятся существенными при $\chi > 0,1$.

Важнейшей величиной, определяющей характер излучения релятивистских частиц, является параметр недипольности излучения D , который определяется соотношением между характерным углом излучения $\theta_\gamma \sim 1/\gamma$ и характерным углом отклонения электрона внешним полем $\theta_e \sim \beta_\perp$. Если $D = \beta_\perp \gamma \gg 1$, то это означает, что угол отклонения электрона внешним полем велик, гораздо больше характерного угла излучения. Такой режим излучения называется недипольным. В этом случае, с одной стороны, внешнее поле можно считать достаточно сильным, а с другой, излучение происходит с малого участка траектории, который можно считать частью окружности и для расчёта спектра излучения использовать известные формулы для синхротронного излучения. Если излучение носит дипольный характер, $D \ll 1$, то характерный угол излучения велик и покрывает внутри себя всю траекторию. Произведение $\beta_\perp \gamma$ является Лоренц-инвариантом, поэтому параметр недипольности D приобретает особую важность. Параметр D можно опередить через усреднённое по времени значение квадрата произведения $\beta_\perp \gamma$. Для нашего случая лазерного поля и каналирования имеем [5]:

$$D = \langle \beta_\perp^2 \gamma^2 \rangle^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{x_m \Omega_0}{c} \gamma = \begin{cases} v_0, & \text{для лазера,} \\ \sqrt{E_\perp E} / (mc^2), & \text{для кристалла,} \end{cases} \quad (12)$$

то есть для лазеров параметр недипольности D не зависит от энергии электронов, тогда как для каналирования он растёт с ростом энергии $\sim E^{1/2}$ и примерно равен $D \approx \theta_L \gamma$. Этим фактом обусловлены различия в поведении спектров излучения в кристаллах и полях лазеров с ростом энергии электронов (позитронов). При каналировании рост энергии пучка ведет к нарушению условий дипольного излучения и при достаточно высоких энергиях, когда $\theta_L \gamma > 1$, в радиационном спектре возникают нелинейные эф-

эффекты генерации высших гармоник. В случае лазеров появление нелинейных эффектов не зависит от энергии пучка налетающих частиц и полностью определяется интенсивностью лазерного поля, то есть параметром v_0 . Заметим, что при высоких энергиях, $\gamma \gg 1$, в выражении (12) с высокой точностью можно записать $D = \gamma \langle \beta_{\perp}^2 \rangle^{1/2}$, поскольку Лоренц-фактор можно считать не зависящим от времени.

Спектр фотонов

С учётом изложенного мы можем записать выражение для спектра фотонов, излучаемых релятивистскими частицами в поле линейно поляризованной лазерной волны и при плоскостном каналировании в виде одного выражения, которое зависит от двух инвариантов (10) и (12). Квантовые эффекты отдачи фотона и спина учитываются нами в рамках метода Байера–Каткова [1], который сводится к учёту влияния спина электрона (позитрона) на излучение и модификации частоты излучения в классических выражениях

$$\omega \rightarrow \omega E / (E - \hbar \omega) . \quad (13)$$

В знаменателе (13) стоит конечная энергия электрона (позитрона). Мы будем пользоваться безразмерной частотой (энергией) излучаемого фотона $u = \hbar \omega / E$, так что $0 < u < 1$. Тогда, в соответствии с выражением (13), введём для дальнейшего $u' \equiv u / (1 - u)$. Полярный угол излучения θ относительно оси z также удобно записывать в безразмерных единицах $\eta = \theta \gamma$, причём учтём, что для ультра-релятивистского движения всегда $\theta \ll 1$, тогда во всех выражениях $0 \leq \theta < \infty$.

Следуя работе [7] с учётом выражений (4)–(12) для числа фотонов dN , излучаемых на длине dz в интервал частот $(u, u + du)$ имеем

$$\frac{d^3 N}{du dz d\varphi} = \frac{\alpha}{\pi} \frac{D^2}{\lambda_c \gamma} \sum_{k=k_m}^{\infty} \left[g_k + \frac{uu'}{2} \left(g_k + \frac{i_z^2}{2D^2} \right) \right], \quad (14)$$

$$g_k = i_x^2 + \frac{1}{2D^2} \eta_k^2 i_z^2 - \sqrt{2} \frac{\eta_k}{D} i_x i_z \cos \varphi, \quad (15)$$

$$\eta_k = (ak/u - ak - D^2 - 1)^{1/2}, \quad (16)$$

$$i_x = (kS_1 + 2S_2)/A, \quad i_z = S_1, \quad (17)$$

$$S_1 = \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_m(B) J_{k+2m}(A), \quad (18)$$

$$S_2 = \sum_{m=-\infty}^{\infty} m J_m(B) J_{k+2m}(A), \quad (19)$$

$$A = 2\sqrt{2}u' D \eta_k \cos \varphi / a, \quad B = u' D^2 / 2a, \quad (20)$$

где $\alpha = e^2 / \hbar c = 1/137$ – постоянная тонкой структуры, $\lambda_c = \hbar / mc$ – комптоновская длина волны электрона, $J_m(x)$ – функция Бесселя порядка m . Выражение (14) следует проинтегрировать по азимутальному углу излучения $0 < \varphi < 2\pi$, который лежит в плоскости, перпендикулярной оси z и отсчитывается от оси x . Формулы (14)–(20) содержат в себе тот факт, что для заданного номера гармоники k существует максимальная частота излучения, u_{km} , то есть

$$0 < u < u_{km} = ak / (1 + D^2 + ak), \quad (21)$$

где максимальная частота u_{km} соответствует нулевому углу излучения η_k в (16). Это означает, что при суммировании по гармоникам в (14) может случиться так, что гармоника с номером k не может излучать на заданной частоте, и суммирование следует начинать с номера гармоники

$$k_m = 1 + \text{Int}[(1 + D^2)u'/a], \quad (22)$$

здесь функция $\text{Int}(x)$ означает целую часть от x .

Спектр интенсивности фотонов получается из (14) умножением на частоту излучения u . Интеграл от спектра интенсивности по частотам даёт полные потери энергии на излучение на единице длины, тогда как интеграл от спектра фотонов (14) даёт число излучаемых фотонов на единице длины. В дипольном приближении, $D \ll 1$, только член с $k = 1$ в сумме (14) даёт вклад в излучение. Спектр интенсивности фотонов в этом случае имеет строгий максимум на частоте $u = a/(1+a)$, после которого спектр обрывается. Выражение (14) в дипольном приближении, $D \ll 1$, существенно упрощается, что позволяет провести интегрирование по азимутальному углу и по частотам. В классическом случае, когда $u \ll 1$ (энергия излучаемого фотона много меньше энергии электрона), для числа фотонов, излучаемых на единице длины пути, получаем

$$\frac{dN}{dz} \equiv N_0 = \frac{2}{3c} \alpha \Omega_0 D^2. \quad (23)$$

Уравнения движения вида (4) хорошо известны в теории ондуляторного излучения, в которой также появляются суммы вида (18), (19) [8, 10].

Величина g_k в (15) соответствует классическому вкладу в излучение, то есть формулам классической электродинамики, в которых произведена замена (13). Член с произведением uu' в (14) представляет собой вклад спина в излучение. Видно, что вклад спинового члена существенен только для жёстких фотонов, энергия которых соизмерима с энергией самого излучающего электрона, $u \rightarrow 1$, что возможно если параметр квантовости (10) становится большим, $a \geq 1$.

Численные результаты

Результат (14) предыдущего рассмотрения показывает, что при одних и тех же значениях инвариантных параметров недипольности D и квантовости a спектры излучения в поле лазера и в кристалле не будут отличаться. Это означает, что если вычислить спектр излучения для одного из этих случаев, то будет ясна картина и для другого случая. Тем не менее на практике, как правило, задаются энергия пучка электронов (позитронов) и параметры кристалла (лазера). Характерные частоты лазеров составляют $\hbar\omega_0 \sim 1$ эВ. Частоты поперечного движения каналированных электронов (позитронов) с энергиями меньшими 1 ГэВ имеют такой же порядок величины.

Существенным отличием каналирования от лазеров является зависимость параметра недипольности каналированных частиц от их энергии $D \sim E^{1/2}$, в то время как для лазеров D не зависит от энергии. Кроме того, характерные частоты излучения для лазеров больше, чем при каналировании и растут с ростом энергии пучка быстрее. Так, в дипольном приближении характерные частоты излучения при каналировании растут с ростом энергии пучка как $\omega \sim E^{3/2}$. В случае лазеров эта зависимость такая же, как и для ондуляторного излучения $\omega \sim E^2$. Эти факторы приводят к тому, что при одних и тех же энергиях пучка спектры излучения для лазеров распространяются на область существенно более высоких частот, а квантовые эффекты в излучении при $v_0 \geq 1$ начинают проявляться уже при энергиях свыше 10 ГэВ, когда излучение при каналировании носит существенно классический характер.

Важнейшим отличием кристаллов от лазеров является то, что в кристаллах инварианты a и D не являются независимыми и, для рассматриваемого нами случая, связаны соотношением

$$D = a \frac{d_p mc}{4\hbar} \left(\frac{E_\perp}{2U_m} \right)^{1/2} \quad (24)$$

Таким образом, при каналировании возможны только такие значения a и D , которые лежат на линии (24) в пространстве $(a - D)$, тогда как для лазеров никаких ограничений на выбор этих параметров нет.

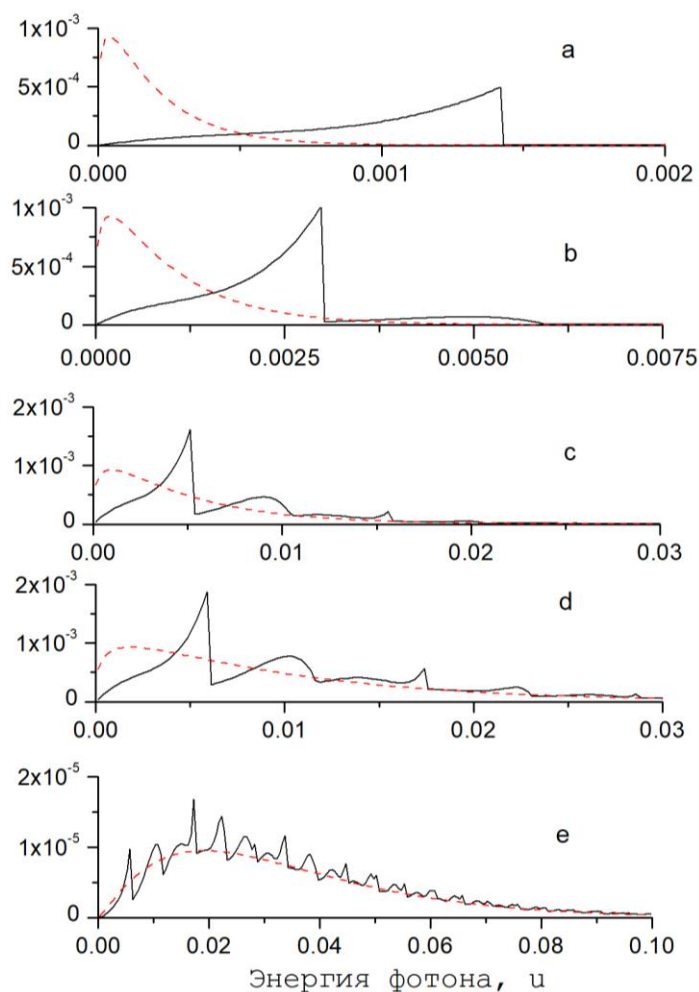


Рис. 3. Спектры интенсивности излучения позитронов разных энергий, каналированных в кристалле кремния (110): а – 600 МэВ; б – 1 ГэВ; с – 5 ГэВ; д – 10 ГэВ; е – 20 ГэВ. Пунктирные линии – синхротронное приближение

На рис. 3 представлены расчёты спектров интенсивности излучения для позитронов с энергиями от 600 МэВ до 20 ГэВ в кристалле кремния вдоль плоскостного направления (110). В этом случае $U_m = 21$ эВ, $d_p = 1,92$ Å. Расчёты выполнены для поперечной энергии позитрона $E_{\perp} = 0,9U_m$. Пунктирные линии соответствуют вычислениям по стандартным синхротронным формулам [1].

Рис. 3 наглядно иллюстрирует процесс быстрого роста вклада высших гармоник с ростом энергии позитронов. Интенсивность излучения проинтегрирована по азимутальному углу φ и задана в единицах $(1/\mu\text{т})$ (это выражение (14), умноженное на $u = \hbar\omega/E$).

В табл. 1 приводится зависимость параметров a и D от энергии для спектров, показанных на рис. 3 и лежащих на линии (24). Видно, что при энергиях 600 МэВ и 1 ГэВ спектр излучения носит дипольный характер с ярко выраженным одиночным максимумом.

Таблица 1

Зависимость инвариантных параметров a и D от энергии для плоскостного каналирования позитронов в кремнии (110)

Энергия пучка, ГэВ	0,6	1	5	10	20
Параметр $10 \cdot a$	0,25	0,32	0,72	1,0	1,4
Параметр D	0,21	0,27	0,6	0,85	1,2

Для энергий пучка 5, 10 и 20 ГэВ максимум первой гармоники приходится на энергии, соответственно, 26, 59 и 117 МэВ, причём в последнем случае спектр хорошо описывается синхротронной кривой (см. рис. 3е). Видно, что даже для энергии 20 ГэВ, $a \ll 1$, а значит спектр излучения всегда лежит в области частот, которые на много меньше энергии позитрона. Параметр Швингера максимален для энергии позитронов 20 ГэВ и равен в этом случае $\chi = 0.013$. Квантовые эффекты в излучении начинают проявляться только при $\chi \geq 0.1$. То есть, все спектры на рис. 3 имеют классическую природу.

На рис. 4 показан спектр излучения при встречном взаимодействии лазерной волны с электроном, энергия которого 20 ГэВ при $v_0 = 2$. В этом случае $a = 0.38$ и $\chi = 0.54$, то есть, в отличие от каналирования, квантовые эффекты будут явно проявляться. Интенсивность на рис. 4 дается в безразмерных единицах N_0 (23), взятых в $(1/\mu\text{m})$. При внешнем сходстве формы спектра на рис. 4 с спектром при каналировании (рис. 3е), спектр для лазерной волны распространяется на область частот порядка энергии самого электрона. Кроме того, замечен вклад спина в излучение (кривая 2 на рис. 4). Рис. 4 представляет собой спектр излучения, который невозможно реализовать при каналировании, так как параметры a и D не удовлетворяют уравнению (24).

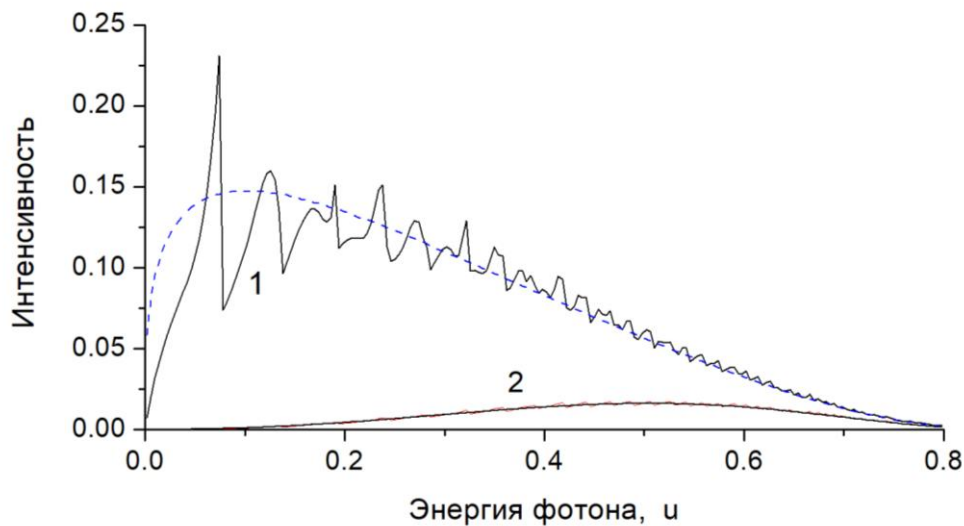


Рис. 4. Спектр интенсивности излучения электронов с энергией 20 ГэВ при встречном взаимодействии с лазерным излучением с энергией фотонов $\hbar\omega_0 = 1.24$ эВ и $v_0 = 2$. Кривая 1 – полный спектр, кривая 2 – вклад спина, пунктирная линия – синхротронное приближение

Выводы

Таким образом показано, что спектральные характеристики излучения ультрарелятивистских электронов (позитронов) при каналировании и в поле интенсивной лазерной волны могут быть представлены в виде универсальной функции, зависящей от двух инвариантов – параметра недипольности D и параметра квантовости a . Несмотря на такое сходство, между ориентированными кристаллами и лазерами имеются существенные отличия, связанные с тем, что параметр недипольности каналированных частиц зависит от их энергии как $D \sim E^{1/2}$, в то время как для лазеров D от энергии не зависит. Это приводит к тому, что инварианты a и D при каналировании не являются независимыми и связаны соотношением (24), что накладывает существенные ограничения на их возможные значения. Для лазеров таких ограничений нет. Кроме того, характерные частоты излучения для лазеров больше, чем при каналировании, и растут с ростом энергии пучка быстрее.

Библиография

1. Uggerhoj U.I. The interaction of relativistic particles with strong crystalline fields // Rev. Mod. Phys. 2005. V. 77. P. 1131–1171.

2. Di Piazza A., Muller C., Hatsagortsyan K. Z., and Keitel C.H. Extremely high-intensity laser interactions with fundamental quantum systems // *Rev. Mod. Phys.* 2012. V. 84. P. 1177–1228.
3. Abramowicz H. et. al. Conceptual design report for the LUXE experiment // *The European Physical Journal Special Topics*. 2021. V. 230. P. 2445–2560.
4. Wistisen T.N., Di Piazza A., Knudsen H.V., Uggerhoj U.I. Experimental evidence of quantum radiation reaction in aligned crystals // *Nature Communications*. 2018. V. 9, Art. N 795.
5. Хоконов А.Х., Хоконов М.Х., Киздермишов А.А. Перспективы получения фотонов высоких энергий ультрарелятивистскими электронами в поле тераваттных лазеров и в кристаллах // *ЖТФ*. 2002. Т. 72, В. 11, С. 69–75.
6. Wistisen T.N. and Di Piazza A. Impact of the quantized transverse motion on radiation emission in a Dirac harmonic oscillator // *Phys. Rev. A*. 2018. V. 98. P. 022131.
7. Khokonov M.Kh. On the status of channeling radiation and laser based radiation sources // *Physics Letters B*. 2023. V. 846. Art. No. 138208.
8. Beloshitsky V.V., Komarov F.F. Electromagnetic radiation of relativistic channeling particles (the Kumakhov effect) // *Phys. Rep.* 1982. V. 93. P. 117–197.
9. Ритус В.И. Радиационные эффекты и их усиление в интенсивном электромагнитном поле // *Труды ФИАН*. 1986. Т. 168, №. 53. С. 141–155.
10. Алферов Д.В., Башмаков Ю.А., Бессонов В.Г. Ондюляторное излучение // *Труды ФИАН*. 1975. Т. 80. С. 100–133.

ПОСТРОЕНИЕ МАТРИЦЫ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

*Кудеева Ф.Х.¹, Вешнева И.В.²

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

²*Саратовский национальный исследовательский
государственный университет им. Н.Г. Чернышевского*

*kfatimat@yandex.ru

В работе для определения матрицы коэффициентов теплопроводности построена математическая модель. Найдены тепловые потоки многослойной среды. Функциональные зависимости температуры, отражающие теплофизические свойства определены из решения задачи с фазовыми переходами. Проведены численные расчеты на ЭВМ.

Ключевые слова: коэффициент теплопроводности, температурное поле, тепловой поток, временной переход, фазовый переход.

CONSTRUCTION OF A MATRIX OF THERMAL CONDUCTIVITY COEFFICIENTS

Kudayeva F.Kh.¹, Veshneva I.V.²

¹*Kabardino-Balkarian State University*

²*Saratov National Research University named after N.G. Chernyshevsky*

In this paper, a mathematical model is constructed to determine the matrix of thermal conductivity coefficients. The heat fluxes of a multilayer medium are found. Functional temperature dependences reflecting thermophysical properties are determined from solving the problem with phase transitions. Numerical calculations were carried out on a computer.

Keywords: coefficient of thermal conductivity, temperature field, heat flow, time transition, phase transition.

В настоящее время при исследовании теплопередачи в средах с фазовыми переходами значительное внимание уделяется теплопроводности. При низкотемпературном воздействии на биологические ткани возникают границы раздела фаз.

При низкотемпературном воздействии одной из основных задач является задача распространения температуры по глубине биологической ткани. Как показывают теоретические исследования, создание точной математической модели такого процесса требует учета зависимости коэффициента теплопроводности от температуры и ее градиента.

Задачи расчета теплопередачи через многослойную среду путем теплопроводности с возможностью возникновения в отдельных слоях фазовых переходов возникают в криомедицине, криобиологии и в других областях [1, 2].

Расчет переноса теплоты (холода) в многослойных средах является сложной нелинейной задачей, не имеющей аналитического решения. Но для определения таких параметров как максимальные размеры замораживания, криопоражения и теплового возмущения особый интерес представляют стационарные задачи.

Математическая модель при низкотемпературном воздействии дает возможность определить зависимости, отражающие теплофизические свойства слоев биологической ткани.

Цель работы – построение математической модели матрицы коэффициентов теплопроводности при низкотемпературном воздействии на биологические ткани.

Объект исследования – многослойная среда биологической ткани при низкотемпературном воздействии.

Предмет исследования – матрица коэффициентов теплопроводности, низкотемпературное воздействие на биологическую ткань, математическое моделирование.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) определить функциональные зависимости температуры от толщины слоя биологической ткани;
- 2) вывести формулу для расчета коэффициента теплопроводности при низкотемпературном воздействии на биологические ткани;
- 3) а основе построенной математической модели провести расчеты на ЭВМ.

В работе использованы методы решения дифференциальных и матричных уравнений, теории вероятностей и математической статистики.

Полученные результаты найдут применение в криомедицине для расчета режимов низкотемпературного воздействия на биологическую ткань для многослойной среды эпидермиса.

Построение математической модели определения матрицы коэффициентов теплопроводности

Рассмотрим теплопроводность через эпидермис биологической ткани, где слои характеризуются теплофизическими свойствами, и построим математическую модель определения матрицы коэффициентов теплопроводности для многослойной среды эпидермиса при низкотемпературном воздействии.

Слои биологической ткани для моделирования разбиты на равномерные одинаковые ячейки (рис. 1).

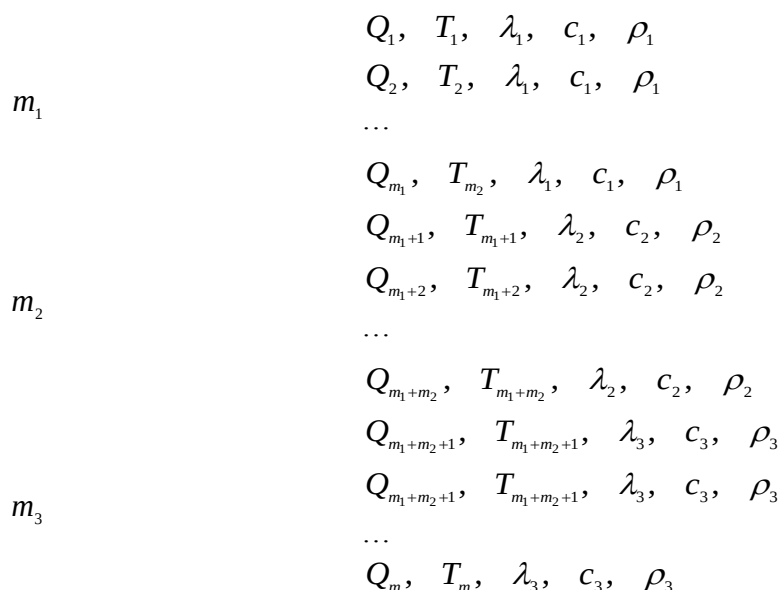


Рис. 1. Схема многослойной среды эпидермиса биологической ткани

Пусть $Q = \{q_j\}$, $j = 1, 2, \dots, m$ – значения количества теплоты (холода) в каждом слое эпидермиса биологической ткани, m – общее число слоев эпидермиса биологической ткани, j – номер слоя. Пусть Δt – промежуток времени перехода передачи количества теплоты (холода) из k -го слоя в $k+1$ слой.

Теплообмен в многослойной среде при низкотемпературном воздействии на биологическую ткань можно представить как процесс с дискретным шагом по времени и по координате, т. е., считая Δt постоянным числом, заменим непрерывное время t его дискретными моментами: $t_i = i \cdot \Delta t$, где i – целочисленные моменты условного времени. Далее будем считать, что тепловые свойства равномерно распределены по объему слоев биологической ткани.

Таким образом, связь между векторами состояния до и после k -го перехода описывается следующей матричной формулой [3, 4]:

$$Q^{k+1} = PQ^k, \quad (1)$$

где P – матрица переходных вероятностей, элементы которой p_{ij} показывают вероятность перехода количества теплоты (холода) из i -й ячейки в j -ую ячейку слоя биологической ткани.

Изменения количества теплоты (холода) между двумя соседними ячейками слоя j и $j+1$ в течение одного временного перехода при различных температурах T_1 и T_2 описываются формулами

$$\begin{aligned} Q_j^{k+1} &= Q_j^k - \Delta Q_j^k = Q_j^k - \lambda_j S (T_j^k - T_{j+1}^k) \frac{\Delta t}{\Delta x} = \\ &= Q_j^k - \lambda_j S \left(\frac{Q_j^k}{c_j \rho_j V_j \Delta x_j} - \frac{Q_{j+1}^k}{c_j \rho_j V_{j+1} \Delta x_{j+1}} \right) \Delta t = \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} &= \left(1 - \frac{\lambda_j S \Delta t}{c_j \rho_j V_j \Delta x_j} \right) Q_j^k + \frac{\lambda_j S \Delta t}{c_j \rho_j V_{j+1} \Delta x_{j+1}} Q_{j+1}^k; \\ Q_{j+1}^{k+1} &= Q_{j+1}^k + \Delta Q_{j+1}^k = \\ &= \frac{\lambda_j S \Delta t}{c_j \rho_j V_j \Delta x_j} Q_j^k + \left(1 - \frac{\lambda_j S \Delta t}{c_j \rho_j V_{j+1} \Delta x_{j+1}} \right) Q_{j+1}^k, \end{aligned} \quad (3)$$

где λ_j – коэффициент теплопроводности, S_j – площадь поверхности ячейки биологической ткани, V_j – объем ячейки биологической ткани, c_j – теплоемкость слоя биологической ткани, ρ_j – плотность слоя биологической ткани, h_j , $j = 1, 2, \dots, m$ – толщина j -ой ячейки слоя.

Предположим, что результирующее распределение температур строится в поперечном направлении, что означает, что модель будет базироваться на одномерной цепи Маркова, и площади ячеек биологической ткани равны единице. Тогда имеют место следующие соотношения:

$$\frac{S}{V_j} = \frac{1}{\Delta x_j}, \quad \frac{S}{V_{j+1}} = \frac{1}{\Delta x_{j+1}}. \quad (4)$$

С учетом (4), соотношения (2), (3) могут быть записаны в матричной форме

$$\begin{pmatrix} Q_{j+1}^k \\ Q_{j+1}^{k+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(1 - \frac{\lambda_j \Delta t}{c_j \rho_j \Delta x_j^2} \right) & \frac{\lambda_j \Delta t}{c_j \rho_j \Delta x_{j+1}^2} \\ \frac{\lambda_j \Delta t}{c_j \rho_j \Delta x_j^2} & \left(1 - \frac{\lambda_j \Delta t}{c_j \rho_j \Delta x_{j+1}^2} \right) \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Из (2) находим формулу для расчета коэффициента теплопроводности слоев биологической ткани

$$\lambda_j = \frac{(Q_j^{k+1} - Q_j^k) V_j \Delta x_j R_j V_{j+1} \Delta x_{j+1}}{(Q_{j+1}^{k+1} V_j \Delta x_j - Q_j^k V_{j+1} \Delta x_{j+1}) M}, \quad (6)$$

где $R_j = c_j \rho_j$, $M = S \Delta t$.

Из (3) получаем

$$\lambda_j = \frac{R_j (Q_{j+1}^{k+1} - Q_{j+1}^k) V_j \Delta x_j V_{j+1} \Delta x_{j+1}}{M (Q_j^k V_{j+1} \Delta x_{j+1} - Q_{j+1}^k V_j \Delta x_j)}. \quad (7)$$

Количество теплоты (холода), передаваемое за один временной интервал верхнему ($j=1$) слою и нижнему ($j=m$) слою биологической ткани вычислим по формулам:

$$Q_1^{k+1} = Q_1^k + \alpha_1 S (T_{\text{вс.л}}^k - T_1^k) \Delta t, \quad (8)$$

$$Q_m^{k+1} = Q_m^k + \alpha_2 S (T_{\text{нсл.2}}^k - T_m^k) \Delta t, \quad (9)$$

где α_1, α_2 – коэффициенты теплопередачи, $T_{\text{вс.л}}^k$ – температура воздуха над верхним слоем биологической ткани, $T_{\text{нсл.2}}^k$ – температура воздуха под нижним слоем биологической ткани, причем $T_{\text{вс.л}}^k$ и $T_{\text{нсл.2}}^k$ имеют постоянные значения в стационарном случае.

Для проверки закона сохранения полного запаса количества теплоты в объеме всех слоев биологической ткани строится переходная матрица вероятностей из k -го слоя в $k+1$ -слой. Переходная матрица описывает эволюцию аддитивного свойства, подчиненного закону сохранения полного запаса количества теплоты в объеме всех слоев биологической ткани. Поэтому сумма элементов матрицы в каждом столбце должна быть равна единице, а суммы элементов по строкам в общем случае не равны единице, что свидетельствует о неравномерности асимптотического распределения запасов теплоты (холода) по слоям. Элементы матрицы не должны быть также отрицательными, что накладывает ограничение на выбор продолжительности временного перехода, размера ячейки и количества слоев. При невыполнении этого условия вычислительная процедура оказывается неустойчивой.

Структура матрицы переходных вероятностей имеет вид

$$\begin{array}{cccccc} p_{11} & p_{12} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ p_{21} & p_{22} & p_{23} & \dots & 0 & 0 \\ 0 & p_{32} & p_{33} & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \dots & p_{m-1,m-1} & p_{m-1,m} \\ 0 & 0 & \dots & \dots & p_{m,m-1} & p_{m,m} \end{array} \quad (10)$$

где

$$p_{j+1,j} = \frac{\lambda_j \Delta t}{R_j \Delta x^2}, \quad p_{j-1,j} = \frac{\lambda_{j-1} \Delta t}{R_j \Delta x^2}, \quad (11)$$

где Δx – размер ячейки (площадь поверхности и объем ячейки). Т. к. $S=1$, то объем зависит от толщины h_j , $j = 1, 2, \dots, m$. Суммарная вероятность матрицы переходных вероятностей равна единице

$$p_{j,j} + p_{j+1,j} + p_{j-1,j} = 1. \quad (12)$$

Для определения теплового потока используем формулу

$$Q_j^k = \rho_j c_j \Delta x_j T_j^k, \quad j = 0, 1, 2, \dots, m. \quad (13)$$

Входными данными модели являются: количество ячеек, размер ячейки (толщина ячейки, площадь ячейки равна единице), плотность слоя биологической ткани, теплоемкость слоя биологической ткани, коэффициент теплообмена с окружающей средой, значение температуры внутри слоя биологической ткани, количество временных переходов из одного слоя в другой слой.

Построение матрицы коэффициентов теплопроводности при плоско-параллельной гипотермии (стационарный случай)

Рассмотрим случай плоскопараллельной гипотермии и криодеструкции биологической ткани в медицине (стационарный случай).

Для построения матрицы коэффициентов теплопроводности выбрана линейная зависимость температуры от толщины слоя эпидермиса

$$T(x) = -13,892x + 31,728. \quad (14)$$

Достоверность аппроксимации температуры зависимостью (14) составляет 99,64 %.

Расчеты можно провести, используя функциональную зависимость температуры от пространственной переменной, описываемой квадратичной функцией

$$T(x) = 6,2718x^2 - 15,831x + 31,828. \quad (15)$$

Достоверность аппроксимации температуры зависимостью (15) составляет 99,76 %.

Зависимость (15) носит колебательный характер, что плохо при низкотемпературном воздействии на биологическую ткань, поэтому для расчета выбрана (14).

Протяженность рогового слоя эпидермиса составляет до 10 мкм, толщина от 100 нм до 1 мкм, количество слоев от 15 до 20 в толстой коже, от 3 до 4 слоев в тонкой коже.

Разобьем роговой слой на три слоя, а также разобьем слои на ячейки. Пусть протяженность каждой ячейки составляет 1 мкм.

Входными данными для расчетов на ЭВМ являются: количество (слоев) эпидермиса: 1-ый слой – 2, 2-ой слой – 2, третий слой – 3; количество (ячеек) – 3. Свободная граница области в расчетах равна 3,5. Область биологической ткани разбита по толщине эпидермиса с шагом 3,5/7, где число 7 – это общее количество слоев эпидермиса. Температуры по слоям найдены по формуле (11) и они соответственно равны: 24,782; 17,836; 10,89; 3,944; –3,002; –9,948; –16,894.

Полученные результаты – толщина и температура каждого слоя, которые представлены в матрицах.

$$X = \begin{pmatrix} 0.5 & 0.5 & 0.5 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1.5 & 1.5 & 1.5 \\ 2 & 2 & 2 \\ 2.5 & 2.5 & 2.5 \\ 3 & 3 & 3 \\ 3.5 & 3.5 & 3.5 \end{pmatrix}, \quad T = \begin{pmatrix} 24.782 & 24.782 & 24.782 \\ 17.836 & 17.836 & 17.836 \\ 10.89 & 10.89 & 10.89 \\ 3.944 & 3.944 & 3.944 \\ -3.002 & -3.002 & -3.002 \\ -9.948 & -9.948 & -9.948 \\ -16.894 & -16.894 & -16.894 \end{pmatrix}.$$

Теплоемкость в первом слое – 0,36; во втором слое – 0,36; в третьем слое – 0,37.

Плотность в первом слое – 0,12; во втором слое – 0,14; в третьем слое – 0,15.

Площади ячеек равны единице, а объем зависит от толщины ячеек слоя.

Суммарное время воздействия (секунд) составляет:

- первый слой – 4,28571428571429;
- второй слой – 8,57142857142857;
- третий слой – 12,8571428571429;
- четвертый слой – 17,1428571428571;
- пятый слой – 21,4285714285714;
- шестой слой – 25,7142857142857;
- седьмой слой – 30.

Коэффициент теплоотдачи в верхний слой биологической ткани составляет – 0,5, а коэффициент теплоотдачи под нижний слой биологической ткани – 0,4, температура внешней среды биологической ткани – 28, температура под нижним слоем биологической ткани – 36.

Применяя формулу (13) найдены тепловые потоки по слоям биологической ткани

$$Q = \begin{pmatrix} 0,53552912 & 0,53552912 & 0,53552912 \\ 0,7705152 & 0,7705152 & 0,7705152 \\ 0,823284 & 0,823284 & 10,823284 \\ 0,3975552 & 0,3975552 & 0,3975552 \\ -0,416527 & -0,416527 & -0,416527 \\ -1,656342 & -1,656342 & -1,656342 \\ -3,28165 & -3,28165 & -3,28165 \end{pmatrix}.$$

Искомая матрица коэффициентов теплопроводности

$$\lambda = \begin{pmatrix} 0,09167997706206 & 0,091679977062062 & 0,091679977062062 \\ 0,00110622549875 & 0,001106225498759 & 0,001106225498759 \\ 0,17187109722689 & 0,171871097226895 & 0,171871097226895 \\ 0,05707387743393 & 0,05707387743393 & 0,05707387743393 \\ 0,07340242529255 & 0,07340242529255 & 0,07340242529255 \\ 0,11916360421385 & 0,11916360421385 & 0,11916360421385 \\ 0,47889411184256 & 0,478894111842568 & 0,47889411184256 \end{pmatrix}.$$

Полученные результаты показывают изменение коэффициента теплопроводности эпидермиса по выделенным слоям.

Что касается других слоев кожи (дерма, гиподерма), то этот вопрос остается открытым. Это связано с тем, что низкотемпературное воздействие на эти слои в силу их сложной структуры (наличие кровеносных сосудов и др.) может привести к необратимым процессам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построена матрица коэффициентов теплопроводности в многослойной среде эпидермиса биологической ткани при низкотемпературном воздействии.

Как видно из матрицы, значение коэффициента теплопроводности зависит от следующих параметров: толщины слоя биологической ткани, теплоемкости, плотности, температуры биологической ткани. Значение коэффициента теплопроводности увеличивается с увеличением толщины слоя, что означает, что чем глубже располагается слой биологической ткани, подлежащий низкотемпературному воздействию, тем температуру воздействия на биологическую ткань рекомендуется понижать.

Библиография

1. Кудаева Ф.Х., Кайгермазов А.А. Хашхожева Д.А. Задача со свободными границами в медицине // Южно-Сибирский научный вестник. 2022. № 6. С. 8–12.
2. Кудаева 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.
3. Мизонов В.Е., Митрофанов А.В., Басова Е.В., Шуина Е.А. Теоретическое исследование нелинейной теплопроводности в многослойной среде с фазовыми переходами в слоях // Вестник ИГЭУ. 2020. Вып. 1. С. 53–59.
4. Мизонов В.Е., Митрофанов А.В., Басова Е.В., Шуина Е.А. Ячеечная модель теплопроводности в многослойной среде с переменным числом слоев // Вестник ИГЭУ. 2020. Вып. 3. С. 51–57.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ С ТВЕРДЫМИ ПОДЛОЖКАМИ: РОЛЬ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В ПРОЦЕССАХ СМАЧИВАНИЯ И РАСТЕКАНИЯ

*Ахкубеков А.А.¹, Ахкубекова С.Н.², Узденов Э.М.¹

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

²Кабардино-Балкарский аграрный университет им. В.М. Кокова

*dis1@kbsu.ru

В работе рассматриваются физико-химические аспекты взаимодействия между жидкими металлами и поверхностями твердых металлических подложек, приводящие к смачиванию и растеканию, а также анализируется влияние зарождения и роста интерметаллидов на эти процессы. Анализ показал, что указанные процессы подвержены влиянию как структуры, так и физико-химического состояния поверхности подложки, которая может представлять собой чистый металл, сплав переменного состава или интерметаллид. Установлено, что роль интерметаллидов в каждом конкретном случае различна: могут как ускорять процессы так и замедлять их, а в отдельных случаях вообще не взаимодействовать с жидкостью. Предпринята попытка объяснить механизм и природу указанных зависимостей.

Ключевые слова: интерметаллиды, подложка, смачивание, растекание, структура, жидкость, процессы.

INTERACTION OF METAL MELTS WITH SOLID SUBSTRATES: THE ROLE OF INTERMETALLIDES IN WETTING AND SPREADING PROCESSES

Akhkubekov A.A.¹, Akhkubekova S.N.², Uzdenov E.M.¹

¹ Kabardino-Balkarian State University

² Kabardino-Balkarian Agrarian University named after V.M. Kokov

The paper examines the physico-chemical aspects of the interaction between liquid metals and the surfaces of solid metal substrates, leading to wetting and spreading, and analyzes the effect of the nucleation and growth of intermetallides on these processes. The analysis showed that these processes are influenced by both the structure and the physico-chemical state of the substrate surface, which can be a pure metal, an alloy of variable composition or an intermetallic compound. It has been established that the role of intermetallides in each specific case is different, they can both accelerate and slow down processes, and in some cases do not interact with the liquid at all. An attempt is made to explain the mechanism and nature of these dependencies.

Keywords: intermetallides, substrate, wetting, spreading, structure, liquid, processes.

Введение

Смачивание – это физический процесс способности жидкой фазы распределяться по поверхности твердого тела в результате межмолекулярных взаимодействий [1, 2]. Как известно, смачивание бывает двух видов: иммерсионное (вся поверхность твёрдого тела контактирует с жидкостью) и контактное (состоит из трёх фаз – твердая, жидкая, газообразная).

Смачивание жидкими металлами металлических подложек является фундаментальным физическим процессом и объектом научных исследований [3, 4], и имеющим значительное влияние на множество технологий.

Первой кинетической стадией формирования переходного слоя является протекание химических реакций. Вторая стадия – смачивание и растекание расплавов, является следствием образования химических (металлических) связей в зоне контакта твердой и жидкой фаз. Под растеканием подразумевается процесс самопроизвольного распространения жидкости в виде фазового слоя по поверхности твердой фазы [5].

Цель статьи заключается в более глубоком анализе влияния химических соединений (интерметаллидов), возникающих в процессе взаимодействия смачивающего металлического расплава с твердой подложкой, растворяясь в которой (и / или растворяя подложку) зарождается и растет интерметаллид [6–10]. Также рассматриваются процессы смачивания и растекания, когда подложкой является интерметаллид [11–13]. Ожидается отличие в механизме процесса смачивания и растекания в последнем случае. К сожалению, в исследованиях, посвящённых указанной выше проблеме до сих пор не все изучено, и не до конца раскрыто. Решение данной проблемы усугубляется еще и тем, что пока не до конца разработан вопрос о механизме, природе зарождения и роста интерметаллидов как специфического процесса [14], так как свойства образующегося объекта (интерметаллида) существенным образом отличаются от исходных компонентов.

Таким образом, не сформирован единый взгляд на процессы смачивания и растекания расплава по поверхности подложек как чистых металлов, так и подложек переменного состава и интерметаллида. Поэтому этот вопрос является актуальным и требует дальнейших исследований.

Проанализируем более подробно случаи влияния образования интерметаллидов на смачивание и растекание при взаимодействии жидкости с поверхностью твёрдого тела [6–10]. Процессы, происходящие в этом случае, протекают за счет взаимного проникновения атомов (молекул) как из жидкости в твердое тело, так и из твердого в жидкое.

В работе [6] рассматривается механизм процесса смачивания и растекания алюминия по никелю, который имеет сложный характер и проходит в несколько стадий. Смачивание начинается с контакта расплавленного алюминия с поверхностью никеля, где в первую очередь происходит удаление оксидной пленки. Для этого требуется понижение поверхностной энергии никеля, что достигается за счет взаимодействия между алюминием и никелем. Граница расплавленного алюминия и никеля образует интерфейс, на котором взаимодействуют атомы и ионы. На стадии растекания, в области низких температур процессы растворения и диффузии на межфазной границе алюминий-никель играют важную роль. В области высоких температур, лимитирующим процессом является реактивная диффузия с образованием интерметаллидных фаз в зоне взаимодействия припоя с подложкой.

В процессе смачивания происходит также зарождение и рост интерметаллидных фаз Ni_2Al_3 и NiAl_3 . Эти фазы имеют значительную долю ионной составляющей химической связи, что приводит к понижению смачиваемости расплавом припоя. Образование интерметаллидных фаз изменяет условия смачивания и влияет на дальнейший процесс растекания.

Таким образом, согласно [6] «... процесс растекания алюминия по никелю в условиях пайки имеет сложный характер. Это связано с протеканием химического взаимодействия на границе алюминий – никель. Рост интерметаллидных фаз в результате реактивной диффузии, активируемой увеличением температуры, сдерживает растекание в области высоких температур. Это можно объяснить изменением условий смачивания в результате зарождения и роста интерметаллидных фаз состава Ni_2Al_3 и NiAl_3 , имеющих значительную долю ионной составляющей химической связи и, как следствие, пониженную смачиваемость расплавом припоя».

В работе [7] изучали взаимодействие припоя на основе алюминия при пайке титановых и титано-алюминивых конструкций. Указанная система является сложной эвтектической системой, т.е в этой системе образуются промежуточные интерметаллиды. С целью вызвать каталитическое действие в реакции образования интерметаллида TiAl_3 был использован свинец, так как образующийся интерметаллид влияет на смачивание и растекание. Как указывается в работе, энергия активации образования и роста интерметаллида TiAl_3 при введении паров свинца снижается в 2,5–3 раза. При этом наблюдается избирательное смачивание с образованием перед фронтом растекания ореола из фазы, обогащенной алюминием.

Таким образом, смачивание сопровождается образованием интерметаллида TiAl_3 , который с повышением температуры и увеличением времени выдержки ускоряет его рост, одновременно происхо-

дит растворение в жидкой фазе, резко активизирует этот процесс за счёт снижения энергии активации роста интерметаллида $TiAl_3$, что способствует интенсификации процессов смачивания и растекания.

В работе [8] исследовано растекание расплава различных концентраций на основе алюминия по поверхности стали Ст3 и меди. Установлено влияние зарождения и роста интерметаллида на смачивание и растекание. Изучены особенности микроструктуры формирующихся диффузионных слоёв. Оказалось, что максимальная скорость растекания расплавов по стали соответствует температуре 900 °С, что связано с возникновением интерметаллидной фазы. Изменение концентрации сплавов и подложки так же сказывается и на смачивании и растекании. Так же отмечается расслоение металла с вытеснением медной фазы на периферию образца.

Работа [9] посвящена способу формирования слоистых композиционных материалов в системе Ti–Al. Установлено влияние температурных режимов в жидкой фазе на скорость смачивания титанового пакета алюминиевым расплавом, что связано с протеканием химической реакции, в результате которой образуется интерметаллид $TiAl_3$.

Показано, что количество интерметаллидных фаз в зоне контакта увеличивается с повышением температуры. Причем, при более высоких температурах смачиваемость незначительно уменьшается.

С нашей точки зрения незначительное уменьшение смачивания при высоких температурах связано так же со следующими моментами.

При нагревании металла до определенной температуры ниже температуры плавления может происходить рост зерен в его структуре. Это может привести к изменениям в микроструктуре поверхности и визуально проявиться в виде микрошероховатости [15].

При поднятии температуры атомы в металлической структуре могут начать перемещаться, что может приводить к диффузии – процессу перемещения атомов внутри материала. Это может стимулировать рекристаллизацию, при которой металл может изменять свою структуру и формировать новые зерна с различной ориентацией. Эти процессы могут вызывать некоторую шероховатость на микроуровне.

Однако в определенных ситуациях микрошероховатость или неровности на поверхности могут создавать воздушные карманы или уменьшать фактическую площадь контакта между поверхностью и жидкостью. Это может снижать общее смачивание.

В исследовании [10] были проведены эксперименты в системе Fe–Sn, с целью изучения влияния интерметаллических соединений на смачивание и растекание, которые зарождаются и растут при взаимодействии расплавов с твердой металлической поверхностью. Отмечается, что образование интерметаллидов приводит к замене оксидного слоя и созданию чистой поверхности из интерметаллида. Это изменение поверхности значительно улучшает смачивание, так как интерметаллиды лучше смачиваются жидкими металлами, чем оксидные слои.

Таким образом, формирование интерметаллических соединений способствует разрушению оксидного слоя на поверхности подложки, что в результате улучшает процесс растекания.

Эти результаты имеют важное значение для понимания процессов смачивания и могут быть использованы в различных промышленных и научных областях, где важно взаимодействие между металлическими поверхностями и жидкими металлами.

Исходя из проведенных исследований [6–10], можно сделать вывод, что образование интерметаллидных фаз имеет значительное влияние на процессы смачивания и растекания жидких металлов на твердых металлических подложках. Интерметаллиды изменяют условия смачивания и могут способствовать интенсификации процессов расплавления и растекания, а также улучшению смачиваемости поверхности путем разрушения оксидного слоя. Однако необходимо провести дальнейшие исследования, чтобы полностью понять механизмы и влияние интерметаллидов на эти процессы.

В ряде работ [16–21] рассматриваются механизмы зарождения и рост интерметаллидов в контакте жидкой фазы с твердой металлической подложкой. Однако, к сожалению, при этом не акцентируются процессы смачивания и растекания, хотя, на наш взгляд, взаимодействие жидкой фазы с твердой, как обязательное, сопровождается процессом смачивания, так как силы взаимодействия между молекулами (атомами) жидкой фазы меньше сил взаимодействия между молекулами (атомами) жидкости и твердого тела. С другой стороны, это можно объяснить тем, что, видимо, авторы не ставили перед собой задачу рассматривания этих процессов.

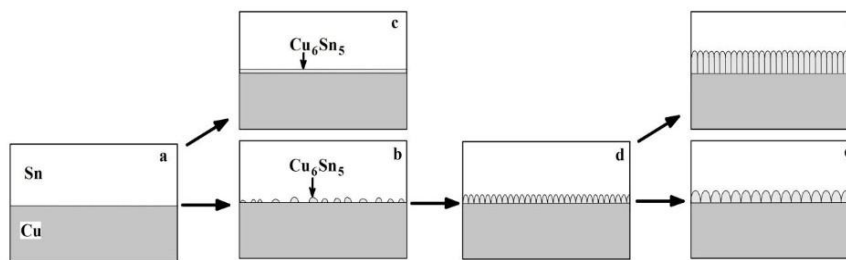


Рис. 1. Возможные варианты образования интерметаллида Cu_6Sn_5 на границе раздела Cu/Sn [16]

Для примера рассмотрим работу [16]. Показано, что на границе раздела твердая медь/жидкое олово (рис. 1а) образуются интерметаллические фазы Cu_6Sn_5 и Cu_3Sn . Структура этих фаз имеет столбчатую форму (рис. 1, d-f), а рост слоя Cu_6Sn_5 происходит из нескольких центров (рис. 1b), перпендикулярно границе раздела.

Измерена скорость роста интерметаллических фаз и выяснено, что на начальной стадии рост слоя происходит быстро, но при достижении толщины около 10 мкм скорость роста уменьшается. Это связано с тем, что на начальной стадии диффузия атомов меди в олово происходит через жидкую фазу, а на второй стадии – через твердый слой Cu_6Sn_5 .

Таким образом, данная работа посвящена природе и механизму образованию интерметаллидов при взаимодействии жидкой фазы с твердой, что очень важно при рассмотрении процессов смачивания и растекания

Во многих работах, например [22–27], также обсуждаются политермы углов смачивания расплавами различной природы (щелочные, переходные, низкотемпературные, [25] и др.) и подложек (пористые, переменного состава, не металлические [26] и др.), в которых отмечается образование интерметаллидов, однако, не рассматривается их роль в этих процессах. В работе [27] рассматривается природа сил, влияющих на процессы смачивания и растекания, при этом не конкретизируется возникновение интерметаллидов и их влияние на эти процессы.

Наконец, рассмотрим роль и влияние интерметаллидной подложки на процессы смачивания и растекания. Как отмечалось выше, работ, посвященных данной проблеме, немного [11–13], соответственно данное направление недостаточно исследовано и требует дальнейшего, более углубленного изучения.

В работе [11] рассматривается процесс взаимодействия поверхности стали жидким алюминием и влияние интерметаллидных слоев, возникавших при этом, на процесс смачивания стали алюминием. Образование интерметаллидов играет важную роль в процессе смачивания стали алюминием. Интерметаллиды на границе раздела металлов, такие как FeAl_3 , Fe_2Al_5 , FeAl_2 , FeAl , Fe_3Al и α -фазы, играют существенную роль при смачивании и растекании. При этом переходный интерметаллидный слой может включать в себя различные фазы в зависимости от состава интерметаллида и условий процесса.

Уникальность данного исследования состоит в том, что «для проведения исследования смачивания алюминием переходных слоев были изготовлены интерметаллиды следующих фаз: FeAl_3 ; Fe_2Al_5 ; FeAl_2 ; FeAl ; Fe_3Al . Интерметаллиды изготавливались путем сплавления стали 08кп и алюминия марки А7 в индукционной печи в атмосфере аргона. Затем из интерметаллида изготавливались пластинки размером 40х40 и толщиной 3 мм. Исследование смачивания интерметаллида алюминием марки А7 проводилось в соответствии с ГОСТ 23904-79 «Пайка. Метод определения смачивания материалов припоями» [11].

Установлено, что интерметаллид Fe_3Al , содержащий минимальное количество алюминия, демонстрирует наименьшую площадь растекания алюминия по поверхности. Это означает, что при использовании данного интерметаллида, процесс смачивания стали алюминием будет менее интенсивным.

Оказалось, что тип интерметаллида и подбор активатора повышают эффективность смачивания, что увеличивает площади растекания. Структура интерметаллидов и использование флюсов на основе эвтектической системы $\text{KF}-\text{AlF}_3$ и $\text{KF}-\text{LiF}$ позволяет достичь максимальных значений характеристик смачивания (рис. 2).

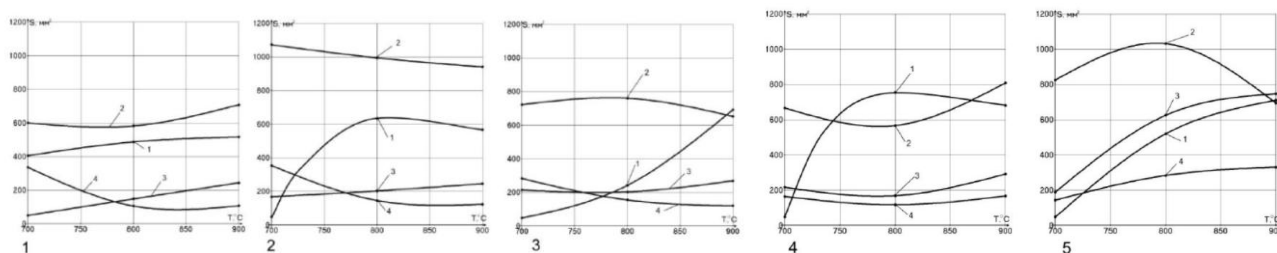


Рис. 2. Зависимость площади от температуры процесса при активации поверхности:
1 – Fe_3Al , 2 – FeAl , 3 – FeAl_2 , 4 – Fe_2Al_5 , 5 – FeAl_3 флюсами 1 – $\text{KCl-NaCl-Na}_3\text{AlF}_6\text{-NaF}$,
2 – KF-Li , 3 – $\text{K}_2\text{F}_6\text{Ti}$, 4 – $\text{K}_2\text{F}_6\text{Zr}$ [11]

Таким образом, выбор интерметаллида и активатора флюса является важным фактором для оптимизации процесса смачивания стали алюминием. Исследования показывают, что использование интерметаллида Fe_3Al и флюсов на основе эвтектической системы KF-AlF_3 и KF-LiF позволяет достичь наилучших результатов в этом процессе.

Анализ работы [12] показывает, что концентрационное распределение и структура взаимодействующих металлов имеют существенное влияние на поверхностные характеристики расплавов. Например, форма и размер пятен на подложке при смачивании и растекании существенно отличаются в зависимости от концентрации компонентов и их местоположения вдоль подложки.

Также было установлено, что в контактных прослойках, полученных в нестационарно-диффузионном режиме, образуются новые фазы, такие как интерметаллиды, которые также оказывают влияние на поверхностные характеристики расплавов. Концентрации этих фаз указываются на диаграмме состояния и проявляются в структуре контактных прослоек.

Связь между диаграммой состояния и поверхностными характеристиками расплавов при смачивании и растекании позволяет более точно понять и предсказать поведение расплавов на поверхности подложек переменного состава. Это важно для разработки эффективных методов получения и нанесения дозированных капель металлических жидкостей одинакового размера.

В исследовании [13] было уделено внимание изучению смачивания интерметаллидных подложек FeNi , NiNi , NiAl и Ni_3Sn_2 , краевых углов смачивания и работы адгезии (рис. 3).

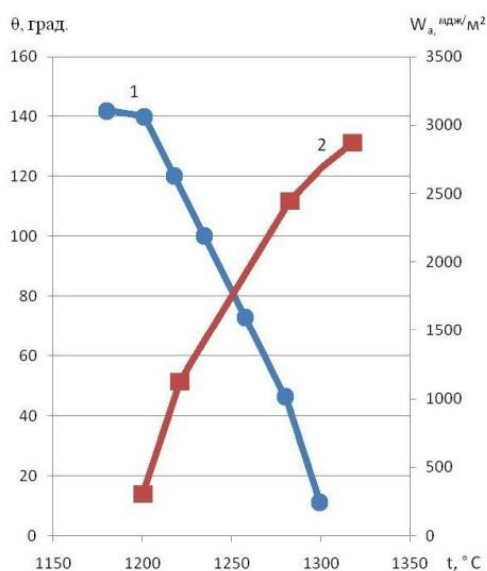


Рис. 3. Температурная зависимость краевого угла смачивания (1) и работы адгезии (2) в системе (Cu-Fe-Ni) – карбид титана (TiC)

Исследование показало, что система (Cu-Fe-Ni) – интерметаллид характеризуется удовлетворительным смачиванием ($\theta < 90^\circ$) и низкими значениями межфазной энергии. Это говорит о том, что

«d таких системах разница химических потенциалов компонентов в твердой и жидкой фазах приводит к частичному растворению интерметаллида и локальному охлаждению металлического расплава».

Таким образом, исследование смачивания интерметаллидов в системе Cu–Fe–Ni – интерметаллид позволяет оценить их совместимость с расплавами и определить их влияние на микроструктуру сплава при литье в песчаную форму.

Заключение

Интерметаллиды изменяют условия смачивания и могут способствовать интенсификации процессов смачивания и растекания

Путем разрушения оксидного слоя, что способствует значительному улучшению смачивания.

Микроструктура формирующихся диффузионных слоев также играет значительную роль при повышении температуры, в процессах смачивания и растекания, что связано с ростом зерен в металлической структуре и диффузией атомов внутри материала и возникновением микрошероховатости.

Структура интерметаллида и активатора флюса так же является важным фактором для оптимизации процесса смачивания.

Таким образом, образование интерметаллидных фаз играет важную роль в процессах смачивания и растекания жидких металлов на твердых металлических подложках. Исследования в этой области помогут разработать эффективные методы и оптимизировать процессы смачивания и растекания для различных промышленных и научных приложений.

Библиография

1. Пиралишвили Ш.А., Шалагина Е.В., Каляева Н.А., Попкова Е.А. Молекулярная физика. Термодинамика. Конденсированные состояния. СПб.: Лань, 2022. 200 с.
2. Попова А.А., Попова Т.Б. Физическая химия. СПб.: Лань, 2021. 496 с.
3. Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б. Смачиваемость поверхностей твердых тел расплавами щелочных металлов и сплавами с их участием. Теория и методы исследования // ТВТ. 1994. Т. 34, № 4. С. 590–626.
4. 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.
5. Аллас А.А. Лазерная пайка в производстве радиоэлектронной аппаратуры / под ред. В.П. Вейко, В.С. Новосадова. СПб.: СПбГУ ИТМО, 2007. 134 с.
6. Чуларис А.А., Чумаченко Г.В., Селезнев П.И. Кинетика растекания алюминия на никеле в условиях пайки // Вестник ДГТУ. 2006. Т. 6, № 2. С. 110–114.
7. Шашкин О.В. Вакуумная контейнерная пайка титановых и титано-алюминевых конструкций припоями на основе алюминия: автореф. дис... канд. тех. наук. Тольятти, 2006. 24 с.
8. Виттюнин М.А. Растекание расплава на основе алюминия по поверхности твердых тел и особенности микроструктуры закристаллизованных материалов: автореф. дис... канд. хим. наук. Челябинск, 2009. 19 с.
9. Ковтунов А.И., Миямин С.В. Исследование технологических свойств слоистых титаноалюминивых композиционных материалов, полученных жидкофазным способом // Авиационные материалы и технологии. Область науки: Технология материалов. 2013. № 1. С. 9–12
10. Protsenko P., Terrain A., Tracking V., Eustathopoulos N. The role of intermetallics in wetting in metallic systems // Scripta Materialia. 2001. P.1439–1445.
11. Ковтунов А.И., Мямин С.В., Меджидов К.И. Исследование процессов смачивания алюминием интерметаллидных сплавов системы железо-алюминий // Актуальные вопросы технических наук в современных условиях. 2015. С. 75–78.
12. Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Гуфан Ю.М., Лайпанов М.З. Влияние структурно-фазового состояния поверхности подложки переменного состава на растекание расплава и их связь с диаграммой состояния // Известие РАН. Серия физическая. 2020. Т. 84, № 9. С. 1350–1354.
13. Заборовский А.О., Стригина Е.С. Роль поверхностных явлений при формировании мелкозернистой структуры сплавов системы Cu–Fe–Ni // Сб. докл. 8 Всерос. конф. «Молодежь и наука». Красноярск, 2012. С. 101–106.
14. Савин В.С. Фазовые переходы первого рода в контакте разнородных металлов: дис... док. физ.-мат. наук. Екатеринбург, 2007. 303 с.

15. Владимиров Г.Г. Физика поверхности твердых тел. СПб.: Лань, 2022. 349 с.
16. Бондарь А.А., Агейкова Л.Н., Демьянов Б.Ф. Рост интерметаллидов и образование переходного слоя в зоне контакта меди с жидким оловом // Ползуновский вестник. 2019. № 2. С. 133–137.
17. Choudhury S.F., Ladani L. Grain growth orientation and anisotropy in Cu_6Sn_5 intermetallic: nanoindentation and electron backscatter diffraction analysis // J. Electron. Mater. 2014. V. 4, N 4. P. 996–1004.
18. Jiang L., Jiang H., Chawla N. The effect of crystallographic orientation on the mechanical behavior of Cu_6Sn_5 by micro-pillar compression testing // J. Electron. Mater. 2012. V. 41, N 8. P. 2083–2088.
19. Мнойн Т.Ш., Колпакова В.А., Косарев В.Ю., Демьянов Б.Ф. Образование и ориентированный рост интерметаллида Cu_6Sn_5 при жидкофазной реакции в двухслойном биметалле Cu/Sn // Ползуновский Альманах. 2016. № 4. С. 137–141.
20. Гуревич Л.М., Трыков Ю.П., Жоров А.Н., Гурулев Д.Н., Локтюшин В.А. Структурообразование в титано-алюминиевых композитах в присутствии жидкой фазы // Журнал функциональных материалов. 2008. Т. 2, № 4. С. 153–157.
21. Трыков Ю.П., Гуревич Л.М., Жоров А.Н., Арисова В.Н. Диффузионное взаимодействие титано-алюминиевом биметалле ВТ1-АД1 в присутствии жидкой фазы // Известие ВолГТУ. 2005. С. 9–12.
22. Кашежев А.З., Понежев М.Х., Созаев В.А., Хасанов А.И., Мозговой А.Г. Экспериментальное исследование смачивания реакторных сталей расплавленными свинцом и висмутом // ТВТ. 2010. Т. 48, № 5. С. 793–795.
23. Камболов Д.А. Поверхностные свойства расплавов на основе свинца, цинка, олова и образование микро(нано)фаз при их взаимодействии с медью, алюминием и специальными сталями: автореф. дис... канд. тех. наук. Нальчик, 2014. 26 с.
24. Камболов Д.А., Манукянц А.Р., Созаев В.А. Поверхностные свойства металлических систем на основе Sn, Pb, In и смачивание ими алюминия и меди // Известия КБГУ. Нальчик, 2020 Т. X, № 3. С. 19–27.
25. Кашежев А.З., Кутуев А.З., Манукянц А.Р., Понежев М.Х., Созаев В.А. Политермы углов смачивания пористых Ni и Cu расплавами Sn–Ba и In–Na // Сб. тр. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Вып. 6. Тверь, 2014. С. 149–154.
26. Самсонов В.М., Каплунов И.А., Иванов А.М., Талызин И.В., Третьяков С.А. О смачиваемости поверхности кварца расплавом германия // Сб. тр. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Вып. 9. Тверь, 2017. С. 422–429.
27. Новосадов В.С. Физико-химические и реологические закономерности смачивания и растекания в металлических системах (обзор) // Сб. мат. межд. конф. «ПАЙКА-2018». Изд-во Тольяттинского гос. ун-та, 2018. С. 101–120.

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НА КРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРИ ОРИЕНТАЦИОННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

¹Алоев В.З., ¹Жирикова З.М.*, ²Алоев К.В.

¹*Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова*

²*Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы*

*zaira.dumaeva@mail.ru

Проведен теоретический расчет критических параметров как функции молекулярных характеристик недеформированного полимера на примере двух типов сшитого полихлоропрена с различной степенью сшивки, а также полиэтилена низкой плотности. Показано, что величина критической степени свернутости макромолекул контролируется статистической гибкостью цепи, плотностью сшивки полимерного каркаса, а также типом зародышеобразования и мерностью процесса кристаллизации.

Ключевые слова: ориентационная кристаллизация, степень свернутости, степень одноосного растяжения, молекулярная ориентация, показатель Колмогорова–Аврами, фрактальная размерность, плотность сшивки, длина статистического сегмента.

INFLUENCE OF MOLECULAR CHARACTERISTICS ON CRITICAL PARAMETERS IN ORIENTATION CRYSTALLIZATION OF FLEXIBLE CHAIN POLYMERS

¹Aloev V.Z., ¹Zhirikova Z.M., ²Aloev K.V.

¹*Kabardino-Balkarian State Agricultural University*

²*Patrice Lumumba Peoples' Friendship University of Russia*

The theoretical calculation of critical parameters as a function of the molecular characteristics of an undeformed polymer is carried out on the example of two types of cross-linked polychloroprene with different degrees of cross-linking, as well as low-density polyethylene. It is shown that the value of the critical degree of folding of macromolecules is controlled by the statistical flexibility of the chain, the crosslinking density of the polymer frame, as well as the type of nucleation and the dimensionality of the crystallization process.

Keywords: orientation crystallization, degree of folding, degree of uniaxial stretching, molecular orientation, Kolmogorov-Aurami index, fractal dimension, cross-link density, statistical segment length.

Введение

Известно, что одним из основных способов улучшения механических свойств гибкоцепных полимеров является создание в них ориентированной структуры [1, 2].

Одним из способов достижения подобной структуры является ориентационная кристаллизация, т. е. кристаллизация в условиях молекулярной ориентации. Механические свойства полимеров, закристаллизованные в этих условиях, определяются степенью молекулярной ориентации под действием одноосного растяжения.

Известно [3–5], что при увеличении степени одноосного растяжения, а значит и степени молекулярной ориентации в сшитых полимерах происходят морфологические изменения, связанные с переходом от кристаллизации со складываем цепей к кристаллизации с их распрямлением или к некоторой промежуточной морфологии. Этот переход характеризуется критическими параметрами: критической степенью свернутости макромолекул β^* и критической степенью растяжения $\lambda_{кр}$ [6].

Экспериментально обнаружено [3, 5], что на зависимостях ряда свойств ориентированных полимеров от степени одноосного растяжения λ при некоторой $\lambda_{кр}$ происходит либо скачкообразное изменение этих свойств [3, 6], либо изменение наклона их зависимостей [5]. Сравнение результатов работ [3, 5, 6] показывает, что при разных степенях сшивки, статистической гибкости цепи и способах деформации величины критических параметров β^* и $\lambda_{кр}$ могут существенно различаться даже для одного и того же полимера. Существующие способы оценки критических параметров β^* и $\lambda_{кр}$ не позволяют выяснить их взаимосвязь с молекулярными характеристиками и условиями кристаллизации.

Поэтому целью настоящей работы является теоретическая оценка критических параметров β^* и $\lambda_{кр}$ как функции молекулярных характеристик неориентированного полимера и выяснения физической сущности характеристик, контролирующих указанные критические параметры. Для выполнения поставленной цели использованы результаты, полученные в работах [5, 6] для полихлоропрена (ПХП-1, ПХП-2) с различной степенью сшивки, а также для полиэтилена низкой плотности (ПЭНП).

Характеристики выбранных объектов приведены в табл. 1. Кроме того, использованы зависимости показателя Колмогорова–Аврами n от степени одноосного растяжения для ПХП-1 [5] и ПХП-2 [3].

Таблица 1

Молекулярные характеристики сшитых каркасов

Полимер	M_c	$\nu_c \cdot 10^{-25}, \text{м}^{-3}$	$L_c, \text{нм}$	$R_c, \text{нм}$	$N_{ст}$
ПХП-1	22	3,55	71,4	6,9	108
ПХП-2	144,5	0,54	469	12,9	710
ПЭНП	23,9	2,52	57,2	7,7	55

Результаты и обсуждения

Существует ряд способов оценки параметров β^* и $\lambda_{кр}$. Например, в работе [7] предполагается, что для большинства полимеров критическое значение β^* находится в интервале 0,2–0,3. Кроме того, между параметрами λ и β существует следующая взаимосвязь [6]:

$$\lambda = \beta \cdot N_{ст}^{1/2}, \quad (1)$$

где $N_{ст}$ – число статистических сегментов на участке цепи между узлами химической сшивки.

Если предположить для β^* среднее из указанного выше интервала ($\beta^*=0,25$) и использовать уравнение (1), то заменив в этом уравнении β и λ на их критические значения, можно рассчитать величину $\lambda_{кр}$. В табл. 2 приведено сравнение экспериментальных и рассчитанных указанным способом величин $\lambda_{кр}$. Как можно видеть, если для ПХП-1 и ПЭНП получено хорошее соответствие, то для ПХП-2 наблюдается расхождение теории и эксперимента более чем в 4 раза.

Таблица 2

Полимер	Экспериментальные значения [5, 6]		$\lambda_{кр}$, уравнение (1)	$\lambda_{кр}$, уравнение (3)	β^* , уравнение (8)	$\lambda_{кр}$, уравнение (1) и (3)
	$\lambda_{кр}$	β^*				
ПХП-1	2,90	0,28	2,60	2,19	0,262	2,72
ПХП-2	1,55	0,04	6,70	1,77	0,050	1,33
ПЭНП	1,73	0,20	1,85	1,63	0,185	1,37

Как известно [4, 8], кинетика процесса кристаллизации полимеров может быть описана с помощью уравнения Колмогорова–Аврами:

$$K_t = 1 - e^{-zt^n}, \quad (2)$$

где K_t – степень кристалличности в момент времени t , z – константа скорости кристаллизации; n – показатель Колмагорова–Аврами, характеризующий для данного полимера тип зародышеобразования и тип растущих кристаллических структур.

В работах [9, 10] было показано, что фрактальная размерность D участка цепи между точками ее топологической фиксации (зацеплениями, кластерами, узлами сшивки) является важной характеристикой молекулярной подвижности и изменяется в строго определенных пределах: $1 < D \leq 2$. Существует ряд методов оценки величины D и в данной работе использован аналог уравнения Ричардсона [9], модифицированный применительно к полимерам

$$\frac{L_c}{l_{ст}} = \left(\frac{\lambda R_c}{l_{ст}} \right)^D, \quad (3)$$

где L_c и R_c – контурная длина цепи и расстояние между узлами химической сшивки, соответственно, $l_{ст}$ – длина статистического сегмента.

На *рис. 1* приведены зависимости показателя Колмагорова–Аврами n от фрактальной размерности D для ПХП-1 и ПХП-2. Штриховой линией указана предельная теоретическая зависимость $n(D)$, определяемая следующими условиями. При $D=1$ (цепь полностью вытянута между узлами сшивки) предполагается $n=1$, т. е. одномерный рост кристаллов при атермическом зародышеобразовании (одновременно начале роста всех кристаллов) [8]. При $D=2$ (подвижность цепи максимальна и соответствует каучукоподобному состоянию) предполагается максимальная величина $n=4$, т. е. трехмерный рост кристаллов при термическом зародышеобразовании (зарождение всех новых кристаллитов в процессе кристаллизации) [8]. Такое построение теоретической прямой 3 предполагает, что экспериментальные точки для ПХП будут лежать ниже этой прямой [3, 5].

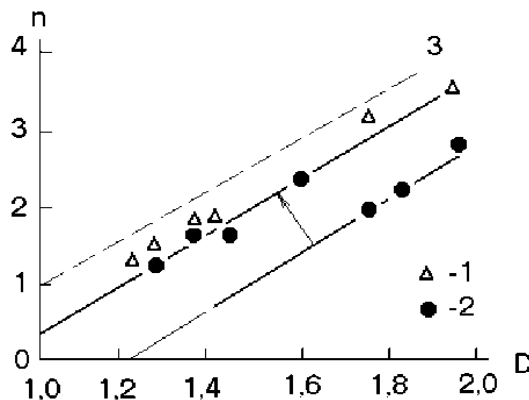


Рис. 1. Зависимости показателя Колмагорова-Аврами n от фрактальной размерности цепи D для ПХП-1 (1) и ПХП-2 (2). Прямая 3 дает предельный вариант зависимости $n(D)$.

Стрелкой указан переход зависимости $n(D)$ для ПХП-2 при изменении механизма зародышеобразования

Как показали приведенные *рис. 1* экспериментальные результаты, это действительно так, по крайней мере, для ПХП. Для ПХП-1 [5], подвергнутого одноосному растяжению, зависимость $n(D)$ линейна и практически параллельна прямой 3. Это предполагает, что при $D=2$ имеет место смешанный тип зародышеобразования ($n \approx 3,4$) для недеформированного полимера – атермический и термический с преобладанием первого, приводящий к трехмерному росту кристаллов [8]. Этот вывод подкрепляется рентгенограммами образцов ПХП, закристаллизованных при разных степенях вытяжки λ , которые приведены в работе [5]. При $\lambda=1$ наблюдается обычная изотропная картина, свидетельствующая о том, что расположение кристаллических осей в нерастянутом образце случайно [5]. Уже при $\lambda=2$ наблюдается появление осевой текстуры. Согласно уравнению (3), $\lambda=2$ соответствует фрактальной размерности $D=1,55$ и, как следует из графика *рис. 1*, это соответствует показателю $n=2$, т. е. переходу либо к двухмерному росту кристаллов, либо к трехмерному росту фибрилл [8]. Зависимость $n(D)$ при $D=1$ экстраполируется к $n \approx 0,3$, что соответствует росту фибрилл при атермическом зародышеобразовании [8].

На *рис. 1* также приведены результаты, полученные согласно данным работы [3] для ПХП-2 с гораздо менее плотной сшивкой, чем ПХП-1 (см. табл. 1). Эти результаты демонстрируют параллельное смещение зависимости $n(D)$ при малых λ ($\lambda < 2$) относительно как прямой 3, так и аналогичной зависимости для ПХП-1. Экстраполяция зависимости $n(D)$ к $D=2$ для ПХП-1 дает $n \approx 2,5$, что соответствует двухмерному росту кристаллов с типом зародышеобразования, промежуточным между атермическим и термическим [8]. При $\lambda \approx 2$ наблюдается параллельный перенос зависимости $n(D)$ (указан стрелкой на *рис. 1*) и теперь зависимости $n(D)$

для ПХП-1 и ПХП-2 практически описываются единственной прямой. Причина последнего перехода очевидна: экстраполяция зависимости $n(D)$ при $\lambda < 2$ к $D=1$ дает отрицательное значение n , что не имеет физического смысла. Поэтому рост λ и соответствующее уменьшение D должно неизбежно привести к изменению механизма зародышеобразования, отражаемого увеличением n . Полагая, что переход способа кристаллизации происходит при $n=2$ [8], из графика *рис. 1* можно определить соответствующее значение $D(D^*)$ и из уравнения (3) рассчитать $\lambda_{кр}$. Приведенное в *табл. 2* сравнение экспериментальных и рассчитанных по уравнению (3) величин $\lambda_{кр}$ показало их хорошее соответствие. Следовательно, критические параметры β^* и $\lambda_{кр}$ в значительной степени определяются условиями кристаллизации.

Между β и $N_{ст}$ существует следующая взаимосвязь [4,11]:

$$\beta = \left(\frac{3}{2} N_{ст} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4)$$

Сочетание уравнений (3) и (4) с учетом того, что $N_{ст} = L_{ст}/l_{ст}$, позволяет получить следующее соотношение:

$$\frac{2}{3\beta^2} = \left(\frac{R_c}{l_{ст}} \right)^D \quad (5)$$

в случае нерастянутого ($\lambda=1$) полимера.

Для свободно-сочлененной цепи с размерностью $D=2$ можно записать [12]

$$L_c l_{ст} = R_c^2 \quad (6)$$

Поскольку с изменением плотности сшивки v_c длина участка цепи между соседними узлами химической сшивки L_c изменяется как v_c^{-1} [10], а расстояние R_c между соседними узлами химической сшивки как $v_c^{-1/3}$ [13], то длина статистического сегмента $l_{ст}$ будет изменяться как $v_c^{2/3}$, а отношение $R_c/l_{ст}$ – как $V_c^{2/3}$.

Тогда используя уравнение (5), можно записать

$$\frac{2}{3\beta^3} = \left(\frac{1}{v_c} \right)^{2D/3}. \quad (7)$$

С учетом постоянных коэффициентов [13], соотношение (7) окончательно принимает вид

$$\beta = \frac{3,3(22,8v)^{D/3}}{(22,8)^{D/2}}, \quad (8)$$

где v_c дается в 10^{27} м^{-3} .

Подстановка в уравнении (8) критических значений D^* по данным *рис. 1* позволяет рассчитать соответствующие величины β^* , также приведенные в *табл. 2*. Как можно видеть, уравнение (8) дает величины β^* , хорошо согласующиеся с экспериментом.

Затем из графиков *рис. 1* можно получить аналитическую взаимосвязь показателя n и D , выражаемую следующим образом:

$$D = \frac{6+n-n_0}{3}, \quad (9)$$

где n_0 – показатель Колмогорова–Аврами для недеформированного полимера (при $D=2$).

Сочетание уравнений (8) и (9) позволяет получить соотношение для расчета β как функции v_c , n и n_0

$$\beta = \frac{3,3(22,8v_c)^{\frac{6+n-n_0}{9}}}{(22,8)^{\frac{6+n-n_0}{6}}}. \quad (10)$$

И, наконец, полагая, как и ранее, что переход от кристаллизации со складыванием цепей к кристаллизации с их распрямлением происходит при $n=2$, получим из соотношения (10)

$$\beta^* = \frac{3,3(22,8v_c)^{\frac{8-n_0}{9}}}{(22,8)^{\frac{8-n_0}{6}}}. \quad (11)$$

Уравнение (11) позволяет четко идентифицировать два фактора, определяющих величину β^* . Во-первых, это плотность сшивки ν_c . Увеличение ν_c всегда приводит к росту β^* . Это в значительной степени объясняет увеличение β^* в ~ 7 раз для ПХП-1 по сравнению с ПХП-2 при росте ν_c примерно в 6,5 раз. Вторым фактором являются условия зародышеобразования и кристаллизации для нерастянутого полимера. Уменьшение n_0 означает повышение D^* , как следует из графиков *рис. 1*, и уменьшение β^* , как следует из уравнения (8). Снижение мерности роста кристаллов или переход от термического к атермическому типу зародышеобразования, приводящие к снижению n_0 (более общими терминами, к увеличению скорости кристаллизации), вызывают уменьшение β^* .

Используя рассчитанные по уравнению (11) величины β^* (для ПЭНП предполагалось $n_0=3,5$), можно рассчитать значение $\lambda_{кр}$ согласно уравнению (1). Сравнение рассчитанных таким образом $\lambda_{кр}$ с экспериментальными значениями этого параметра также приведено в *табл. 2*, из которой следует их хорошее соответствие. Следовательно, кроме указанных выше параметров ν_c и n_0 , на величину $\lambda_{кр}$ также влияет величина $N_{ст}$ или статистическая гибкость цепи. Увеличение $N_{ст}$ при прочих равных условиях приводит к росту $\lambda_{кр}$.

Выводы

Таким образом, предложенная фрактальная концепция позволяет идентифицировать параметры, определяющие критические значения степени свернутости макромолекул и критические степени растяжения при изменении типа кристаллизации в процессе ориентации сшитых полимерных каркасов, а также выполнить количественные оценки указанных критических параметров. Величина критической степени свернутости макромолекул контролируется плотностью сшивки полимерного каркаса, а также типом зародышеобразования и мерностью процесса кристаллизации нерастянутого полимера. Кроме указанных факторов, на величину критической степени растяжения также влияет статистическая гибкость цепи, характеризующая числом статистических сегментов на участке цепи между узлами химической сшивки. Теоретические оценки показали хорошее соответствие их с экспериментальными результатами.

Библиография

1. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / ред. А.Я. Малкин, С.П. Папков. М.: Химия, 1980. 280 с.
2. Алоев В.З., Козлов Г.В. Физика ориентационных явлений в полимерных материалах. Нальчик: Полиграфсервис и Т., 2002. 288 с.
3. Баранов В.Г., Ованесов Г.Т., Гаспарян К.А., Кабалаян Ю.К., Френкель С.Я. Влияние молекулярной ориентации на кинетику и морфологию кристаллизации сшитого полихлоропрена // Докл. АН СССР. 1974. Т. 217, № 1. С. 119–122.
4. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990. 432 с.
5. Беляев О.Ф., Алоев В.З., Зеленев Ю.В. Некоторые особенности скачкообразного перехода в одно-растянутом закристаллизованном полихлоропрене // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28, № 2. С. 260–265.
6. Баранов В.Г., Мартиросян А.А., Френкель С.Я. Экспериментальная проверка зависимости степени кристалличности от степени свернутости молекул // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17, № 4. С. 261–262.
7. Баранов В.Г. Ориентационная кристаллизация полимеров // Химические волокна. 1977. № 3. С. 14–20.
8. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 2. М.: Мир, 1979. 574 с.
9. Козлов Г.В., Новиков В.У. Синергетика и фрактальный анализ сетчатых полимеров. М.: Классика, 1988. 112 с.
10. Козлов Г.В., Темираев К.Б., Шетов Р.А., Микитаев А.К. Влияние структурных и молекулярных характеристик на молекулярную подвижность в диблоксополимерах олигоформаль2,2-ди-(4-оксифенил)-пропана-олигосульфоне фенолфталеина // Материаловедение. 1999. № 2. С. 34–39.
11. Френкель С.Я. Топоморфизм гибкоцепных полимеров // Химические волокна. 1977. № 3. С. 11–14.
12. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992. 384 с.
13. Lin Y.-H. Number of entanglement strands per cubed tube diameter, a fundamental aspect of topological universality in polymer viscoelasticity // Macromolecules. 1987. V. 20, N 12. P. 3080–3083.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА РЕЗКИ УГЛЕПЛАСТИКОВ НА ИХ УСТАЛОСТНУЮ ПРОЧНОСТЬ В УСЛОВИЯХ ЦИКЛИЧЕСКОГО ИЗГИБАЮЩЕГО НАГРУЖЕНИЯ

Болотников И.С.*, Косенко Е.А., Баурова Н.И.

Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)

***igor_bolotnikov@rambler.ru**

Представлены результаты испытаний образцов углепластиков, полученных фрезерованием, лазерной и гидроабразивной резкой, на их усталостную прочность в условиях циклического изгибающего нагружения. Установлено, что возникающие при фрезеровании и гидроабразивной обработке силы резания оказывают более существенное влияние на усталостную прочность углепластиков, чем термическое влияние при лазерной резке. При этом в большей степени потеря прочности при циклическом изгибе наблюдается у образцов, полученных гидроабразивной резкой.

Ключевые слова: гидроабразивная обработка, изгиб, лазерная обработка, механическая обработка, полимерные композиционные материалы, усталостная прочность, фрезерование.

INFLUENCE OF THE METHOD OF CUTTING CARBON FIBER REINFORCED PLASTICS (CFRP) ON THEIR FATIGUE STRENGTH UNDER CYCLIC BENDING LOADING

Bolotnikov I.S., Kosenko E.A., Baurova N.I.

Moscow automobile and road construction state technical university (MADI)

The article presents the results of tests of carbon fiber reinforced plastics (CFRP) samples obtained by milling, laser and waterjet cutting for their fatigue strength under conditions of high-cycle bending loading. It was established that the cutting forces arising during milling and waterjet processing have a more significant effect on the long-term strength of carbon fiber reinforced plastics than the thermal effect during laser cutting. In this case, to a greater extent, the loss of strength during cyclic bending is observed in samples obtained by waterjet cutting.

Keywords: waterjet processing, bending, laser processing, mechanical processing, polymer composite materials, fatigue strength, milling.

Введение

В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) нашли широкое применение при производстве как мелких, но конструктивно сложных и ответственных деталей, так и крупногабаритных корпусных деталей, несущих значительные нагрузки [1]. Отличительной особенностью производства изделий из ПКМ является сравнительно небольшой объем их финишной обработки, связанной с выполнением прецизионной размерной обработки по внутренним и внешним контурам формовочных заготовок, получением отверстий различного назначения (крепежных для заклепочных и болтовых соединений, технологических, базовых, контрольных и пр.) и раскроем отформованного композиционного материала. Однако от качества выполнения данных видов работ в значительной степени зависит долговечность композитных изделий [2, 3].

Для выполнения финишной обработки изделий из ПКМ применяют как традиционные методы механической обработки (шлифование, резка, точение, фрезерование, сверление), так и методы лазерной и гидроабразивной резки, которые как правило используют в условиях массового производства при повышенных требованиях к качеству обработки [4–8].

Многообразие составов, структур, технологий формования, а также индивидуальный характер формирования свойств ПКМ не позволяют разработать универсальные рекомендации по применению того или иного способа их обработки и выбора технологических режимов. Поэтому отработка технологии резки ПКМ зачастую осуществляется опытным путем на основании комплексных исследований изменения свойств композита и качества поверхности реза в зависимости от применяемого способа и режимов обработки. Для этого важно изучить особенности технологии резки применяемого ПКМ [9, 10].

Таким образом, цель работы заключается в обосновании выбора способа обработки деталей из ПКМ, обеспечивающего их высокие усталостные характеристики.

Материалы и метод проведения эксперимента

Испытания на усталостную прочность углепластиков осуществлялись на образцах, полученных из отформованной плиты фрезерованием, лазерной и гидроабразивной резкой.

Формование плиты углепластика для изготовления образцов осуществлялось методом вакуумной инфузии из 4-х слоев углеродной ткани (плетение саржевое (твилл) 2×2) марки GG-240T (нить 3К), в качестве связующего использовалась эпоксидная смола марки EPR 320 с отвердителем марки EPH 943, отверждение осуществлялось при комнатной температуре в течение 24 часов с постотверждением при температуре 80±2 °С в течение 6 часов.

Фрезерование образцов углепластиков выполнялось рашпильной фрезой из твердосплавного материала марки AST417 диаметром 4 мм на следующих режимах: подача $s=150$ мм/мин; частота вращения фрезы = 10^4 об/мин; которые позволили получить наиболее высокое качество поверхности реза [9].

Лазерная резка выполнялась оптоволоконным твердотельным лазером на воздухе, мощностью $N=2$ кВт и скоростью резания $v=2500$ мм/мин. Использование такого технологического оборудования и режимов обработки не позволяет избежать ряда технологических дефектов. В частности, в результате лазерной резки на образцах углепластиков образовались зона термического влияния шириной ~ 0,12 мм, рецессия матрицы и кратеры.

Гидроабразивная резка отформованной плиты осуществлялась высокоскоростной струей жидкости с частицами абразива со скоростью 840 м/с, что позволило получить высокое качество поверхности реза без зоны термического влияния.

Габаритные размеры полученных образцов составили 15 x 100 x 1,2 мм.

Для выполнения сравнительной оценки влияния механической, лазерной и гидроабразивной обработки на усталостную прочность углепластиков часть образцов предварительно испытывалась на прочность при трехточечном изгибе с целью определения амплитуды циклического нагружения, которая принималась равной 75 % от средней величины максимального прогиба всех типов образцов.

Циклическое нагружение осуществлялось с помощью специально разработанной и изготовленной испытательной машины [11], частота приложения нагрузки – 5 Гц, суммарное количество циклов составило 10^5 , расстояние между опорами – 80 мм.

Полное число циклов нагружения было разделено на равные блоки ($5 \cdot 10^3$ циклов), после реализации каждого из которых выполнялось измерение напряжений при статическом изгибе на заданную величину прогиба, равную амплитуде циклического нагружения. Так как при кратковременном нагружении статического изгиба свойства матрицы не успевают измениться, то по полученной статической прочности и ее изменению с увеличением количества циклов нагружения можно косвенно судить об интенсивности накопления рассеянных повреждений и определять этапы локальной релаксации напряжений в матрице исследуемых образцов.

Статические испытания по определению предела прочности при изгибе и прочности при заданной величине прогиба осуществлялись с помощью машины для испытаний конструкционных материалов «УТС 110М-50», со скоростью нагружения 10 мм/мин при расстоянии между опорами 80 мм.

Результаты и обсуждение

По результатам испытаний на трёхточечный изгиб, выполненных до и после циклического нагружения были получены соответствующие значения прочности ($\sigma_{\text{и}}$) (табл. 1) и максимального прогиба ($v_{\text{и}}$) (табл. 2). По полученным значениям максимального прогиба была установлена амплитуда циклического нагружения равная 14 мм.

Таблица 1

Прочность при изгибе до и после циклического нагружения

Способ обработки образцов	Прочность углепластиков при изгибе, МПа		
	До циклического изгиба	$\Delta\sigma_{\text{и}}$	После циклического изгиба (10^5 циклов)
Фрезерование	1640	150	1490
Лазерная резка	1560	20	1540
Гидроабразивная резка	1540	180	1360

Таблица 2

Максимальный прогиб при изгибе до и после циклического нагружения

Способ обработки образцов	Максимальный прогиб при изгибе, мм		
	До циклического изгиба	$\Delta v_{\text{и}}$	После циклического изгиба (10^5 циклов)
Фрезерование	18,5	2,5	16
Лазерная резка	18	1,5	16,5
Гидроабразивная резка	18,8	3,8	15

Проведенные до циклического нагружения испытания по определению изгибной прочности исследуемых типов образцов показали, что наибольшим пределом прочности обладают образцы углепластиков, полученные фрезерованием: их прочность выше прочности образцов, полученных лазерной и гидроабразивной резкой, на 5 и 6 % соответственно. Однако увеличение максимального прогиба после механической и гидроабразивной обработки (табл. 2) указывает на снижение межслойной прочности в композите под действием сил резания, что в итоге приводит к более высокой по сравнению с лазерной обработкой потере изгибной прочности после циклического нагружения (табл. 1), при этом разрушение происходит при меньшей величине максимального прогиба.

После циклического нагружения наибольшей остаточной прочностью обладают углепластики, полученные лазерной резкой: их остаточная прочность на 3 % выше остаточной прочности образцов, полученных фрезерованием, и на 12 % выше остаточной прочности образцов, полученных гидроабразивной резкой. При этом потеря прочности у данного типа образцов углепластиков после 10^5 циклов составила всего 1,3 %, что несмотря на термическое влияние, вероятно связано с отсутствием сил резания, создаваемых при фрезеровании и гидроабразивной резке режущими кромками фрезы и давлением высокоскоростной струи жидкости, соответственно.

По результатам выполненных через $5 \cdot 10^3$ циклов нагружения измерений статической прочности при заданном прогибе были построены кривые зависимости изменения прочности с увеличением числа циклов нагружения (рис. 1).

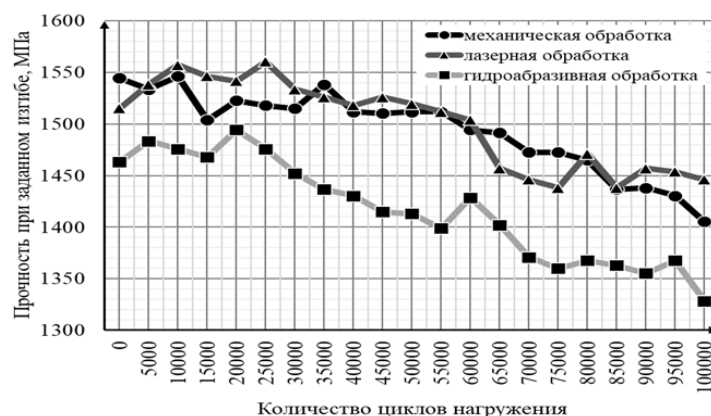


Рис. 1. Динамика изменения прочности образцов углепластиков, полученных фрезерованием, лазерной и гидроабразивной обработкой, в процессе циклического изгиба

По полученным кривым видно, что в процессе циклического нагружения испытываемых типов образцов имеет место локальная релаксация напряжений, характеризующаяся локальным увеличением усилия изгиба на заданную величину прогиба при увеличении числа циклов нагружения.

В процессе циклического изгиба у образцов углепластиков, полученных фрезерованием и гидроабразивной резкой, потеря прочности составила 9 %, а у образцов, полученных лазерной резкой в 2 раза меньше – 4,6 %.

Заключение

На основании проведенных экспериментальных исследований установлено следующее:

- 1) наибольшей прочностью при изгибе, измеренной до циклического нагружения, обладают образцы углепластиков, полученные фрезерованием;
- 2) наибольшая остаточная прочность после циклического изгибающего нагружения наблюдается у образцов углепластиков, полученных лазерной резкой. потеря прочности у данного типа образцов в процессе циклического нагружения в 7,5 раз ниже, чем у образцов, полученных фрезерованием;
- 3) остаточная прочность образцов углепластиков, полученных фрезерованием, всего на 3 % меньше остаточной прочности образцов, полученных лазерной резкой;
- 4) использование гидроабразивной резки приводит к снижению прочности образцов углепластиков при изгибе как до, так и после циклического нагружения, а изменение прочности в процессе циклического нагружения характеризуется наибольшей интенсивностью.

Таким образом, в зависимости от требований, предъявляемых к качеству поверхности реза, производительности технологического процесса и точности, фрезерование и лазерная резка являются наиболее эффективными методами обработки изделий из ПКМ, обеспечивающими наилучшие показатели их усталостной прочности.

Материал подготовлен в рамках научных исследований по проекту №FSFM-2020-0011 (2019-1342), экспериментальные исследования проведены с использованием оборудования центра коллективного пользования МАДИ.

Библиография

1. Тимошков П.Н. Хрульков А.В., Язвенко Л.Н. Композиционные материалы в автомобильной промышленности (обзор) // Труды ВИАМ. 2017. № 6. С. 61–68.
2. Баурова Н.И., Макаров К.А. Механическая обработка деталей машин из полимерных композиционных материалов // Технология металлов. 2017. № 2. С. 15–19.
3. Буянов И.А., Малышева Г.В., Гузева Т.А., Федоров А.А. Современные технологии получения сквозных отверстий в углепластиках в процессе формования // Современные наукоемкие технологии. 2018. № 8. С. 43–47.
4. Попок Н.Н., Кузьмич Е.В., Черневич М.В. Сверление комбинированного металлостеклополимерного материала // Вестник БарГУ. Серия: Технические науки. 2017. № 5. С. 56–70.
5. Раскутин А.Е., Хрульков А.В., Гирш Р.И. Технологические особенности механообработки композиционных материалов при изготовлении деталей конструкции (обзор) // Труды ВИАМ. 2016. № 9. С. 106–118.
6. Котов С.А., Дябин Н.А., Казарян М.А., Сачков В.И. Современные полимерные композиционные материалы и возможности их лазерной обработки // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). 2018. № 10. С. 82–104.
7. Karatas M.A., Gokkaya H.A review on machinability of carbon fiber reinforced polymer (CFRP) and glass fiber reinforced polymer (GFRP) composite materials // Defence Technology. 2018. V. 14, N 4. P. 318–326.
8. Geier N., Davim J.P., Szalay T. Advanced cutting tools and technologies for drilling carbon fibre reinforced polymer (CFRP) composites: A review // Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing. 2019. V. 125. P. 105552.
9. Болотников И.С., Косенко Е.А. Влияние режимов фрезерования углепластиков на их прочность при циклическом изгибающем нагружении // Вестник Московского автомобильно-дорожного государственного технического университета (МАДИ). 2023. № 1(72). С. 15–21.
10. Болотников И.С., Косенко Е.А. Технологические особенности механической обработки полимерных композиционных материалов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2022. Т. 12, № 4. С. 63–68.
11. Патент РФ № 2788917, С1, МПК G01N 3/00, заявл. 18.04.2022 г., опубл. 25.01.2023 г.

ДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ГОМОЛОГИЧЕСКОМ РЯДУ Н-АЛКАНОВ РАЗНОЙ ЧЕТНОСТИ

Борисов А.К.*, Марихин В.А., Егоров В.М.

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

*borisov.ak@mail.ioffe.ru

Исследованы особенности фазовых переходов в гомологическом ряду нормальных алканов. Получены истинные значения термодинамических параметров в результате устранения методических погрешностей дифференциальной сканирующей калориметрии. Выявлена гетерогенная природа твердофазных переходов и применена теория размытых фазовых переходов для количественного анализа их пиков теплоемкости. Термодинамические параметры и рассчитанные объемы нанозародышей показали зависимость от симметрии молекул н-алканов.

Ключевые слова: н-алканы, молекулярные кристаллы, фазовые переходы, дифференциальная сканирующая калориметрия, эффект четности.

PHASE TRANSITION DYNAMICS IN THE HOMOLOGOUS SERIES OF DIFFERENT PARITY N-ALKANES

Borisov A.K., Marikhin V.A., Egorov V.M.

A.F. Ioffe Physico-Technical Institute RAS

The features of phase transitions in the homologous series of n-alkanes have been studied. The true values of the thermodynamic parameters were obtained as a result of eliminating the DSC experimental error. The heterogeneous nature of solid-solid phase transitions is revealed. The theory of diffuse phase transitions is applied for the analysis of the heat capacity peaks of such transitions. The dependences of thermodynamic parameters and calculated volumes of nanonuclei on the symmetry of n-alkane molecules are obtained.

Keywords: n-alkanes, molecular crystals, phase transitions, differential scanning calorimetry, parity effect.

Длинноцепочечные молекулярные кристаллы н-алканов в силу высокой энергоэффективности являются наиболее перспективными материалами с изменяющейся фазой (Phase Change Materials, PCM) [1, 2]. Широкое использование PCM позволяет частично отказаться от источников тепла, требующих для своей работы ограниченных энергоресурсов, поскольку PCM могут преобразовать потоки тепловой энергии от различных источников за счет собственных тепловых эффектов в результате фазовых переходов. Применение н-алканов в качестве PCM особенно ценно для создания комфортных условий жизнедеятельности людей в температурной области от -40 до 70 °C.

В качестве образцов для калориметрических исследований был выбран гомологический ряд н-алканов с длинами цепей от 16 до 25 атомов углерода, имеющих температуры фазовых переходов в наиболее актуальном для создания комфортных условий жизнедеятельности температурном диапазоне: $\Delta T \approx 10-50$ °C. Таким образом, рассмотрение данного гомологического ряда решает как фундаментальные задачи, связанные с исследованием кинетики фазовых переходов в н-алканах, так и практические, связанные с эффективным применением н-алканов как PCM-материалов.

Рассматриваемый в настоящей работе гомологический ряд включает следующие *n*-алканы: гексакан $C_{16}H_{34}$, гептадекан $C_{17}H_{36}$, октадекан $C_{18}H_{38}$, нонадекан $C_{19}H_{40}$, эйкозан $C_{20}H_{42}$, генэйкозан $C_{21}H_{44}$, докозан $C_{22}H_{46}$, трикозан $C_{23}H_{48}$, тетракозан $C_{24}H_{50}$ и пентакозан $C_{25}H_{52}$, синтезированные фирмой «Sigma», высокой степени чистоты 99,5 %. Исследования проводились на калориметрах ДСК 500 «Спецприбор» ($C_{16}H_{34} - C_{20}H_{42}$) и Seiko DSC 6100 ($C_{21}H_{44} - C_{25}H_{52}$) в атмосфере азота. Скорости сканирования варьировались в широком интервале: 0,25–25 К/мин. Для уменьшения методических погрешностей минимизировалось термосопротивление образцов и калориметрических капсул путем использования образцов малой массы 1–3 мг и уменьшенных калориметрических капсул массой ~ 16 мг.

Температурные зависимости теплоемкости при нагревании и последующем охлаждении каждого из образцов гомологического ряда, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при скорости сканирования 1 К/мин представлены на *рис. 1*. Для большинства образцов наблюдается два пика при нагревании и при охлаждении, что свидетельствует о двухстадийном протекании перехода из кристаллического состояния в расплав и обратно. Видно, что для образцов с четной длиной цепи по мере ее уменьшения пики сливаются, тогда как у нечетных *n*-алканов всегда наблюдается два пика при нагревании и при охлаждении. В связи с этим, можно предположить, что пики плавления и кристаллизации коротких четных *n*-алканов объединяют в себе обе стадии, что приводит к искажению их формы.

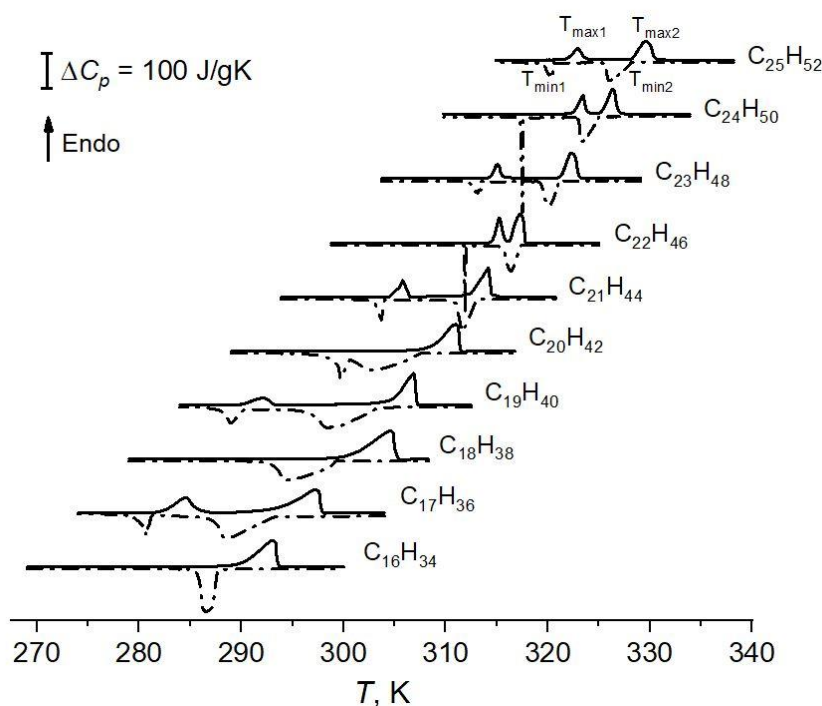
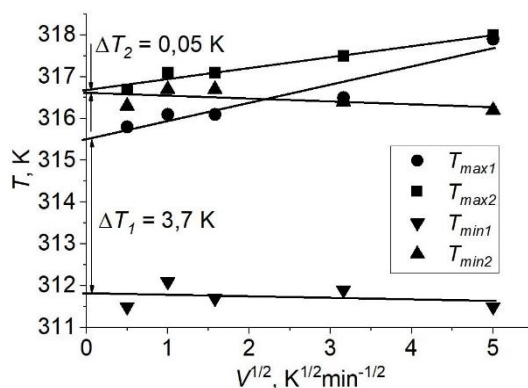
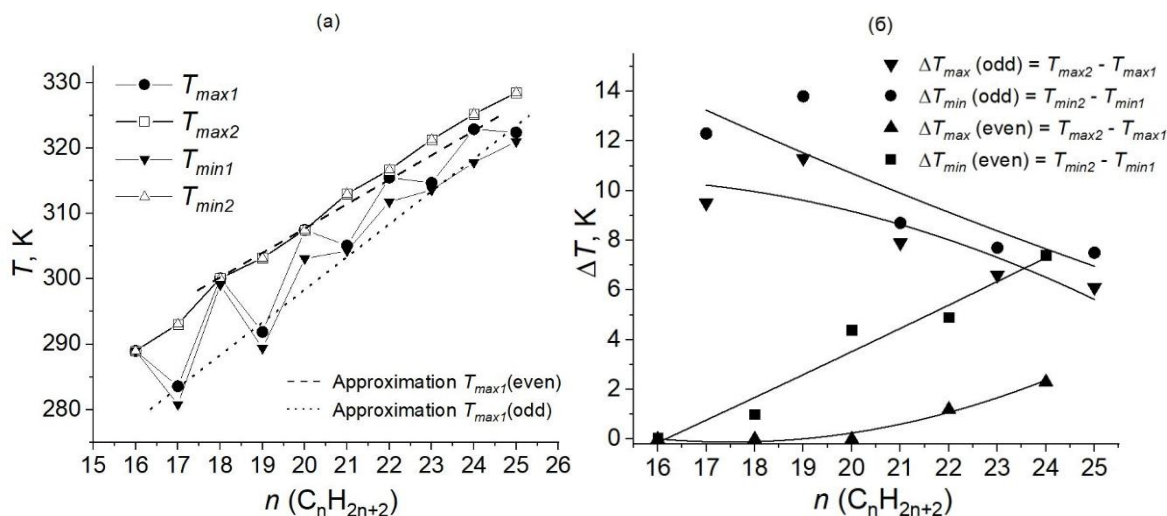


Рис. 1. Кривые ДСК нагревания (сплошные линии) и охлаждения (пунктирные линии) гомологического ряда *n*-алканов

Основываясь на литературных данных [3, 4] можно заключить, что эндотермический пик с T_{max1} связан с твердофазным фазовым переходом, далее по температуре за ним следует плавление образца при T_{max2} . При охлаждении образца из расплава экзотермическому пику с T_{min2} соответствует кристаллизация образца, а при T_{min1} происходит твердофазный переход. Видно, что для каждого образца наблюдается эффект температурного гистерезиса, т. е. несовпадение температур фазовых переходов (ФП) при нагревании и охлаждении. Такой гистерезисный эффект может быть вызван как физическими причинами, так и методическими, связанными с особенностями метода ДСК [5]. Чтобы выяснить природу гистерезиса, для всех *n*-алканов использовался специальный метод [6], позволяющий устранить методическую погрешность.


 Рис. 2. Экстраполяция температур ФП докозана ($C_{22}H_{46}$) к $V \rightarrow 0$

Применение данного метода на примере докозана $C_{22}H_{46}$ представлено на рис. 2. По экспериментальным данным строятся зависимости $T_{max}(T_{min}) = f(V^{1/2})$, которые при отсутствии структурных изменений в образце должны быть линейными. Экстраполяция этих зависимостей к нулевой скорости сканирования позволяет получить методически неискаженные значения температур ФП. Таким образом, при экстраполяции к нулевой скорости сканирования температуры плавления и кристаллизации с учетом погрешности совпали $\Delta T_2 \approx 0$ К, следовательно, появление эффекта гистерезиса в этом случае связано только с методическими причинами. С другой стороны, для твердофазного перехода гистерезис наблюдается и при нулевой скорости сканирования $\Delta T_1 \approx 3.7$ К (рис. 2), что позволяет судить о его физической природе. Таким образом, наличие истинного температурного гистерезиса позволяет отнести твердофазный переход к фазовым переходам первого рода (ФП-1), тогда как переход плавление-кристаллизация в н-алканах относят к фазовым переходам второго рода (ФП-2). Важно подчеркнуть, что благодаря методу экстраполяции, удастся выяснить истинные температуры ФП.


 Рис. 3. Истинные температуры ФП гомологического ряда н-алканов C_nH_{2n+2} (а) и зависимости температурных интервалов между ФП-1 и ФП-2 при нагревании и охлаждении от длины цепи (б)

Значения температур фазовых переходов, полученные методом экстраполяции, для всех н-алканов представлены на рис. 3(а). Температуры ФП-2 при нагревании (T_{max2}) и охлаждении (T_{min2}) совпадают, в силу отсутствия температурного гистерезиса, и возрастают с увеличением n – числа атомов углерода в цепи н-алкана, тогда как температуры максимумов ФП-1 (T_{max1} и T_{min1}) демонстрируют «пилообразные» зависимости от четности n . Это, по-видимому, связано с различной симметрией молекул (цис-транс-изомерия) и, соответственно, с различной укладкой молекул в основные и суб-ячейки в зависимости от четности н-алкана. В связи с разной кристаллографической упаковкой молекул четных и нечетных н-алканов, фазовые превращения в них протекают по-разному, так называемый эффект четности [7].

Интервалы между ФП при нагревании ($\Delta T_{\max} = T_{\max 2} - T_{\max 1}$) и при охлаждении ($\Delta T_{\min} = T_{\min 2} - T_{\min 1}$) представлены на рис. 3(б). Как видно из рисунка, температурные интервалы между ФП в нечетных *n*-алканах в несколько раз больше, чем в четных. Особенно интересно, что в зависимости от четности *n*-алкана интервалы между ФП демонстрируют противоположные зависимости от длины цепи. Так, в четных *n*-алканах интервалы увеличиваются с увеличением *n*, тогда как в нечетных – наоборот, уменьшаются.

Как видно из рис. 3(а), температуры ФП-2 не зависят от четности *n* и возрастают по известной зависимости [8], следовательно, различия в зависимостях $\Delta T_{\max}$ и $\Delta T_{\min}$ *n*-алканов разной четности определяются положением ФП-1, при котором, как известно [4], в $C_{16}H_{34} - C_{25}H_{52}$ происходит переход из исходной суб-ячейки в гексагональную. Можно предположить, что в коротких *n*-алканах ($C_{16}H_{34}$, $C_{18}H_{38}$, $C_{20}H_{42}$) потенциальный барьер для перехода из триклинной фазы в гексагональную близок к барьеру для перехода из триклинной фазы в расплав, в связи с чем на зависимостях ДСК при нагревании не удастся выделить твердофазный переход в чистом виде. Тогда как в нечетных *n*-алканах потенциальный барьер для перехода из орторомбической фазы в гексагональную заметно меньше, чем для перехода из орторомбической фазы в расплав и твердофазный переход отделяется на несколько градусов от плавления. Из рис. 3(а) видно, что возрастающие зависимости температур ФП-1 при нагревании в четных (штрихованная линия) и нечетных (штрихпунктирная линия) *n*-алканах имеют противоположный наклон относительно зависимости температур ФП-2, следовательно, часть на которую увеличивается с ростом *n* потенциальный барьер для перехода из исходной фазы в гексагональную в четных *n*-алканах уменьшается, а в нечетных увеличивается. Для ФП при охлаждении будет справедлив аналогичный подход. Такое предположение позволяет объяснить противоположный характер зависимостей расстояний между ФП-1 и ФП-2 в *n*-алканах разной четности на рис. 3(б).

Важной задачей также является исследование гистерезисных эффектов ФП-1 в *n*-алканах. Величины истинных температурных гистерезисов ФП-1 ($T_{\max 1} - T_{\min 1}$) в зависимости от длины цепи *n*-алкана и их аппроксимации представлены на рис. 4. Можно отметить, что и в этом случае наблюдается явное различие в поведении зависимостей для четных и нечетных *n*-алканов. Для образцов с четным *n* цепи наблюдается увеличение гистерезиса с ростом *n* от 16 до 24, тогда как для нечетных *n*-алканов наблюдается уменьшение гистерезиса при возрастании *n* от 17 до 21, а затем некоторое возрастание при дальнейшем увеличении *n* до 25. Выяснение природы гистерезисных эффектов является обширной задачей и требует проведения дополнительного экспериментального и теоретического анализа, что выходит за рамки настоящего исследования.

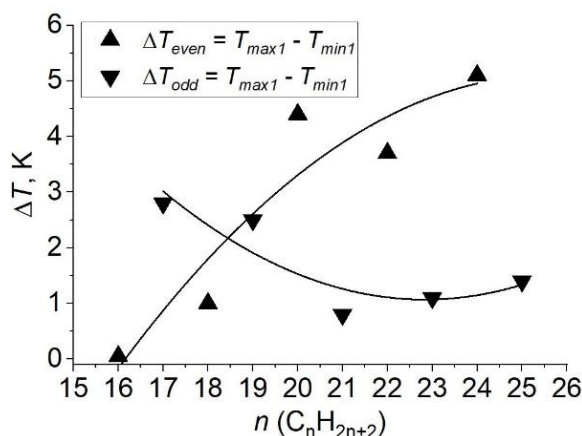


Рис. 4. Зависимость температурного гистерезиса от длины цепи в гомологическом ряду *n*-алканов

В данной работе мы акцентируем внимание на изучении кинетики протекания ФП-1, в этой связи далее представлен анализ формы пиков ФП-1. В $C_{16}H_{34}$, $C_{18}H_{38}$ и $C_{20}H_{42}$ пики твердофазных переходов не выделяются от пиков плавления, поэтому при дальнейшем анализе они не рассматривались.

Как видно из рис. 1, пики твердофазных переходов размыты по температуре, что позволяет применить для их анализа теорию размытых фазовых переходов (РФП) [9, 10]. Основная идея теории РФП состоит в том, что зародышеобразование новой фазы происходит на различных дефектах с образованием межфазной границы, которая является характерным признаком ФП-1. Стабильные зародыши новой

фазы, так называемые элементарные объемы превращения ω , образуются в результате многочисленных флуктуаций. Движение возникшей межфазной границы, по мере развития ФП, происходит последовательно, путем наложения подобных нанозародышей друг на друга. Такое поэтапное развитие ФП приводит к его размытию, поскольку для образования нового нанозародыша требуется дополнительное изменение энергии, что необходимо при гетерогенном механизме кинетики ФП, этот факт позволяет установить природу ФП-1 в *n*-алканах как гетерогенную.

Согласно теории РФП для анализа рассматриваются симметричные пики теплоемкости. Разделение экспериментально полученных пиков проводилось согласно разработанному нами методу, подробно описанному в [11]. Оказалось, что для всех рассматриваемых образцов пики твердофазных переходов разделяются на две симметричные составляющие, что позволило выделить для всех образцов по две стадии ФП-1.

Данная теория позволяет рассчитать объемы нанозародышей ω на основании анализа формы пиков $C_p(T)$. В работе [10] получено соотношение для температурной зависимости теплоемкости при РФП в виде:

$$\Delta C_p(T) = \frac{4\Delta C_m \exp\left[\frac{B(T - T_0)}{T_0}\right]}{\left[1 + \exp\left(\frac{B(T - T_0)}{T_0}\right)\right]^2}, \quad (1)$$

где T_0 – температура ФП-1, B – атермический параметр, ΔC_m – максимальное значение теплоемкости при $T = T_0$.

Выражая атермический параметр B из (1), который является структурно чувствительной величиной, можно определить элементарный объем превращения:

$$\omega = \frac{BkT}{\rho q_0}, \quad (2)$$

где q_0 – теплота превращения, ρ – плотность, k – постоянная Больцмана.

Элементарные объемы превращения были рассчитаны по (1) и (2) для каждой из стадий ФП-1 в рассматриваемых, в соответствии с теорией РФП, *n*-алканах. Элементарные объемы превращений первой стадии представляют наибольший интерес, поскольку именно с этой стадии зарождается твердофазный переход. Объемы нанозародышей первой стадии также демонстрируют общую зависимость от четности n : $\omega \sim 110 \text{ nm}^3$ в нечетных *n*-алканах и $\omega \sim 240 \text{ nm}^3$ в четных (рис. 5). На второй стадии происходит значительное увеличение объемов нанозародышей нечетных *n*-алканов и наблюдается линейный рост от 150 до 2800 nm^3 с возрастанием n , тогда как в четных *n*-алканах увеличения не прослеживается и объемы нанозародышей первой и второй стадий оказываются примерно равны.

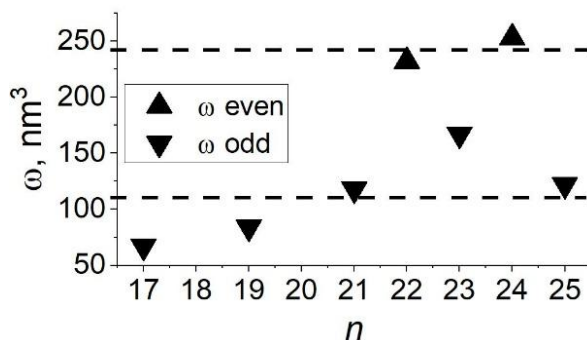


Рис. 5. Элементарные объемы превращения ω на первой стадии ФП-1

Зная элементарные объемы превращений, можно оценить число молекул, входящих в нанозародыш новой фазы. Данные оценки для первой стадии ФП-1 показывают, что нанозародыши включают достаточно большое число молекул ~ 150 – 500 , в зависимости от образца, однако нанозародыши второй стадии содержат большее число молекул, которое доходит до 6000 в пентакозане.

Проведенный в данной работе анализ профилей ДСК кривых показал значительную зависимость термодинамических параметров ФП-1 от симметрии молекул *n*-алкана, тогда как параметры ФП-2 не показали такой зависимости. Рассмотрение кинетики развития гетерогенного ФП-1 на наноуровне с помощью теории РФП позволило рассчитать элементарные объемы превращений, а также выявить их зависимость от симметрии молекулы *n*-алкана. Заметно большие объемы нанозародышей в четных *n*-алканах (~2 раза), по-видимому, объясняются более плотной укладкой молекул с триклинной симметрией и, соответственно, более сильными связями между соседними ламелями, вследствие этого [12], в отличие от нечетных *n*-алканов, нанозародыши новой фазы четных *n*-алканов охватывают две ламели.

Библиография

1. Lazaro A., Peñalosa C., Solé A. et al. Intercomparative tests on phase change materials characterisation with differential scanning calorimeter // *Applied Energy*. 2013. V. 109. P. 415–420.
2. Егоров В.М., Борисов А.К., Марихин В.А. Энергоемкость РСМ-материалов на основе *n*-алканов // *Письма в ЖТФ*. 2019. Т. 45, № 23. С. 38–42.
3. Ogawa Y., Nakamura N. Phase Transitions of Pure Long-Chain α,ω -Alkanediols from C_{13} to C_{24} // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1999. V. 72. P. 943–946.
4. Briard A.-J. et al. Experimental Enthalpy Increments from the Solid Phases to the Liquid Phase of Homologous *n*-Alkane Series (C_{18} to C_{38} and C_{41} , C_{44} , C_{46} , C_{50} , C_{54} , and C_{60}) // *J. Chem. Eng. Data*. 2003. V. 48. P. 497–513.
5. Illers K. Die ermittlung des schmelzpunktes von kristallinen polymeren mittels wärmeflusskalorimetrie (DSC) // *Eur. Polym. J.* 1974. V. 10. P. 911–916.
6. Yamamoto T., Nozaki K., Hara T. X-ray and thermal studies on the rotator phases of normal higher alcohols $C_{17}H_{35}OH$, $C_{18}H_{37}OH$, and their mixtures // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 92, N 1. P. 631–641.
7. Gureva S.A., Borisov A.K., Marikhin V.A., Egorov V.M. Solid-state phase transition in *n*-alkanes of different parity // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021. V. 2086. P. 012182.
8. Егоров В.М., Марихин В.А. Общность термодинамических свойств кристаллов нормальных длинноцепочечных алифатических соединений и полиметилена // *Физика твердого тела*. 2018. Т. 60, № 7. С. 1441–1444.
9. Малыгин Г.А. Размытые мартенситные переходы и пластичность кристаллов с эффектом памяти формы // *УФН*. 2001. Т. 171. С. 187–212.
10. Фишер М. Природа критического состояния. М.: Мир, 1968. 221 с.
11. Егоров В.М., Борисов А.К., Марихин В.А. Анализ процесса образования нанозародышей при структурном фазовом переходе в молекулярных кристаллах нормальных алканов // *Физика твердого тела*. 2021. Т. 63, № 3. С. 406–412.
12. Егоров В.М., Марихин В.А. Габитус длинноцепочечных молекулярных кристаллов // *Физика твердого тела*. 2016. Т. 58, № 11. С. 2269–2273.

РЕШЕНИЕ КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ НЕЙМАНА ДЛЯ УРАВНЕНИЯ ПУАССОНА В ЭЛЛИПТИЧЕСКОМ ТЕЛЕ

Канарейкин А.И.

Российский государственный геологоразведочный университет им. Серго Орджоникидзе

kanareykins@mail.ru

Работа посвящена вопросам стационарного теплопереноса. В ней рассматривается вопрос о нахождении распределения температурного поля тела бесконечной длины с эллиптическим поперечным сечением при граничных условиях второго рода. С помощью методов дифференцирования, интегрирования и разложения в ряд было получено аналитическое решение задачи. Полученный результат был интерпретирован. Общее решение задачи совпадает с решением, полученным в одной из работ автора для подобного случая только при граничных условиях третьего рода, что говорит о достоверности полученного результата.

Ключевые слова: теплообмен, температурное поле, стационарная теплопроводность, уравнение Пуассона, уравнение Лапласа, граничные условия второго рода, краевая задача, задача Неймана.

SOLUTION OF THE NEUMANN BOUNDARY VALUE PROBLEM FOR THE POISSON EQUATION IN AN ELLIPTIC BODY

Kanareykin A.I.

Sergo Ordzhonikidze Russian State Geological University

The work is devoted to the issues of stationary heat transfer. It considers the problem of finding the distribution of the temperature field of a body of infinite length with an elliptical cross section under boundary conditions of the second kind. Using the methods of differentiation, integration and decomposition into a series, an analytical solution to the problem was obtained. The result was interpreted. The general solution of the problem coincides with the solution obtained in one of the author's works for such a case only under boundary conditions of the third kind. Which indicates the reliability of the result obtained.

Keywords: heat transfer, temperature field, stationary thermal conductivity, Poisson equation, Laplace equation, boundary conditions of the second kind, boundary value problem, Neumann problem.

Введение

Развитие современной энергетики и новых отраслей техники сопровождается резким повышением теплонапряжённости элементов конструкции. В этих условиях к тепловым расчётам предъявляются всё более и более высокие требования. В связи с этим задачи исследования специальных средств для обеспечения интенсивного отвода тепла от источников с высокими тепловыми нагрузками, а также создания новых типов интенсификаторов теплопередачи становятся наиболее важными и актуальными.

Интенсификация теплообмена при разных видах движения теплоносителя вблизи поверхности нагрева является одной из актуальных проблем, с решением которой связано создание компактных и эффективных теплообменных аппаратов [1–6]. Наиболее доступным и широко распространенным способом интенсификации со стороны среды с меньшим коэффициентом теплоотдачи в теплообменном аппарате является развитие поверхности теплообмена. Один из наиболее эффективных способов интенсификации процесса теплообмена – использование теплообменных поверхностей сложной геометрии.

Моделирование нагрева твердых тел различной геометрии на сегодняшний день находит свое применение в различных областях науки и техники в виде численных методов решения задачи нестационарной теплопроводности. В приложениях математической теории теплопроводности немаловажное место занимает сравнительно новый класс обобщённых краевых задач с заданной границей. Важной задачей математической физики является исследование процесса теплопроводности в телах с различной геометрической формой. Особое место занимают тела с эллиптическим сечением [7–10]. Их особенность состоит в том, что манипулируя с изменением длины полуосей эллипса, удаётся получить точные аналитические решения стационарных задач теплопроводности для весьма широкого диапазона изменения формы тела. Изучение процесса теплопроводности в этих различных геометрических формах позволяет установить закономерности и законы, характерные для каждого типа формы. Это важно для разработки технических устройств, материалов и систем с оптимальными свойствами теплопроводности.

Практика конструирования и моделирования сложных элементов энергетических установок, в частности теплообменников, показывает, что применение аналитических методов решения прикладных задач зачастую даёт более ценные результаты для качественного анализа поведения систем и оптимизации режимов их эксплуатации. Однако с ростом количества элементов в системе применение известных методов решения задач математической физики становится затруднительным.

Актуальность данной статьи заключается в том, что полученные результаты работы могут быть применимыми для расчётов и проектирования как нагревательных элементов, так и теплообменников эллиптического сечения, а также для повышения интенсификации процессов теплообмена между ними. Это важно для разработки технических устройств, материалов и систем с оптимальными свойствами теплопроводности.

Целью данной работы является нахождение распределения температурного поля в теле эллиптического сечения при граничных условиях второго рода. Задачами исследования было изучение методов решения краевых задач.

Научная новизна исследования заключается в том, что в работе была рассмотрена краевая задача Неймана для уравнения Пуассона в эллиптическом теле. Решение подобных задач связано с множеством математических трудностей.

В работе рассмотрена задача Неймана, которая является второй краевой задачей. Примером такого граничного условия служит электрообогрев тела поверхностным нагревателем [11, 12]. Также в электротехнике очень часто возникает вопрос о температурном поле тела с внутренним тепловыделением [13–17]. Одной из причин проблематичности решения подобных задач связано с тем, что они являются двумерными задачами теплопроводности [18–25]. Для их решения существуют аналитические методы, однако, получаемые на их основе решения могут выражаться сложными функциональными рядами, содержать специальные функции, что существенно затрудняет их практическое использование. Решение такого рода задач проводится с использованием численных методов [26–33]. В данной статье на основе методов дифференцирования и интегрирования была решена краевая задача Неймана для уравнения Пуассона в эллиптическом теле. Данная работа является продолжением исследования автора [34].

Математическая постановка задачи

Рассмотрим тело бесконечной длины. Будем считать, что тепловыделение постоянно по объёму. Сам процесс описывается математически с помощью дифференциального уравнения в частных производных

$$\Delta T + \frac{q_v}{\lambda} = 0, \quad (1)$$

где q_v – удельная мощность источника.

На границе поверхности задано распределение плотности теплового потока q_c , которое можно записать в виде

$$q_c = f(x, y, z, t), \quad (2)$$

где сам поток можно определить по формуле

$$-\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial T}{\partial y} \right) = q_c. \quad (3)$$

Поставленную задачу будем решать аналитически. Решение должно удовлетворять самому дифференциальному уравнению теплопроводности (1), а также краевому условию задачи (2). Единственность решения уравнения теплопроводности обеспечивается заданием начального и граничных условий. Начальное условие определяет температуру тела в начальный момент времени, которое в общем случае может быть произвольной функцией координат. При этом граничные условия моделируют тепловые процессы на границе исследуемого объекта.

Построение решения задачи

Для упрощения математических вычислений перейдём к эллиптической системе координат α, β , $0 \leq \alpha < \infty$, $-\pi \leq \beta \leq \pi$. В этой системе уравнение поверхности заданного тела имеет вид

$$\alpha = \alpha_0, \quad (4)$$

где полуоси a и b эллипса определяются следующими соотношениями

$$a = c \operatorname{ch} \alpha_0, b = c \operatorname{sh} \alpha_0, c = \sqrt{a^2 + b^2}. \quad (5)$$

В данном случае дифференциальное уравнение теплопроводности запишется в виде

$$\frac{1}{c^2 (ch^2 \alpha + \cos^2 \beta)} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial \alpha^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial \beta^2} \right) = -\frac{q_v}{\lambda}, \quad (6)$$

а само граничное условие (2) в новой системе запишется следующим образом

$$-\lambda \frac{1}{c \sqrt{ch^2 \alpha_0 - \cos^2 \beta}} \frac{\partial T}{\partial \alpha} \bigg|_{\alpha=\alpha_0} = q_c. \quad (7)$$

Произведём замену переменной следующим образом

$$T = U(\alpha, \beta) - \frac{q_v c^2}{4\lambda} (sh^2 \alpha + \cos^2 \beta). \quad (8)$$

В результате такой замены получим уравнение Лапласа

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \alpha^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial \beta^2} = 0. \quad (9)$$

Решение полученного уравнения (9) представляет собой ряд

$$U(\alpha, \beta) = \sum_{n=0}^{\infty} (A_n \operatorname{ch} n \alpha \cos n \beta + B_n \operatorname{sh} n \alpha \sin n \beta). \quad (10)$$

Также примем во внимание, что из условия поставленной задачи следует симметричность температурного поля. Поэтому коэффициенты $B_n = 0$, откуда

$$U(\alpha, \beta) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \operatorname{ch} n \alpha \cos n \beta, \quad (11)$$

тогда выражение для температуры примет вид

$$T(\alpha, \beta) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \operatorname{ch} n \alpha \cos n \beta - \frac{q_v c^2}{4\lambda} (sh^2 \alpha + \cos^2 \beta). \quad (12)$$

Подставим формулу (8) в граничное условие (7)

$$\frac{1}{\sqrt{ch^2 \alpha_0 - \cos^2 \beta}} \left(\frac{\partial U}{\partial \alpha} - \frac{q_v}{4\lambda} c^2 sh 2\alpha_0 \right) = -\frac{c}{\lambda} q_c. \quad (13)$$

Далее продифференцируем и подставим выражение (11) в формулу (13)

$$\frac{1}{\sqrt{ch^2 \alpha_0 - \cos^2 \beta}} \left(\sum_{n=0}^{\infty} n A_n \operatorname{sh} n \alpha_0 \cos n \beta - \frac{q_v}{4\lambda} c^2 sh 2\alpha_0 \right) = -\frac{c}{\lambda} q_c \quad (14)$$

или

$$\sum_{n=0}^{\infty} n A_n \operatorname{sh} n \alpha_0 \cos n \beta - \frac{q_v}{4 \lambda} c^2 \operatorname{sh} 2 \alpha_0 = -\frac{c}{\lambda} q_c \sqrt{c h^2 \alpha_0 - \cos^2 \beta}. \quad (15)$$

Применим метод интегрирования по переменной β от 0 до π , получим

$$-\frac{q_v \pi}{4 \lambda} c^2 \operatorname{sh} 2 \alpha_0 = -\frac{c \pi}{2 \lambda} q_c \int_0^{\pi} \sqrt{c h^2 \alpha_0 - \cos^2 \beta} d \beta, \quad (16)$$

откуда

$$\frac{q_v}{2 q_c} c \operatorname{sh} 2 \alpha_0 = \int_0^{\pi} \sqrt{c h^2 \alpha_0 - \cos^2 \beta} d \beta. \quad (17)$$

Для вычисления интеграла в выражении (17) воспользуемся эллиптическим интегралом второго рода E

$$\int_0^{\pi} \sqrt{c h^2 \alpha_0 - \cos^2 \beta} d \beta = 2 c h \alpha_0 E\left(\frac{1}{c h \alpha_0}, \frac{\pi}{2}\right). \quad (18)$$

С учётом (18) формула (17) примет вид

$$\frac{q_v}{2 q_c} c \operatorname{sh} \alpha_0 = E\left(\frac{1}{c h \alpha_0}, \frac{\pi}{2}\right). \quad (19)$$

Анализ полученного решения

Формула (12) совпадает с формулой, полученной автором ранее [35, 36] для случая распределения температурного поля в теле эллиптического сечения при граничных условиях третьего рода с внутренним источником тепла. Это связано тем, что граничные условия третьего рода определяются постоянной, которая характеризует интенсивность теплосъёма с поверхности тела. При устремлении этой постоянной к нулю (ситуация, соответствующая слабому съёму тепла с поверхности) граничные условия сводятся к граничным условиям второго рода. Как следует из полученной формулы, температура тела при заданных условиях определяется его геометрическими размерами и подводимой мощностью. Само выражение содержит гипергеометрические и гиперболические функции.

Формула (19) связывает тепловые потоки внутри эллиптического тела и на его поверхности.

Выводы

1. В настоящей работе была решена краевая задача Неймана для уравнения Пуассона в эллиптическом теле.
2. Само решение было на основе применения численных методов в эллиптической системе. Достоверность полученных результатов работы подтверждается тем, что общее решение задачи совпадает с решением, полученным в одной из работ автора для случая граничных условий третьего рода.
3. Полученный результат работы автора может быть применим как для решения подобных задач, так и для расчётов и проектирования теплообменников эллиптического сечения.

Библиография

1. Багаев А.А., Бобровский С.О. Интенсификация теплообмена в цилиндрическом змеевиковом теплообменнике электронагревателя с косвенным способом теплопередачи // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. 2021. № 5 (199). С. 127–131.
2. Шит М.Л., Пацюк В.И., Журавлев А.А., Бурчу В.И., Тимченко Д.В. Управление теплообменным аппаратом с переменной площадью поверхности теплообмена // Проблемы региональной энергетики. 2019. № 1 (39). С. 90–101.
3. Дзюбенко Б.В., Кузма-Китча Ю.А., Леонтьев А.И. Интенсификация тепло- и массообмена на макро-, микро- и наномасштабах. М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2008. 539 с.
4. Мищенко А.В. Стационарное температурное поле в многослойных стержнях с разрывами ширины сечения // Вестник МГСУ. 2019. Т. 14. № 1 (124). С. 12–21.
5. Шаповалов А.В., Кидун Н.М., Никулина Т.Н. Способы интенсификации теплообмена в теплопередающих устройствах // Вестник ГГТУ им. П.О. Сухого. 2021. № 4. С. 67–76.

6. Хурмамаев А.М., Рахимов Г.Б., Муртазаев Ф.И. Интенсификации процессов теплообмена в трубчатых теплообменниках // *Universum: технические науки: электрон. научн. журнал*. 2021. № 11 (92). С. 11–15.
7. Канарейкин А.И. Распределение температуры в теле эллиптического сечения без внутренних источников тепла при граничных условиях третьего рода // *Наукосфера*. 2022. № 7-2. С. 96–100.
8. Канарейкин А.И. Поведение температурного поля тел эллиптического сечения при различных граничных условиях: монография. М.: Саратовский источник, 2023. 67 с.
9. Kanareikin A.I. Temperature distribution in an elliptical body without internal heat sources under boundary conditions of the third kind with partial adiabatic isolation // *E3S Web of Conferences. International Scientific Conference «Fundamental and Applied Scientific Research in the Development of Agriculture in the Far East» (AFE-2022)*. 2023. P. 03017.
10. Kanareikin A.I. Energy calculation of the temperature field of an elliptical body without internal heat sources under boundary conditions of the third kind // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2022. N 1045. P. 012068.
11. Канарейкин А.И. Теплообмен между нагревательным элементом цилиндрической формы и его оболочкой при граничных условиях четвертого рода // *Вестник Международной академии холода*. 2023. № 3. С. 68–73.
12. Канарейкин А.И. Теплообмен между нагревательным элементом цилиндрической формы и его оболочкой // *Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением*. 2023. № 2. С. 12–16.
13. Алдашев С.А. Нелокальные краевые задачи в цилиндрической области для многомерного уравнения Лапласа // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Математика. Механика. Информатика*. 2019. Т. 19, № 1. С. 16–23.
14. Цой П.В. Системные методы расчета краевых задач тепломассопереноса. М.: Изд-во МЭИ, 2005. 567 с.
15. Иванов М.И., Кремер И.А., Урев М.В. Решение вырожденной задачи Неймана методом конечных элементов // *Сибирский журнал вычислительной математики*. 2019. Т. 22, № 4. С. 437–451.
16. Расулов К.М., Нагорная Т.Р. О решении в явном виде краевой задачи Неймана для дифференциального уравнения Бауэра в круговых областях // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Математика. Механика. Информатика*. 2021. Т. 21, № 3. С. 326–335.
17. Расулов К.М. О явном решении краевой задачи типа Неймана для обобщенных аналитических функций в единичном круге // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика»*. 2020. Т. 12. № 1. С. 31–36.
18. Tatsiy R.M., Pazen O.Y., Vovk S.Y., Kharyshyn D.V. Simulation of heat transfer process in a multilateral cylindrical shell taking into account the internal heat sources // *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. 2020. N 3. P. 27–32.
19. Nolasco C., Jacome N.J., Hurtado-Lugo N.A. Solution by numerical methods of the heat equation in engineering applications. A case of study: Cooling without the use of electricity // *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. V. 1388. P. 012034.
20. Eremin A.V., Kudinov V.A., Stefanyuk E.V. Heat Exchange in a Cylindrical Channel with Stabilized Laminar Fluid Flow // *Fluid Dynamics*. 2018. V. 53. P. 29–39.
21. Садыков А.В. Расчет двумерного температурного поля в цилиндрической камере // *Бюллетень науки и практики*. 2018. Т. 4. № 12. С. 24–34.
22. Видин Ю.В., Казаков Р.В., Злобин В.С. Процесс переноса тепла в двухслойном цилиндрическом теле // *Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики*. 2018. Т. 20, № 11–12. С. 93–98.
23. Мамедли Р.Э. Устойчивость неоднородных трёхслойных стержней при неравномерном поле температуры в нелинейно упругой среде // *Математические структуры и моделирование*. 2018. № 2 (46). С. 33–38.
24. Мищенко А.В. Моделирование двумерных температурных полей в структурно-неоднородных стержнях с разрывными геометрическими параметрами // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2018. № 1 (709). С. 5–15.

25. Chen T. An Experimental Investigation of Nucleate Boiling Heat Transfer from an Enhanced Cylindrical Surface // Appl. Therm. Eng. 2013. V. 59, N 1-2. P. 355.
26. Араманович И.Г., Левин В.И. Уравнения математической физики. М.: Наука, 2001. 288 с.
27. Зельдович Б.И., Мышкис А.Д. Элементы математической физики. М.: Просвещение, 2001. 352с.
28. Карташов Э.М., Кудинов А. Аналитические методы теории теплопроводности и ее приложений. М.: Ленанд, 2018. 1072 с.
29. Беляев Н.М., Рядно А.А. Методы теории теплопроводности. Т. 1. М.: Высшая школа, 1982. 328 с.
30. Кудинов В.А., Карташов Э.М., Калашников В.В. Аналитические решения задач тепломассопереноса и термоупругости для многослойных конструкций. М.: Высшая школа, 2005. 430 с.
31. Иванов Д.Ю. Уточнение коллокационного метода граничных элементов вблизи границы области в случае двумерных задач нестационарной теплопроводности с граничными условиями второго и третьего рода // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2019. № 57. С. 5–25.
32. Котова Е.В., Еремин А.В., Кудинов В.А. Метод дополнительных искомым функций в задачах теплопроводности с переменными физическими свойствами среды // Вестник ИГЭУ. 2019. № 2. С. 59–70.
33. Власов Н.М., Федик И.И. Тепловыделяющие элементы ядерных ракетных двигателей. М.: ЦНИИ атоминформ, 2001. 208 с.
34. Канарейкин А.И. Решение краевой задачи Неймана для уравнения Пуассона в цилиндрическом стержне // Международный журнал информационных технологий и энергоэффективности. 2023. Т. 8, № 1 (27). С. 90–96.
35. Канарейкин А.И. Распределение температуры в теле эллиптического сечения с внутренними стационарными источниками теплоты при граничных условиях третьего рода // Тепловые процессы в технике. 2021. Т. 13, № 5. С. 226–229.
36. Канарейкин А.И. Распределение температуры в теле эллиптического сечения с внутренним источником тепла при граничных условиях третьего рода // Вестник Калужского университета. 2021. № 2 (51). С. 107–109.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ НЕОДИМА В РАСТВОРАХ С ПОМОЩЬЮ УФ-ВИДИМОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Пшуков А.М., Кокоева А.А.*

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

*al-aneta@mail.ru

Создана серия образцов водных растворов с различным содержанием NdCl_3 в диапазоне от 10 г/л до 50 г/л. Установлено, что площадь под пиком при длине волны 576 нм пропорциональна концентрации NdCl_3 в растворе. Для определения концентрации NdCl_3 в неизвестных образцах была построена калибровочная кривая. Метод будет полезен для анализа содержания неодима в сцинтилляторах, используемых в экспериментах по обнаружению двойного бета-распада неодима-150.

Ключевые слова: содержание неодима, спектрофотометрия, аналитический метод, количественный анализ, спектры поглощения, сцинтиллятор.

A QUANTITATIVE METHOD FOR DETERMINING THE CONTENT OF NEODYMIUM IN SOLUTIONS USING UV-VISIBLE SPECTROPHOTOMETRY

Pshukov A.M., Kokoeva A.A.

Kabardino-Balkarian State University

A series of samples of aqueous solutions with different NdCl_3 content in the range from 10 g/l to 50 g/l was created. It was found that the area under the peak at a wavelength of 576 nm is proportional to the concentration of NdCl_3 in solution. A calibration curve was constructed to determine the concentration of NdCl_3 in unknown samples. The method will be useful for analyzing the content of neodymium in scintillators used in experiments to detect double beta decay of neodymium-150.

Keywords: neodymium content, spectrophotometry, analytical method, quantitative analysis, absorption spectra, scintillator.

Введение

Точное определение содержания неодима в сцинтилляторах имеет важное значение для точных измерений скорости двойного бета-распада. Об этом свидетельствует ряд российских и зарубежных работ [1–4].

УФ-спектрофотометрия широко применяется для количественного определения микроэлементов в различных образцах, включая водные растворы. В данной работе, которая является продолжением предыдущих исследований [5], представлен метод определения содержания неодима в жидкости путем измерения спектров поглощения водного раствора NdCl_3 с использованием УФ-спектрофотометра. Цель данного исследования заключается в разработке сцинтиллятора с добавкой неодима для обнаружения процесса безнейтринного двойного бета-распада изотопа неодима-150.

Однако добавка неодима может вызвать снижение световыхода органического жидкого сцинтиллятора на базе синтина из-за значительного поглощения в спектре линий 319 и 354 нм, которые совпадают с спектром излучения сцинтиллятора. Это имеет важное значение для определения содержания неодима в сцинтилляторах и точности измерения скорости двойного бета-распада.

Экспериментальная часть

Приготовление растворов NdCl_3 в воде. Исследуемые растворы хлорида неодима (III) готовили путем растворения известного количества соли в дистиллированной воде. Для приготовления растворов на аналитических весах отмеряли массу навески NdCl_3 , полученную из расчетов, навеску соли переносили в колбу, объемом 25 мл, затем в колбу вливали некоторое количество дистиллированной воды, растворяли при перемешивании и доводили до метки, периодически перемешивая раствор. Растворы готовили согласно табл. 1.

Таблица 1

Концентрации растворов хлорида неодима (III) в воде

Концентрация (г/л)	Масса навески NdCl_3 (г)
10 г/л	0,25
12 г/л	0,30
14 г/л	0,35
16 г/л	0,40
18 г/л	0,45
20 г/л	0,50
25 г/л	0,625
30 г/л	0,75
35 г/л	0,875
40 г/л	1,0
45 г/л	1,125
50 г/л	1,25

Материалы и методы

Материалы, использованные в данном анализе, включают стандартный раствор неодима, водный раствор NdCl_3 и УФ-спектрофотометр. Чтобы приготовить стандартный раствор неодима, известное количество неодима растворяется в дистиллированной воде. Затем с помощью УФ-спектрофотометра измеряется поглощение раствора образца при той же длине волны. Концентрация неодима в образце рассчитывается с использованием закона Бугера–Ламберта–Бэра. Затем с помощью УФ-спектрофотометра на длине волны, где наблюдается максимум (576 нм), измеряются спектры УФ-видимости для каждого образца. Спектры поглощения записываются для каждого образца с разрешением 1 нм.

В предыдущей работе [5] было обнаружено, что площадь под пиком 576 нм прямо пропорциональна концентрации NdCl_3 в растворе в диапазоне от 10 г/л до 50 г/л.

Спектры поглощения этих растворов были измерены с помощью УФ-видимого спектрофотометра в области от 190 до 900 нм.

В процессе выбора интервала концентраций стандартных растворов мы руководствовались следующими принципами:

- первоначально интервал должен охватывать область возможных изменений концентрации исследуемого раствора; желательно, чтобы оптическая плотность исследуемого раствора соответствовала примерно середине градуированного графика;

- необходимо учитывать основной закон светопоглощения при выбранной толщине кюветы и аналитической длине волны.

На основе соблюдения этих условий оптические плотности стандартных растворов измерялись относительно растворителя, а также строился график зависимости оптической плотности от концентрации (градуированный график).

Этот метод применяют при многократном фотометрировании однотипных по химическому составу растворов, при выполнении серийных фотометрических анализов. В нашем случае при подготовке детекторов для поиска безнейтринного двойного бета распада необходимо определять содержание неодима в сцинтилляторе на основе органических растворителей синтина, Лаба, псевдокумола и др.

Обсуждение результатов

Результаты, полученные в ходе данного анализа, показывают, что метод является точным, прецизионным и воспроизводимым в области концентрации от 10 г/л до 50 г/л. Спектры поглощения стандартного раствора неодима показаны на *рис. 1*.

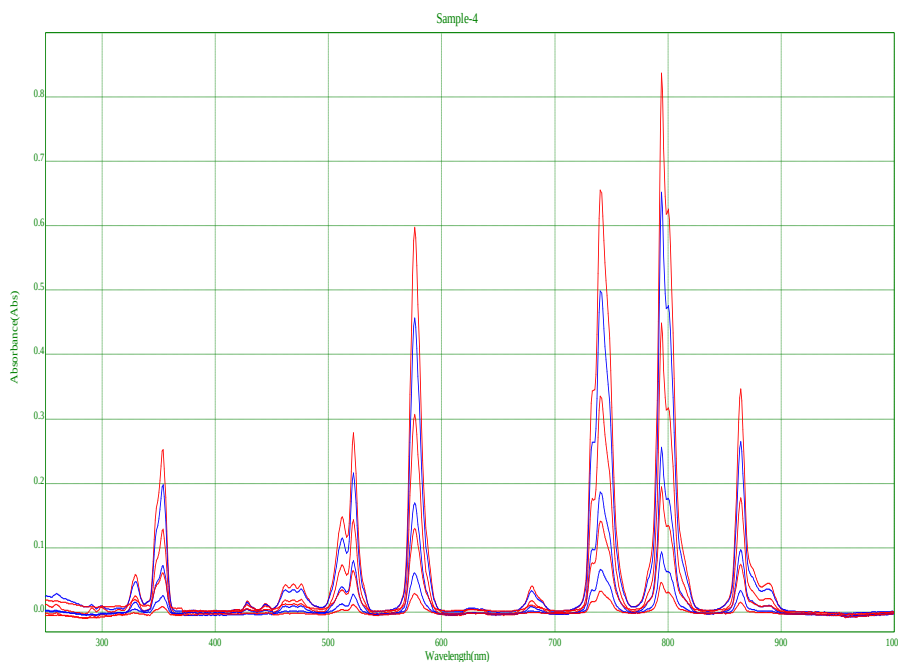


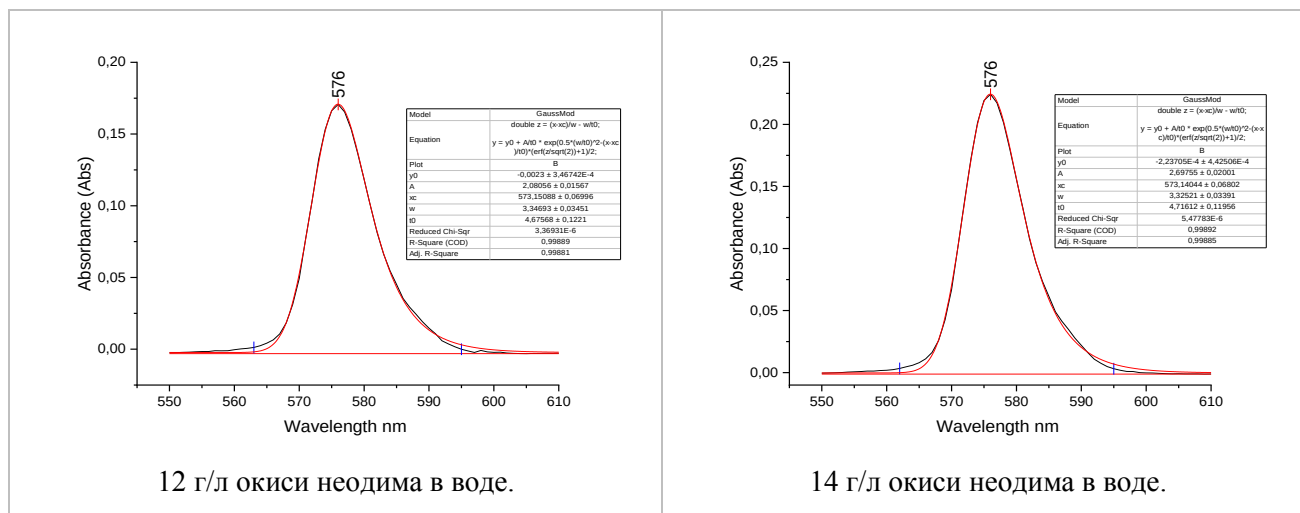
Рис. 1. Спектры поглощения исследуемых растворов при различных концентрациях неодима 2 г/л, 4 г/л, 8 г/л, 12 г/л, 20 г/л, 30 г/л, 40 г/л

Результаты, полученные из спектров растворов NdCl_3 в воде при различных концентрациях, были использованы для построения калибровочной кривой. Зависимость концентрации NdCl_3 в воде от площади под пиком 562 нм оказалась линейной в исследованном диапазоне концентраций (10-50 г/л).

После измерений спектров поглощения и их обработки с использованием программного обеспечения Origin 2021b для анализа данных и построения графиков (*рис. 2*), была построена калибровочная кривая (*рис. 3*), которая показывает зависимость концентрации NdCl_3 в воде от площади под пиком с длиной волны 576 нм. Уравнение калибровочной кривой имеет следующий вид:

$$y = 0,1667x + 0,289,$$

где y – площадь под пиком 576 нм, x – концентрация NdCl_3 в воде.



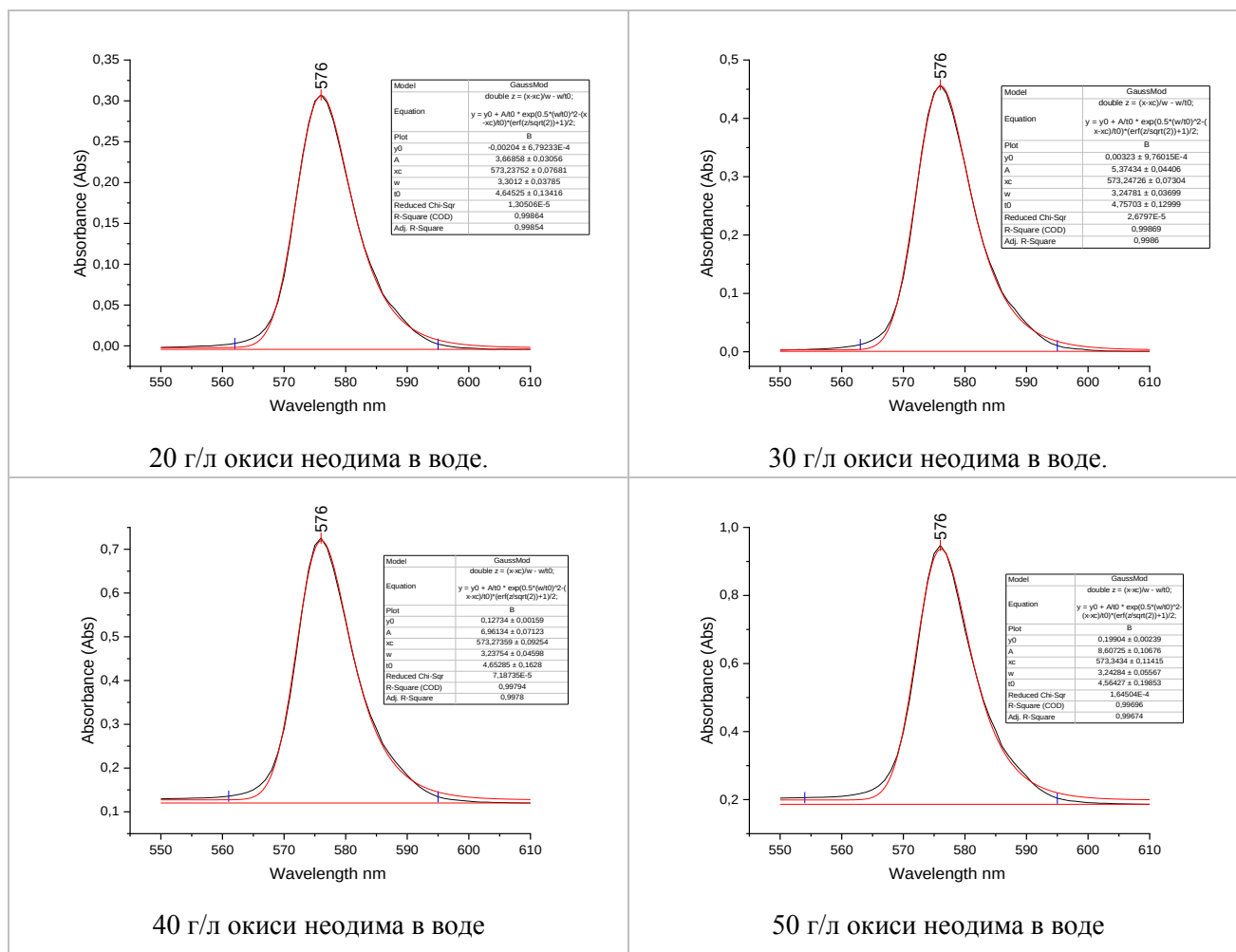


Рис. 2. Пики и их аппроксимаций соответствующие линии 576 нм при различной концентрации окиси неодима

Коэффициент корреляции калибровочной кривой составил 0,9997, что указывает на высокую степень линейности.

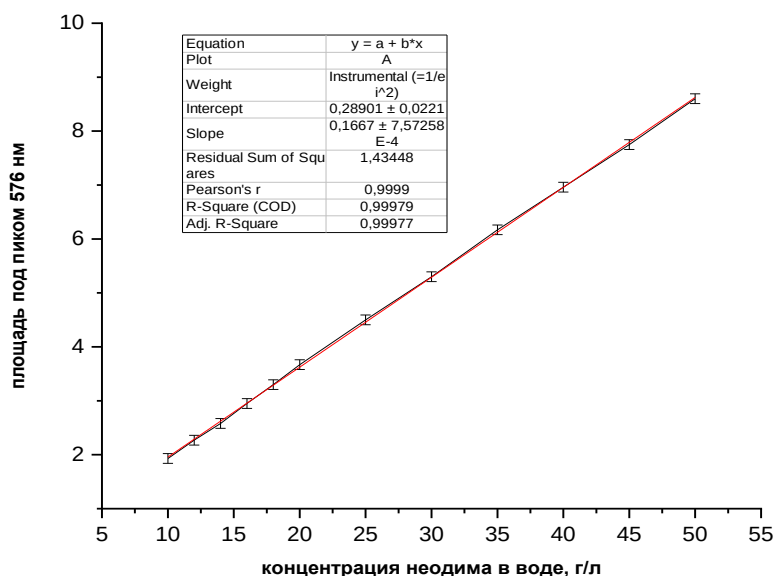


Рис. 3. График зависимости оптической плотности от концентрации (градуированный график)

Добавка неодима уменьшает световыход органического жидкого сцинтиллятора на основе синтина, для обнаружения процесса безнейтринного двойного бета-распада неодима-150.

В связи с этим проведены измерения в рабочей области спектра поглощения и излучения сцинтиллятора. Измерения проводились в интервале от 310 до 450 нм, который является рабочим спектром излучения сцинтиллятора. Измерения спектров поглощения проводились с помощью спектрофотометра.

Анализ *рис. 4* и *5* демонстрирует совпадения линии поглощения неодима со спектром излучения и поглощения сцинтиллятора (*рис. 4, 5*).

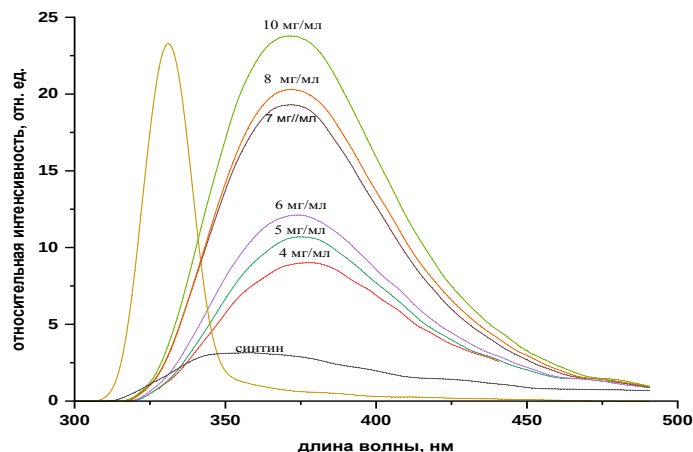


Рис. 4. Спектры излучения сцинтиллятора на основе синтина с добавкой нафталина [6]

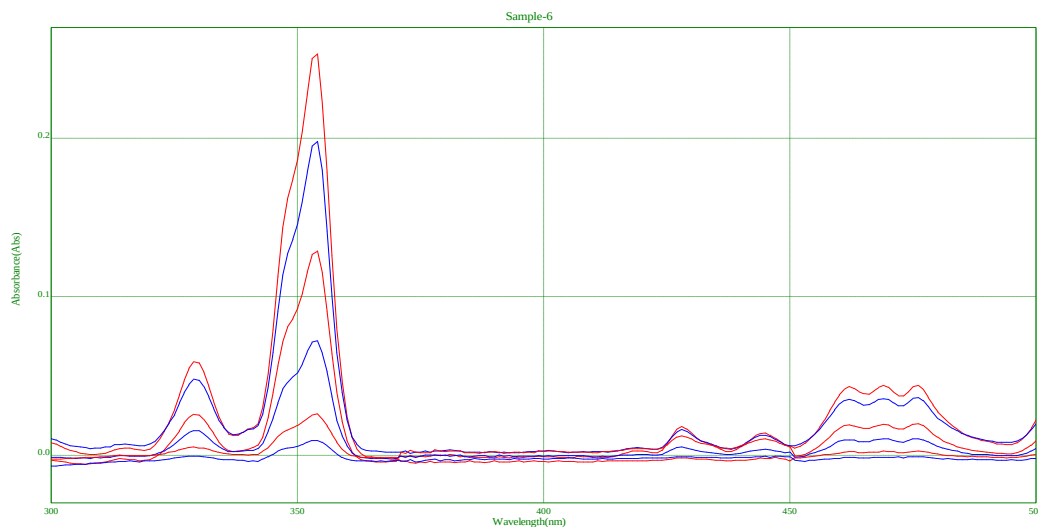


Рис. 5. Спектр поглощения в области излучения сцинтиллятора при концентрациях окиси неодима 2 г/л, 4 г/л, 12 г/л, 20 г/л, 30 г/л, 40 г/л

График на *рис. 6* показывает значительный рост поглощения (оптической плотности) с увеличением концентрации неодима в растворе в рабочей спектральной области сцинтиллятора, что уменьшает световыход.

Анализ полной области концентрации, с учетом предыдущей нашей работы (5), от 1 гр/л до 50 гр/л показывает, что концентрация от 1 до 10 гр/л по видимому можно будет использовать в реальном детекторе по поиску безнейтринного двойного бета распада неодима-150.

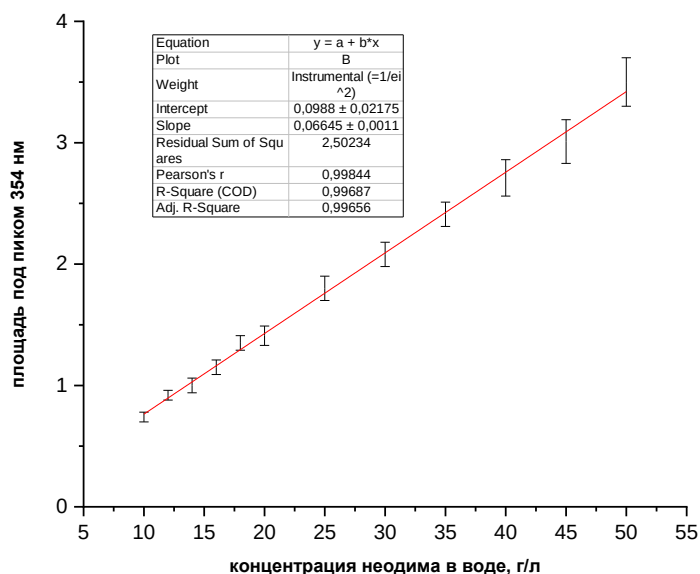


Рис. 6. График зависимости оптической плотности от концентрации (градуированный график) для линий 354 нм

Указанный интервал охватывает область возможных изменений концентрации исследуемого раствора с учетом того, что оптическая плотность исследуемого раствора соответствовала примерно середине градуированного графика.

Для определения неизвестной концентрации окиси неодиима в растворе необходимо измерить оптическую плотность исследуемого раствора, найти соответствующее значение на оси ординат, а затем на оси абсцисс определить соответствующую ей концентрацию.

Разработанный метод имеет высокую точность и достоверность с низкими значениями стандартного отклонения. Результаты показали, что метод может быть использован как в водных, так и в органических растворах для количественного определения содержания неодиима.

Заключение

Следует отметить, что был разработан количественный метод определения содержания неодиима в растворах с помощью спектрофотометра. Метод был основан на законе Бугера–Ламберта–Бэра и калибровочных кривых стандартных растворов неодиима. Метод обладает высокой точностью и достоверностью и может быть использован для количественного анализа содержания неодиима в различных жидкостях.

Кроме того, результаты показывают, что добавка неодиима в органический жидкий сцинтиллятор на основе синтина вызывает увеличение поглощения света в области рабочего спектра сцинтиллятора. Присутствие поглощающих линий неодиима в спектре коррелирует с увеличением концентрации неодиима. Это свидетельствует о том, что введение неодиима приводит к поглощению части излучения, что снижает световыход сцинтиллятора. Это представляет проблему для обнаружения процесса безнейтринного двойного бета-распада неодиима-150. Для улучшения световыхода необходимо продолжить исследования и разработать методы минимизации поглощения света, возникающего в результате добавки неодиима.

Метод полезен для анализа содержания неодиима в сцинтилляторах, используемых в экспериментах по обнаружению двойного бета-распада неодиима-150.

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

Благодарности

Авторы выражают благодарность и глубокую признательность к.физ.-мат.наук, старшему научному сотруднику ИЯИ РАН ОЛВЭНА Игорю Романовичу Барабанову за советы и ценные замечания при работе над данной статьей.

Библиография

1. 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.
2. Adam T., An F., An G., An Q., Anfimov N., Antonelli V., Baccolo G., Baldoncini M., Baussan E., Bellato M., Bezrukov L., Djurcic D.Z. JUNO Conceptual Design Report // *Phys. Rev. Lett.* 2015. V. 75, N 6. P. 328.
3. An F., An G., An Q., Baussan E., Bellato M. Neutrino Physics with JUNO // *Physics*. 2016. V. 192, N 1. P. 224.
4. Пшуков А.М., Умеров Ш.И. Жидкий сцинтиллятор на основе синтина // Препринт ИЯИ РАН 1442/2019. М., 2019. 18 с.
5. Пшуков А.М., Кокоева А.А., Башиева Ф.А. Количественное определение содержания неодима в водных растворах спектрофотометрическим методом // *Известия КБГУ*. 2023. Т. 13, № 2. С. 40–45.
6. Пшуков А.М., Кокоева А.А. Исследование оптических свойств жидкого органического сцинтиллятора на основе синтина и нафталина для использования в нейтринной физике // *Известия КБГУ*. 2023. Т. 13, № 3. С. 39–44.

**О ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ ЖИДКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО
ДЕТЕКТОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ПЕРОВСКИТА НЕОДИМА
ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ БЕЗНЕЙТРИННОГО ДВОЙННОГО БЕТА-РАСПАДА ^{150}Nd**

Пшуков А.М., Кокоева А.А.*, Блиева О.З., Башиева Ф.А., Ефимкин А.П.

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

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

В работе рассматривается возможность создания и применения жидкого сцинтиллятора, легированного квантовыми точками перовскита содержащих неодим в эксперименте по поиску безнейтринного двойного бета распада. Редкоземельный Nd^{3+} ионы легировали в перовскитные квантовые точки CsPbBr_3 методом обработки в растворе при комнатной температуре. Измерены их спектры люминесценции.

Ключевые слова: сцинтилляторы, неодим, процессы сцинтилляции и светоизлучения, жидкие сцинтилляторы, детекторы нейтрино, двойной бета-распад, наночастицы перовскита.

**ON THE POSSIBILITY OF CREATING A LIQUID ORGANIC SCINTILLATION
DETECTOR USING QUANTUM DOTS OF NEODYMIUM PEROVSKITE
TO DETECT NEUTRINOLESS BINARY BETA DECAY ^{150}Nd**

Pshukov A.M., Kokoeva A.A., Blieva O.Z., Bashieva F.A., Efimkin A.P.

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

The paper considers the possibility of creating and using a liquid scintillator doped with quantum dots of perovskite containing neodymium in an experiment to search for neutrinoless double beta decay. Rare-earth Nd^{3+} ions were doped into CsPbBr_3 perovskite quantum dots by treatment in solution at room temperature. Their luminescence spectra were measured.

Keywords: scintillators, neodymium, scintillation and light emission processes, liquid scintillators, neutrino detectors, double beta decay, perovskite nanoparticles.

Введение

Жидкие сцинтилляторы нашли широкое применение во многих открытиях физики нейтрино. Эта задача связана с определением природы массы нейтрино и возможным нарушением закона сохранения лептонного числа. Решение этих задач имеет фундаментальное значение для физики частиц и космологии. Поиску $0\nu 2\beta$ в настоящее время посвящены около десятка действующих или находящихся в стадии запуска крупномасштабных экспериментов, использующих различные изотопы, испытывающие двойной бета-распад. До настоящего времени $0\nu 2\beta$ не обнаружен и для его периода полураспада ($T_{1/2}$) получены только верхние пределы.

Наибольшие ограничения на значения $T_{1/2}$ на уровне 10^{26} лет получены в экспериментах GERDA (^{76}Ge) и KamLAND-Zen collaboration (^{136}Xe), KamLAND, Borexino, Daya Bay, RENO, Double Chooz и PROSPECT [1–8].

Будущие поколения нейтринных экспериментов с жидкими сцинтилляторами потребуют стабильной загрузки тонн изотопов-кандидатов в детекторы килотонного масштаба при одновременном контроле оптических свойств сцинтиллятора. Уникальные структурные свойства наночастиц позволяют использовать их в качестве хорошо настраиваемых преобразователей длины волны, которые можно использовать для улучшения обнаружения двойного бета-распада и распознавания фона. Кроме того, эти наночастицы могут быть изготовлены из изотопов двойного бета-распада, что предлагает многообещающий метод загрузки изотопов.

Нанокристаллы перовскита особенно привлекательны, благодаря надежности их кристаллической структуры и легко масштабируемому синтезу. Эта технология хорошо подходит для физики нейтрино, поскольку она обеспечивает экономически эффективное масштабирование до масс в масштабе кило-тонн, обеспечивая при этом прямое подавление фона посредством очистки, анализа пространственных и временных совпадений, самоэкранирования и распознавания формы импульса. В то время как достижения текущих экспериментов с жидкими сцинтилляторами впечатляют, следующее поколение измерений имеет еще более строгие требования к фону и требует более высоких концентраций примесей с более разнообразным набором изотопов.

Появился новый тип квантовых точек со структурой перовскита, отличающийся высокой люминесценцией и простотой синтеза – коллоидные квантовые точки. Они **являются отличной заменой традиционных органических и неорганических люминофоров**, превосходя их по яркости флуоресценции, фотостабильности и другими уникальными свойствами. Кроме того, эти наночастицы могут быть изготовлены из изотопов двойного бета-распада, что предлагает многообещающий метод загрузки изотопов. Нанокристаллы перовскита привлекательны из-за надежности их кристаллической структуры и легкости масштабирования процесса синтеза. Использование перовскитных нанокристаллов в качестве преобразователей длины волны представляет собой перспективное направление в физике нейтрино, которое может привести к созданию более эффективных детекторов нейтрино и улучшению нашего понимания природы массы нейтрино и законов сохранения лептонного числа. Уникальные структурные свойства наночастиц перовскита позволяют использовать их в качестве легко настраиваемых преобразователей длины волны, которые можно использовать для улучшения обнаружения двойного бета-распада и распознавания фона. Кроме того, эти наночастицы могут быть изготовлены из изотопов двойного бета-распада, что предлагает многообещающий метод загрузки изотопов.

В статье мы представляем первое исследование нанокристаллов перовскита на основе синтина в эксперименте с жидким сцинтиллятором, демонстрируя свойства нанокристаллов как преобразователи длины волны. Мы предлагаем новый подход к созданию сцинтилляционных детекторов, с использованием возможности использования квантовых точек перовскита неодима, как эффективного сцинтилляционного материала.

Экспериментальная часть

Простой и надежный синтез нанокристаллов перовскита позволяет для масштабирования до количеств, необходимых для детектора нейтрино. Разработка нано кристаллов перовскита до сих пор приводила к получению нанокристаллов с более длинной длиной волны излучения, которые в меньшей степени подходили для применения в детекторах. Тем не менее подробный анализ этих длинноволновых нано кристаллов перовскита по-прежнему будет мотивировать и информировать будущие исследования и разработки кристаллов, излучающих на более коротких волнах.

Известен ряд работ зарубежных авторов, которые занимались получением нанокристаллов перовскита с целью применения в нейтринных экспериментах [9–11].

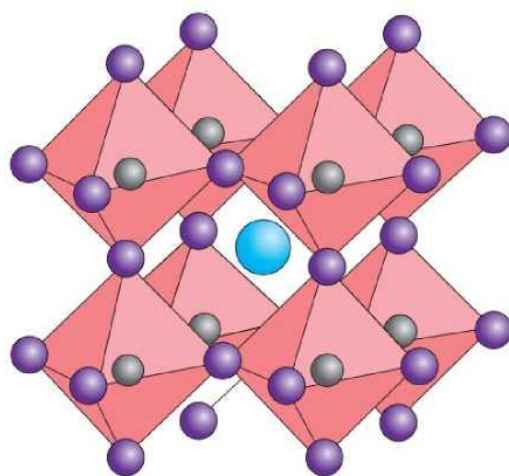
В данной работе мы синтезировали полностью неорганические КТ $\text{CsPbBr}_3(\text{Cs}(\text{Nd } 5\%)\text{PbX}^3)$ и $\text{Cs}(\text{Nd } 15\%)\text{PbX}^3$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), легированные редкоземельными ионами Nd^{3+} методом упрощенного растворения при комнатной температуре, примененный в приведенной выше работе [9].

Редкоземельный Nd^{3+} ионы легировали в перовскитные квантовые точки (КТ) CsPbBr_3 методом обработки в растворе при комнатной температуре. Контролируя различные коэффициенты легирования, были получены полностью неорганические КТ перовскита со смешанными катионами.

В нашей работе, расширяя область применения, будем исследовать свойства нанокристаллов применительно к детекторам. Следуя работе [9], мы проверили спектры поглощения и излучения наших сцинтилляционных смесей, чтобы продемонстрировать успешный синтез.

Обсуждение результатов

В качестве перспективного материала применялся новый тип квантовых точек со структурой перовскита, отличающийся высокой люминесценцией и простотой синтеза. Объемная кристаллическая структура перовскита имеет формулу ABX_3 , где А представляет собой одновалентный органический или неорганический катион, В представляет собой двухвалентный катион металла, а X представляет собой галогенид-анион. Добавление лигандов (L) в синтез предотвращает образование объемного перовскита, оставляя нанопластинки с толщиной, зависящей от начального соотношения $LX: BX_2: AX$. Изменение компонентов А, В или X этого кристалла на более мелкие или более крупные атомы сдвигает длину волны излучения в сторону более коротких или длинных длин волн.



A = Cs, FA, MA.
B = Pb, Sn.
X = Cl, Br, I.
L: = BA, OA.

Рис. 1. Модель кристаллической структуры перовскита: А: цезий = Cs, формаидиний = FA, метиламмоний = MA; В: свинец = Pb, олово = Sn; X: хлорид = Cl, бромид = Br, йодид = I; L: бутиламмоний = BA, октиламмоний = OA

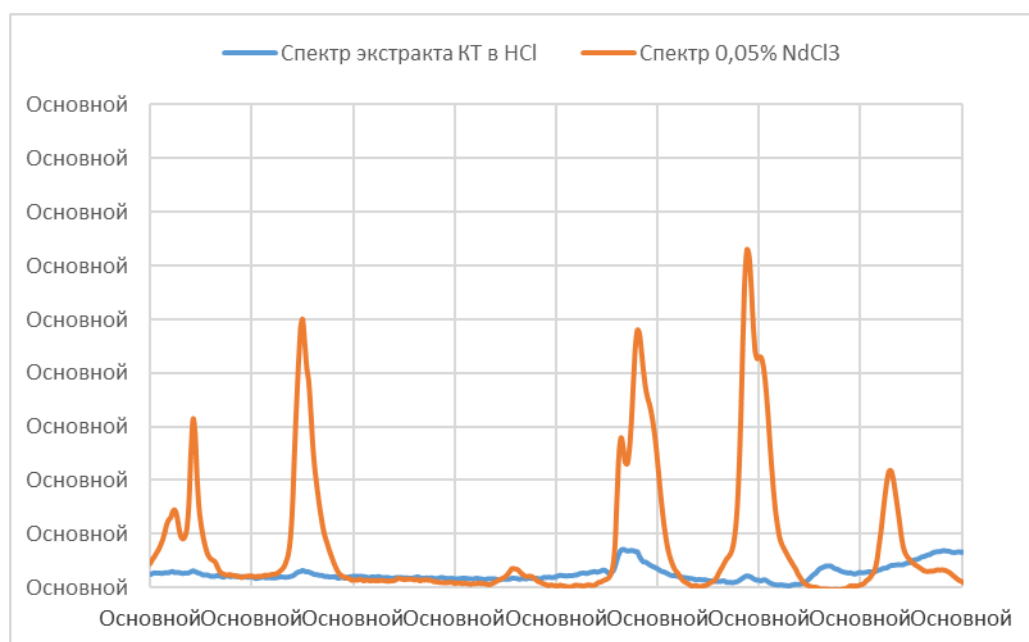


Рис. 2. Спектры поглощения коллоидных квантовых точек

Для получения максимальной загрузки нанокристаллов перовскита была опробована методика, разработанная зарубежными авторами, с добавкой неодима около 5 %. В результате были получены с максимумом излучения 490 нм, который после очистки составил 475 нм.

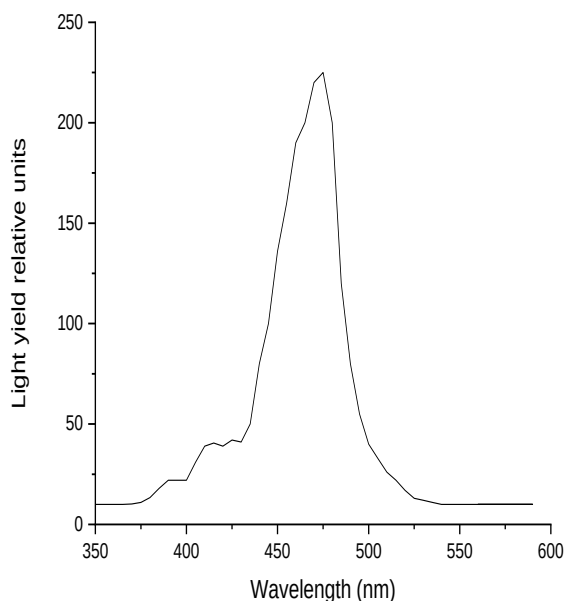


Рис. 3. Спектры излучения коллоидных КТ после очистки

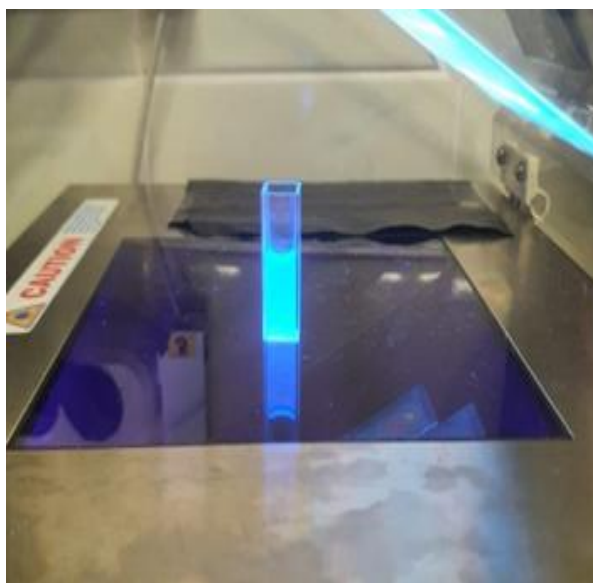


Рис. 4. Свечение раствора коллоидных КТ под действием УФ-облучения

Исследование свойств нанокристаллов перовскита в детекторах частиц может привести к разработке более эффективных детекторов нейтрино. Синтез нанокристаллов перовскита проще, чем синтез квантовых точек ядро-оболочка, нанокристаллы перовскита обладают меньшим количеством структурных дефектов, что дает более достоверные спектры. Нанокристаллы перовскита также могут быть легко масштабируемы для синтеза в больших количествах, что позволяет использовать их в крупномасштабных экспериментах по физике нейтрино.

В целом, использование нанокристаллов перовскита в качестве преобразователей длины волны для улучшения обнаружения двойного бета-распада и распознавания фона представляет собой многообещающее направление в физике нейтрино. Разработка нанокристаллов перовскита может привести к созданию более эффективных детекторов нейтрино и улучшению наших знаний о природе массы нейтрино и законах сохранения лептонного числа.

Заключение

Продолжается работа по поиску новых комплексных соединений с неодимом для использования в жидком сцинтилляторе. Проведен поиск литературы по применению коллоидных квантовых точек, для разработки технологии изготовления гибридных сцинтилляторов с растворенным в нем неодимом природного состава. Из работ зарубежных ученых следует, что нанокристаллы особенно привлекательны по причине надежности их кристаллической структуры и легко масштабируемого синтеза. Кроме того, они обладают свойствами легко настраиваемых преобразователей длин волн и лучшими оптическими характеристиками смеси сцинтилляторов при увеличении массовой нагрузки квантовых точек. Проводится работа по освоению технологии изготовления коллоидных КТ с включением в них неодима.

Нами предложен новый подход к созданию сцинтилляционных детекторов для обнаружения безнейтринного двойного бета распада Nd-150 с использованием квантовых точек перовскита неодима. Ожидается, что такие детекторы будут обладать высокой эффективностью и разрешающей способностью, а также устойчивостью к радиационному повреждению. Этот подход может быть полезным для проведения экспериментальных исследований в области физики частиц и атомной энергетики. Дальнейшее исследование и разработка этой технологии могут привести к новым достижениям в области фундаментальной науки и технологии.

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. 110, N 7. P. 108.
6. Ahn J.K., Chebotaryov S. 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. Aberle C., Elagin A., Frisch H.J., Wetsteinb M., Winslowa L. Measuring directionality in double-beta decay and neutrino interactions with kiloton-scale scintillation detectors // *Journal of Instrumentation*. 2014. V. 9, N 6. P. 06012.
9. Weijia Duan, Lei Hu, Weiren Zhao, and Xiaoli Zhang. Rare-earth ion-doped perovskite quantum dots: synthesis and optoelectronic properties // *China J. Mater. Sci.: Mater. Electron*. 2022. N. 33. P. 19019–19025.
10. Weidman M.C., Seitz M., Stranks S.D., Tisdale W.A. Highly Tunable Colloidal Perovskite Nanoplatelets through Variable Cation, Metal, and Halide Composition // *ACS Nano*. 2016. N 10. P. 7830–7839.
11. Lindley Winslow, Raspberry Simpson Characterizing Quantum-Dot-Doped Liquid Scintillator for Applications to Neutrino Detectors // *JINST (расшифровать)*. 2012. V. 7. P. 07010.

ВЛИЯНИЕ ДВИЖЕНИЯ ЗАРЯДОВ В ОКСИДЕ НА ДЕГРАДАЦИЮ ХАРАКТЕРИСТИК СТРУКТУР МЕТАЛЛ – ДИЭЛЕКТРИК – ПОЛУПРОВОДНИК

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

Проведена оценка влияния медленного движения дырок на деградацию n-канальных МДП ПТ с n^+ -поликремниевым затвором. Исследовано влияние высвобождения захваченных электронов на динамическую деградацию p-канальных МДП ПТ после инжекции горячих носителей в канал. Показано, что на процесс восстановления характеристик влияет поле в оксиде, причем зависимость от времени носит ярко выраженный неэкспоненциальный характер. Показано, что инжекция электронов при высоком напряжении на затворе в процессе чередующихся статических воздействий вызывает рекомбинацию захваченных дырок, а учет эффектов освобождения захваченного заряда позволяет решить проблемы релаксации процессов деградации.

Ключевые слова: дрейфовая подвижность, диоксид кремния, динамическая деградация, рекомбинация, заряд, инжекция, поле, диффузия, миграция, ловушки.

THE INFLUENCE OF CHARGE MOVEMENT WITHIN AN OXIDE ON THE DEGRADATION OF CHARACTERISTICS IN METAL-DIELECTRIC-SEMICONDUCTOR STRUCTURES

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

¹Kabardino-Balkarian State University

²Dagestan State University of National Economy

The effect of slow hole motion on the deterioration of an n-channel MDP PT with an n^+ -polysilicon gate was investigated. The influence of trapped electron release on the dynamic degradation of p-channel MDP PT following hot carrier injection into the channel is examined. It is demonstrated that the field in the oxide influences the process of restoring features, and the time dependency has a distinct non-exponential character. It is demonstrated that the injection of electrons at high voltage at the gate during the process of alternating static effects causes trapped hole recombination, and that taking into account the effects of releasing the trapped charge allows the problems of relaxation of degradation processes to be solved.

Keywords: drift mobility, silicon dioxide, dynamic degradation, recombination, charge, injection, field, diffusion, migration, traps.

Введение

Перенос электронов и дырок через оксид протекает различным образом [1–5]. Так дрейфовая подвижность электронов в оксиде при значении поля 1 мВ/см составляет 20 см²/В·с и при толщине оксида 20 нм электроны пролетают его менее чем за 0,1 пс, и не могут обуславливать медленно протекающие процессы. Напротив, дырки генерированных в объеме оксида электронно-дырочных пар движутся намного медленнее. При этом в первые несколько пикосекунд дырки имеют относительно высокую подвижность – 1 см²/(В·с), так что при поле 1 мВ/см они смещаются на 10 нм. Вследствие поляри-

зации решетки диоксида кремния зарядом дырок последние локализуются на кислородном атоме связи Si-O-Si, из которого их перенос на соседний атом кислорода осуществляется по прыжковому механизму. Как правило [3], аморфный оксид МДП прибора содержит большое число дефектов, где дырка после «прыжка» может захватываться, что в еще большей степени снижает подвижность.

Результаты и обсуждение

Для оценки влияния медленного движения дырок на деградацию МДП ПТ изготавливали по стандартной технологии [6], n-канальные приборы с p^+ -поликремниевым затвором длиной 1,0 мкм; толщина затворного оксида составляла 22 нм. Импульсы тока подавали на сток и затвор при заземленном истоке во избежание возникновения избыточного воздействия и осцилляций. После инжекции дырок (подача импульса на сток) следовал период ожидания (без подачи импульса), последующая подача импульса на затвор вызывала движение подвижных дырок. Зависимость уровня деградации приборов по такому параметру, как коэффициент умножения от времени ожидания при воздействии положительного (рис. 1) и отрицательного (рис. 2) импульсов длительностью 20 нс (пунктирная линия на рис. 1 – уровень деградации без подачи импульса на затвор) свидетельствует о том, что в первом случае импульсное воздействие вызывает движение дырок назад в кремний, а во втором – в глубь оксида. Время инжекции поддерживали очень коротким – всего 1,5 нс. За это время дырки проникали в оксид на глубину менее 1 нм. За период ожидания, когда поле в оксиде мало, дырки могут диффундировать – примерно на 1 нм за 5 нс. При положительном импульсе они за это время достигнут области, где происходит непрерывный их захват, особенно при возрастании времени ожидания до 20 нс.

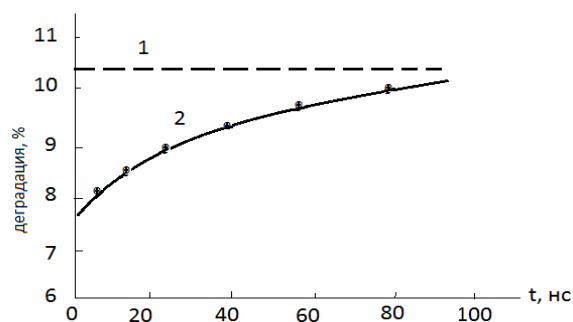


Рис. 1. Изменения уровня коэффициента умножения от времени ожидания при воздействии положительного импульса длительностью 20 нс, амплитуда-8 В, (пунктирная линия показывает уровень деградации без подачи импульса на затвор)

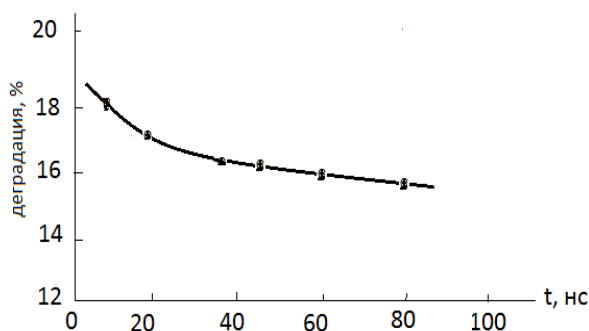


Рис. 2. Изменения уровня коэффициента умножения от времени ожидания при воздействии отрицательного импульса длительностью 20 нс, амплитуда-8 В

Как видно из рис. 1, подвижные дырки в оксиде, которые могут быть захвачены, есть после времени ожидания даже 50 нс, однако положительный импульс на затворе их вытягивает назад в кремний. При отрицательном импульсе на затворе и малом времени ожидания, как это видно из рис. 2, диффузия дырок назад в кремний меньше, и после начального импульса инжекции они в основном локализованы

в пределах слоя оксида толщиной 2 нм. По расчетам в таких образцах непрерывный захват дырок возможен в пределах области оксида глубиной от 2 до 5 нм от поверхности раздела с кремнием.

Другим процессом, длительность которого составляет от нескольких нс до нескольких дней, является освобождение захваченного заряда в оксиде [5]. Восстановление количества дырок в зависимости от времени после инъекции в канале n-МДП ПТ при разных значениях поля в оксиде (рис. 3) характеризуется хорошим совпадением экспериментальных и расчетных данных.

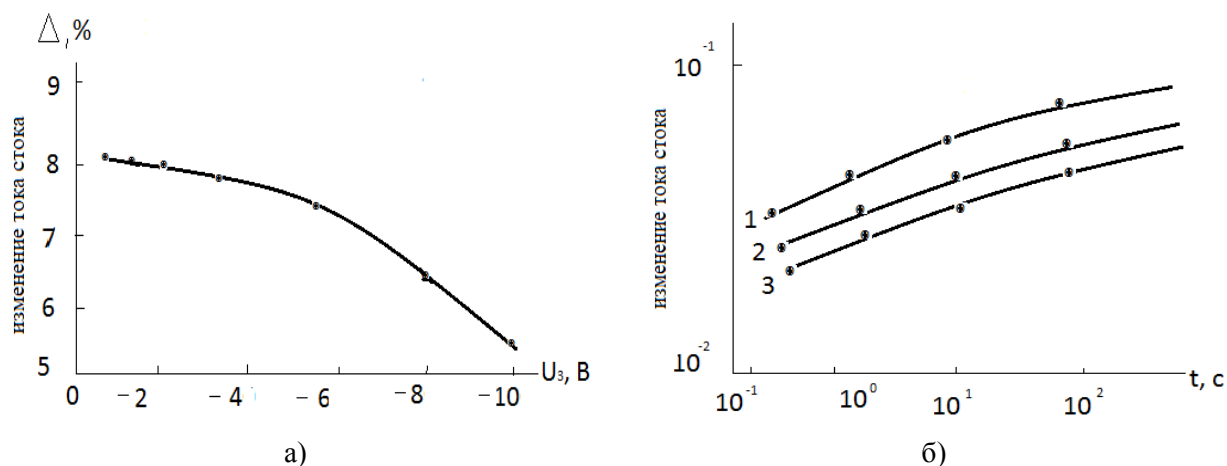


Рис. 3. Восстановление количества дырок в зависимости от времени после инъекции в канале n-МДП ПТ при разных значениях поля в оксиде, длительность «холодной» фазы: 1 – 25 нс, 2 – 1 мкс, 3 – 10 мкс

Для оценки влияния высвобождения захваченных электронов на динамическую деградацию p-МДП ПТ после статического воздействия (инъекции горячих носителей в канал) на затвор длиной 1,0 мкм подавали смещение – 3 В при напряжении на стоке – 8 В. На процесс восстановления характеристик сильно влияет поле в оксиде, причем зависимость от времени носит ярко выраженный неэкспоненциальный характер, т. е. отжиг проходит по механизмам стимулированной полем термической эмиссии, ударной ионизации инжектированными электронами ловушечных центров по Фаулеру–Нордхейму или, как и в случае захваченных дырок, разряда путем туннелирования захваченных электронов из оксида [7, 8]. Опустошение электронных ловушек является причиной большей долговечности p-МДП ПТ, так как захваченные электроны могут покидать оксид, туннелируя назад к затвору или полупроводнику [4].

Экспериментальную проверку эффектов влияния освобождения захваченных зарядов на динамическую деградацию p-МДП ПТ проводили на приборах с толщиной оксида 16 нм и длиной затвора 0,9 мкм. Электроны инжектировали при напряжении на затворе – 2 В и напряжении на стоке – 6 В в течение 0,5 мкс (длительность «горячей» фазы). После этого напряжение стока снижали до нуля, и в течение определенного времени (9,5 мкс – длительность «холодной» фазы) затвор находился под определенным напряжением. Как показали эксперименты (см. рис. 3а), с увеличением амплитуды напряжения на затворе в течение «холодной» фазы деградация заметно падает поскольку при этом поле оксида способствует освобождению захваченных ранее электронов, причем тем в большей степени, чем выше поле. Для количественной оценки эффекта влияния высвобождающихся электронов на долговечность МДП ПТ проводили эксперименты в режиме, когда инъекция горячих носителей осуществлялась в течение 100 нс при таком же напряжении стока, что и поддерживаемое на затворе в течение «холодной» фазы (в режиме инъекции – 3 В). Как видно из рис. 3б, при длительности горячей фазы долговечность можно увеличить, если длительность «холодной» фазы возрастет с 25 нс до 10 мкс. По мере снижения толщины слоя оксида поле в нем будет возрастать, что сделает эффект освобождения электронов более существенным.

Медленно протекающие процессы у поверхности раздела изучали на примере характера изменения состояний акцепторных ловушек в n-канальных МДП ПТ с использованием методики накачки заряда. При этом на области истока, стока и на подложку подавали постоянное смещение, а на затвор – импульсное напряжение, которое поочередно создавало на поверхности раздела режимы накопления и инверсии заряда. При инверсном состоянии поверхности уровень Ферми расположен близко к зоне

проводимости, вследствие чего электроны из канала захватываются акцепторными ловушками. В состоянии сильной инверсии временная константа этого процесса мала и захват происходит постоянно. В режиме аккумуляции заряда те поверхностные ловушки, для которых время термической эмиссии меньше длительности переходного импульса напряжения на затворе, излучают электрон в канал [3]. Электроны же с более высокими временными константами могут только рекомбинировать с дырками на поверхности, создавая ток накачки заряда. Таким образом, при малой длительности импульса на затворе этот ток является прямой мерой общего числа акцепторных ловушек на поверхности раздела, имеющих большие временные константы. Такие ловушки могут играть заметную роль в процессе динамической деградации, когда импульс переходного напряжения смещает уровень Ферми для электронов из положения инверсии в середину запрещенной зоны или ниже. При высоком напряжении на стоке и малой длительности переходных импульсов напряжения на затворе на поверхности раздела вблизи стока отрицательный заряд в динамическом режиме больше, чем в статическом, что усиливает горизонтальное электрическое поле (т. е. инжекцию) и тем самым – динамическую деградацию. На образцах p-канальных МДП ПТ изучали также влияние попеременной инжекции в затвор электронов и дырок на динамическую деградацию. В таких приборах при низком напряжении на затворе горизонтальное электрическое поле высокое, поле в оксиде притягивает дырки, поэтому ток инжекции дырок относительно большой. Вероятность захвата инжектированных дырок велика. В результате его осуществления максимальное горизонтальное поле уменьшается, а накапливающийся в оксиде положительный заряд тормозит дальнейшую инжекцию дырок. При высоком напряжении на затворе в значительных количествах инжектируются только электроны, с которыми могут рекомбинировать захваченные ранее дырки, нейтрализуя заряд, что восстанавливает величину горизонтального электрического поля и тем самым усиливает инжекцию дырок при низком напряжении на затворе.

На рис. 4 приведены результаты исследований n-МДП приборов с слаболегированным стоком, длиной затвора 0,9 мкм и толщиной оксида 20 нм в динамическом режиме в инверторном включении и статическом режиме при напряжении смещения на стоке и максимальном генерируемом токе подложки.

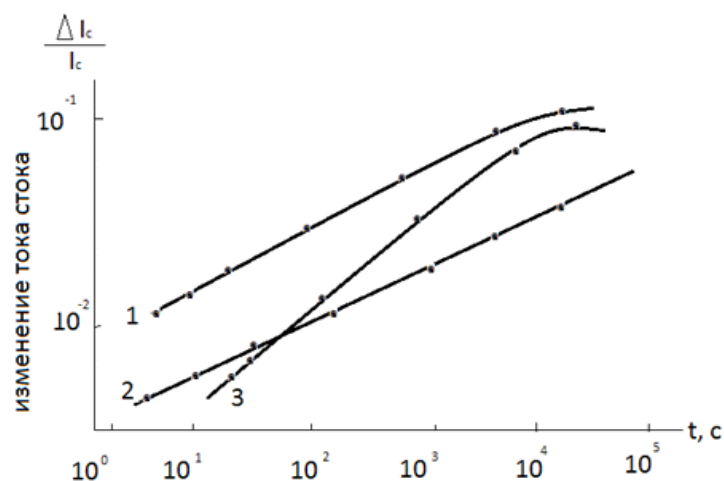


Рис. 4. Изменение тока стока от времени воздействия, в динамическом режиме:

- 1 – при напряжении на стоке 9 В, на затворе 3 В, 2 – при напряжении на стоке 8 В, на затворе 3 В,
- 3 – при напряжении на стоке и на затворе 8 В в инверторном включении и статическом режиме

Как видно, деградация в динамическом режиме носит более плавный характер, причем в тем большей степени, чем выше напряжение на стоке. При низких напряжениях на затворе инжектированные дырки захватываются в оксиде, что приводит к резкому снижению тока подложки (и одновременно – инжекционного тока в оксиде). Инжекция электронов при высоком напряжении на затворе в процессе чередующихся статических воздействий вызывает рекомбинацию захваченных дырок [3], поэтому снижение поля вследствие захвата заряда значительно менее ярко выражено. Как и ожидалось, при динамическом воздействии ток подложки уменьшается незначительно и обусловлено это только последовательным сопротивлением.

Таким образом, в инверторном режиме снижение инжекционного тока в оксиде значительно меньше, поэтому деградация путем генерации ловушек на поверхности раздела протекает гораздо быстрее. Исследования показали, что при использовании стандартной МДП технологии свойства оксида и поверхности раздела оксид/полупроводник не являются причиной сильной динамической деградации МДП ПТ. Учет эффектов освобождения захваченного заряда позволяет решить проблемы релаксации процессов деградации.

Выводы

Показано, что при воздействии положительного импульса в структурах «металл – диэлектрик – полупроводник» импульсное воздействие вызывает движение дырок назад в кремний, а воздействие отрицательного импульсов вызывает движение дырок в глубь оксида. Установлено, что с увеличением амплитуды напряжения на затворе в течение «холодной» фазы деградация снижается, так как поле оксида способствует освобождению захваченных электронов, причем тем в большей степени, чем выше поле, а при низких напряжениях на затворе инжектированные дырки захватываются в оксиде, что приводит к снижению тока подложки (и одновременно – инжекционного тока в оксиде). Показано, что свойства оксида и поверхности раздела оксид/полупроводник не являются причиной динамической деградации МДП ПТ, а учет эффектов освобождения захваченного заряда позволяет решить проблемы релаксации процессов деградации.

Библиография

1. Литовченко В.Г., Горбань А.П. Основы физики микроэлектронных систем металл-диэлектрик-полупроводник. Киев: Наукова думка, 1978. 316 с.
2. Свойства структур металл – диэлектрик – полупроводник / под ред. А.В. Ржанова. М: Наука, 1976. 277 с.
3. Красников Г.Я. Конструктивно-технологические особенности субмикронных МОП-транзисторов. М.: Техносфера, 2011. 800 с.
4. Солдатов В.С., Соболев Н.В. Электронный захват в МДП структурах с термическим окислом кремния при туннельной инжекции // Известия вузов. Физика. 1989. № 12. С. 82–84.
5. Андреев В.В., Бондаренко В.Г. Зарядовая деградация МДП-систем с термическим окислом кремния, пассивированным ФСС, при высокополевой туннельной инжекции // Микроэлектроника. 1997. № 6. С. 640–646.
6. Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В. Проектирование элементов цифровых МДП-схем устойчивых к воздействию дестабилизирующих факторов: учебное пособие. Нальчик, 2020. 95 с.
7. Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В. Трехмерные интегральные схемы: учебное пособие. Нальчик: КБГУ, 2016. 89 с.
8. Mustafaev G.A., Khasanov A.I., Mustafaev A.G. Cherkesova N.V. Thin Layers of Oxide Coating in Very-Large-Scale Integration // AER-Advances in Engineering Research. 2018. V. 177. P. 377–379.

СВОЙСТВА ПЛЕНОК СИЛИЦИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ПЛАЗМОАКТИВИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ

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

Проведено исследование свойств пленок силицида титана, полученного методом химического газофазного плазмоактивированного осаждения (ХГПО). Исследованы зависимость отношения Si/Ti в пленках силицида титана от отношения SiH₄/TiCl₄ и удельного сопротивления слоя силицида титана, полученных разными методами от температуры отжига в среде аргона Ar. Показано, что удельное сопротивление слоев силицида титана, полученных методом ХГПО, достигает самых низких значений при более низких температурах отжига, что обусловлено малым содержанием примесей в пленках и при ускоренном отжиге в интервале температур 600–950 °С, отношение Si/Ti становится равным 2. Показано, что на поверхности пленок силицида титана может быть выращен SiO₂ в парах H₂O при 800 °С или в сухом O₂ при 900–950 °С.

Ключевые слова: силицид титана, удельное сопротивление, осаждение, окисная пленка, внутренние напряжения, скорость травления, коэффициенты теплового расширения.

PROPERTIES OF TITANIUM SILICIDE FILMS OBTAINED BY CHEMICAL GAS-PHASE PLASMA-ACTIVATED DEPOSITION

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

¹Kabardino-Balkarian State University named after Kh.M. Berbekov

²Dagestan State University of National Economy

The characteristics of titanium silicide films formed using chemical gas-phase plasma-activated deposition (CGPD) have been investigated. The Si/Ti ratio in titanium silicide films is explored in relation to the SiH₄/SiCl₄ ratio, as well as the resistivity of the titanium silicide layer generated by different ways in relation to the annealing temperature in the argon Ar medium. It is demonstrated that the resistivity of titanium silicide layers obtained by the HGPO method is lowest at lower annealing temperatures, which is due to the low impurity content of the films, and that with accelerated annealing in the temperature range 600–950 °C, the Si/Ti ratio equals 2. It is shown that on the surface of titanium silicide films there can be SiO₂ was grown in H₂O vapors at 800 °C or in dry O₂ at 900–950 °C.

Keywords: titanium silicide, resistivity, deposition, oxide film, internal stresses, etching rate, thermal expansion coefficients.

Введение

Тугоплавкие силициды металлов привлекают большое внимание, из-за более низкого удельного сопротивления, чем поликремний и лучшей, чем у алюминия термостабильностью [1–7]. Методом физического парофазного осаждения (ФПО) можно получить тугоплавкие силициды металлов: TiSi₂, WSi₂ и TaSi₂. Однако метод химического газофазного осаждения имеет ряд преимуществ. Среди этих преимуществ – более высокая чистота процесса и возможность получать более однородное покрытие на рельефе.

Силицид титана является лучшим материалом, по сравнению с другими силицидами для применения в производстве СБИС [1]. Он имеет самое низкое удельное сопротивление (10×10^{-6} Ом·см), самую низкую температуру спекания (600 °С) и стабильность свойств до 950 °С.

В работе исследовались свойства пленок силицида титана, полученного методом химического газозофазного плазмоактивированного осаждения (ХГПО) в реакторе горячей стенки.

Результаты и обсуждение

Технология получения пленок силицида титана заключается в плазменной очистке образца без нарушения вакуума, за которой следует трехступенчатое осаждение слоев аморфного Si, силицида титана и верхнего слоя – аморфного Si.

Плазменное травление удаляет окисную пленку с поликремния, на который обычно осаждается силицид титана. Первый аморфный слой Si требуется, чтобы поставлять избыточный Si для последующего отжига, так как осаждаемый слой Ti-Si всегда обогащен Ti. Верхняя пленка аморфного Si защищает титан от окисления. В конце процесса система продувается потоком O_2 , чтобы окислить и удалить следы Ti.

В результате этой операции на верхнем аморфном Si растет окисная пленка толщиной около 10 нм. В процессе для плазменной очистки подложек используются газы NF_3 и Ar, а для осаждения – SiH_4 , $TiCl_4$ и Ar.

Состав выращенных пленок определялся методом резерфордовского обратного рассеяния для исследования влияния параметров процесса на состав полученных слоев. Ход зависимости для трех различных условий проведения процесса при частоте – 50 кГц с добавлением H_2 и без него и при 420 кГц без H_2 , был идентичен. На *рис. 1* представлена зависимость отношения Si/Ti в пленках силицида титана сразу после осаждения от отношения $SiH_4/TiCl_4$.

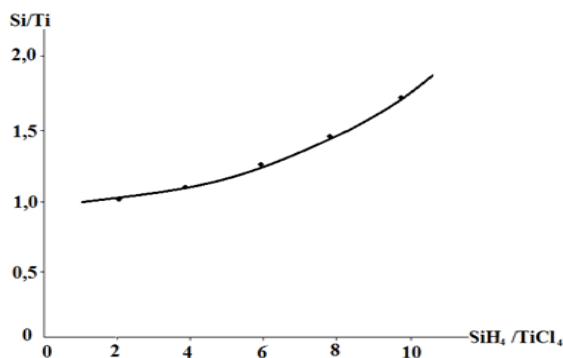


Рис. 1. Зависимость отношения Si/Ti в пленках силицида титана от отношения $SiH_4/TiCl_4$

Из исследований установлено, что во-первых, ни частота, ни присутствие H_2 не влияют на окончательный состав пленок во-вторых, невозможно вырастить этим методом слой с отношением $Si/Ti < 1$.

Вторично-ионная масс-спектропия (ВИМС) и оже-спектропия обнаружили в пленках наличие примесей – Cl_2 , O_2 , H_2 , C и Ar. Эти два метода дали сравнимые значения концентраций хлора и кислорода: 3 ат. % Cl и 0,2 ат. % O (оже-метод) и 4 ат. % Cl и 0,7 ат. % O (ВИМС).

Для отжига пленок использовался как отжиг в печи, так и ускоренный термический процесс. На *рис. 2* представлена зависимость удельного сопротивления слоя силицида титана от времени отжига в печи для двух температур отжига в среде Ar.

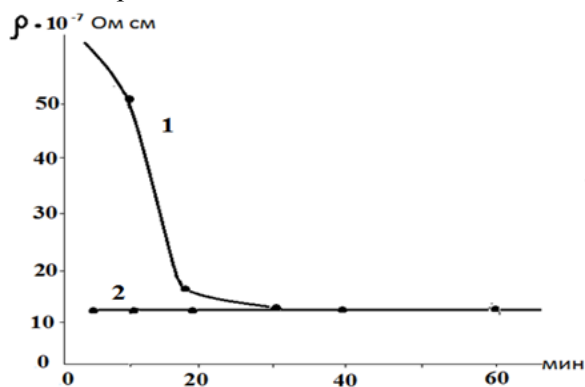


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления слоя силицида титана от времени отжига для двух температур отжига в среде Ar: 1 – 600 °C, 2 – 650 °C

На *рис. 3* приведена зависимость удельного сопротивления от температуры отжига в печи для пленок силицида титана, полученных разными методами: 1 – ХГПО; 2 – химическое газозофазное осаждение, активированное лазерным лучом; 3 – ФПО.

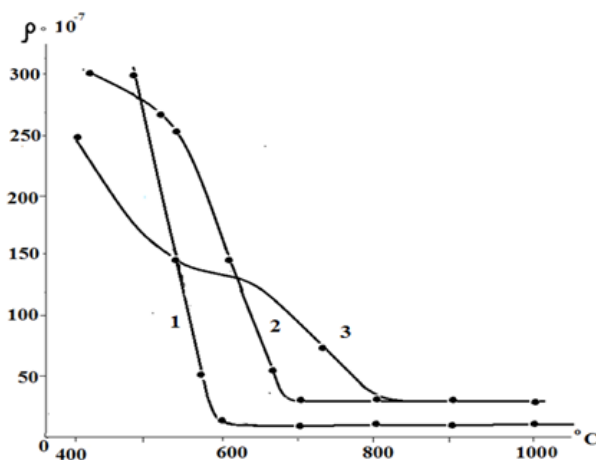


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления от температуры отжига для пленок силицида титана, полученных разными методами: 1 – ХГПО; 2 – химическое газозофазное осаждение, активированное лазерным лучом; 3 – ФПО

Из *рис. 3* видно, что удельное сопротивление слоя силицида титана, полученное методом ХГПО, достигает самых низких значений при более низких температурах отжига, что обусловлено малым содержанием примесей в пленках (особенно С и О₂).

Обычно слои силицида титана сразу после осаждения характеризуются отношением Si/Ti=1,1, как показано на *рис. 1*. ВИС, оже-спектроскопия и метод Резерфордского обратного рассеяния показали, что как при обычном, так и при ускоренном отжиге в интервале температур 600–950 °С, отношение Si/Ti становится равным 2, что соответствует стехиометрическому составу TiSi₂. Если отжиг проводится при 950 °С необходимо, чтобы в реакторе не содержалось не только О₂, но и N₂, так как было установлено, что при отжиге, проводившемся при температурах выше 950 °С, в атмосфере N₂ пленка превращалась в смесь TiN и Si. Образование TiN нежелательно, поскольку, хотя TiN и является проводящей пленкой, обладает удельным сопротивлением в несколько раз выше, чем TiSi₂ [8].

В полученных пленках были измерены внутренние напряжения по изгибу подложек перед осаждением пленок, после него и после отжига в печи при 650 и 800 °С. В качестве подложек использовался чистый и окисленный Si. Было установлено, что температура отжига не влияет на величину внутренних напряжений. Некоторое различие в значениях внутренних напряжений было обнаружено для образцов с предварительной очисткой в NF₃. Результирующие напряжения в слоях всегда были растягивающими. Основная причина возникновения таких напряжений – различие в коэффициентах теплового расширения между пленкой и подложкой.

Дальнейшее исследование свойств ХГПО пленок силицида титана показало, что на поверхности слоев может быть выращен SiO₂ в парах H₂O при 800 °С или в сухом О₂ при 900–950 °С. Обычно пленки силицида титана имеют избыток Si [1], который и будет расходоваться на выращивание окисла. Если потребуются более толстые слои, существуют две возможности для их получения: либо вырастить более толстый слой аморфного Si под слоем TiSi₂ или над ним, либо использовать Si подложки. При этом необходимо очень тщательно очищать поверхность подложки перед осаждением, так как примеси на поверхности раздела пленка-подложка или в слое силицида препятствуют диффузии Si к поверхности, и в результате пленка TiSi₂ превращается в смесь окислов Si и Ti. Плазменное травление в NF₃ не оставляет заметных следов примесей на поверхности.

При сухом травлении в Cl₂, Cl₂/H₂ или Cl₂/SF₆ наблюдался подогрев ХГПО пленок TiSi₂, как после осаждения, так и после отжига. Анизотропное травление слоев силицида титана было получено при использовании CCl₄/H₂. Скорости травления следующие: 1 – силицид титана после осаждения – 5 нм/с, а после отжига – 4,7 нм/с; 2 – поликремний – 3,7 нм/с; 3 – термический окисел – 0,6 нм/с; 4 – позитивный резист – 1,3 нм/с.

Таким образом, метод ХГПО дает возможность получать слои силицида титана хорошего качества со стабильным травлением, которые могут успешно использоваться при производстве полупроводниковых приборов.

ХГПО характеризуется высокой чистотой процесса и возможностью осаждать однородное покрытие на рельефе, что дает этому методу определенные преимущества перед ФГО.

Выводы

Проведено исследование свойств пленок силицида титана, полученного методом химического газозофазного плазмоактивированного осаждения. Показано, что удельное сопротивление слоев силицида титана, полученных методом ХГПО, достигает низких значений при более низких температурах отжига, что обусловлено малым содержанием примесей в пленках, а при ускоренном отжиге в интервале температур 600–950 °С, отношение Si/Ti становится равным 2. Показано, что на поверхности пленок силицида титана может быть выращен SiO₂ в парах H₂O при 800 °С или в сухом O₂ при 900–950 °С. Показано, что пленки силицида титана, полученного методом химического газозофазного плазмоактивированного осаждения могут успешно использоваться при производстве полупроводниковых приборов и ИС.

Библиография

1. Мустафаев Г.А., Черкесова Н. В. Силициды тугоплавких металлов: учебное пособие. Нальчик, 2021. 95 с.
2. Yang L.Y., Zhang D.H., Li C.Y., Foo P.D. Comparative study of Ta, TaN and Ta/TaN bi-layer barriers for Cu-ultra low-k porous polymer integration // Thin solid films. 2004. P. 176–181.
3. Громов, Д.Г., Мочалов А.И. Свойства контактной системы TiN/CoSi₂, сформированной твердофазным синтезом из пленки сплава Ti–Co–N // Известия вузов. Электроника. 1998. № 1. С. 24–30.
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. 2020. P. 12048.
5. Патент РФ № 2698540. Способ изготовления контактно-барьерной металлизации / Г.А. Мустафаев, А.Г. Мустафаев. Опубл. 28.08.2019. Бюл. № 13.
6. Патент РФ № 2751983. Способ изготовления силицида титана / Г.А. Мустафаев, А.Г. Мустафаев, Н.В. Черкесова. Опубл. 21.07.2021. Бюл. № 21.
7. Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Панченко В.А., Черкесова Н.В. Метод ионного перемешивания для формирования силицидного слоя // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2020. № 12. С. 868–874.
8. Громов Д.Г., Мочалов А.И., Пугачевич В.П., Сулимин А.Д., Евдокимов В.А., Волк Ч.П. Само-совмещенное формирование контактного слоя CoSi₂ и диффузионно-барьерного слоя TiN // Известия вузов. Электроника. 1999. № 3. С. 20–25.

К ОБОСНОВАНИЮ УРАВНЕНИЯ ИЗОТЕРМЫ РАБОТЫ ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА БИНАРНЫХ СИСТЕМ

¹Калажоков З.Х., ¹Гогия А.Р., ²Ахкубекова С.Н., ¹Керефова М.А., ¹Калажоков Х.Х., ¹Долов М.Х. *

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

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

*khh49@mail.ru

В работе дано обоснование ранее предложенному из анализа экспериментальных изотерм работы выхода электрона (РВЭ) растворов бинарных металлических систем при рассмотрении процессов, происходящих на свежееобразованной поверхности. При этом принято, что вклады поверхностной релаксаций в РВЭ для идеальных и реальных растворов имеют одинаковые значения.

Ключевые слова: изотерма, работа выхода электрона, бинарный сплав, поверхностная релаксация, раствор, компонент, адсорбция.

ON THE JUSTIFICATION OF THE WORK FUNCTION ISOTHERM EQUATION OF ELECTRON OUTPUT OF BINARY SYSTEMS

¹Kalazhokov Z.Kh., ¹Gogia A.R., ²Ahkubekova S.N., ¹Kerefova M.A., ¹Kalazhokov Kh.Kh., ¹Dolov M.Kh.

¹Kabardino-Balkarian State University

²Kabardino-Balkarian State Agrarian University

The work provides a rationale for what was previously proposed from the analysis of experimental isotherms of the electron work function (EWF) of solutions of binary metal systems when considering the processes occurring on a freshly formed surface. It is accepted that the contributions of surface relaxation to the EWF for ideal and real solutions have the same values.

Keywords: isotherm, electron work function, binary alloy, surface relaxation, solution, component, adsorption.

Введение

Одной из информативных методов исследования поверхностей жидких сплавов является измерение поверхностного натяжения (ПН) в зависимости от состава и обработка результатов измерений ПН на основе термодинамики Гиббса [1]. К сожалению, этот метод не достаточно развит при изучении поверхностных свойств сплавов из-за отсутствия надежного способа определения ПН растворов в твердом состоянии [2]. Для выхода из сложившегося положения необходимо было предложить другой параметр, который зависел бы от состава, также как и ПН. Таким параметром поверхности могла быть работа выхода электрона [3]. В [4] приведены несколько выражений, описывающие концентрационную зависимость РВЭ сплавов. К сожалению, по разным причинам они не нашли практического применения. Наиболее обнадеживающее выражение по зависимости РВЭ от состава было предложено в работе [5]

$$\varphi(x) = \varphi_A x_A + \varphi_B x_B + 2\varphi_0 \left(x_A x_B + \varepsilon + \frac{\eta^2}{4} \right) - 2E_0 \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial z} + \frac{1}{2} \eta \frac{\partial \eta}{\partial z} \right). \quad (1)$$

Однако трудности, связанные с расчетом параметров E_0 , ε и η , затрудняют использование выражения (1) на практике. В связи с этим в [6], на основе рассмотрения модели сплава, поверхность которого уже пришла в равновесное состояние, было предложено выражение

$$\varphi(x) = \varphi_A(1-x) + \varphi_B x + 4\pi\mu N_{0s} \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x}, \quad (2)$$

где μ – средний дипольный момент атомов на поверхности сплава, N_{0s} – концентрация адсорбционных центров, F – постоянная адсорбционного равновесия [7]. К сожалению, выражение (2) остается недостаточно обоснованным. В связи с этим в настоящей работе сделана попытка ликвидировать этот пробел и предлагается другой подход для вывода уравнения изотермы РВЭ, который заключается в последовательном рассмотрении процессов, происходящих на свежееобразованной поверхности, начиная с момента её образования, $t=0$.

1. Процессы, происходящие на свежееобразованной поверхности бинарного раствора. Будем считать, что в момент времени $t=0$ образована поверхность бинарного металла. Очевидно, что такая поверхность будет не равновесна и не устойчива. РВЭ такой поверхности будет изменяться в результате протекания на ней релаксационных процессов [8]:

- 1 – релаксация электронной подсистемы;
- 2 – релаксация поверхностных атомов верхнего слоя раствора;
- 3 – перераспределение (адсорбция) компонентов A и B в растворе бинарной системы $A-B$ [1,7];

Эти процессы разнесены по времени: время релаксации τ_r для первого процесса около 10^{-15} – 10^{-14} с, для второго – $\tau_r = 10^{-13}$ – 10^{-12} с, для третьего процесса τ_r очень сильно зависит от температуры и это время может простирается от 10^{-12} до 10^{20} с! Каждый из этих процессов приводит к понижению общей энергии системы.

2. Вклады поверхностных явлений в РВЭ бинарного раствора. С учетом роли поверхностных явлений можно РВЭ идеального (ид) и реального (p) растворов представить в виде

$$\varphi_{ид}(x) = \varphi_{ид,0}(x) + \Delta\varphi_{ид,r}(x) + \Delta\varphi_{ид,a\partial c}, \quad (3)$$

– для идеального раствора и

$$\varphi_p(x) = \varphi_{p,0}(x) + \Delta\varphi_{p,r}(x) + \Delta\varphi_{a\partial c}(x), \quad (4)$$

– для реального раствора.

Здесь $\varphi_{ид,0}(x)$ – РВЭ идеального раствора и $\varphi_{p,0}(x)$ – РВЭ реального раствора после релаксации плотности электронной подсистемы, $\Delta\varphi_{ид,r}(x)$ и $\Delta\varphi_{p,r}(x)$ – изменения РВЭ идеального и реального растворов при релаксации атомов приповерхностных слоев вещества; $\Delta\varphi_{a\partial c}(x)$ – изменение РВЭ реального раствора в результате перераспределения компонентов раствора – после так называемой адсорбционной релаксации. Эксперименты показывают, что для идеального раствора адсорбция компонентов раствора мала [9]

$$\Delta\varphi_{ид,a\partial c}(x) \approx 0. \quad (5)$$

Очевидно, что после релаксации электронной плотности составы и РВЭ идеального и реального растворов состава x будут одинаковыми

$$\varphi_{ид,0}(x) = \varphi_{p,0}(x). \quad (6)$$

Вклады релаксации в РВЭ для идеальных и реальных растворов тоже будут одинаковыми

$$\Delta\varphi_{ид,r}(x) = \Delta\varphi_{p,r}(x). \quad (7)$$

Невыполнение условий (5) и (6) будет обнаружено при практическом использовании уравнения изотермы РВЭ (2) как несоответствие экспериментальным данным.

Для вывода уравнения (2) вычтем из (4) выражение (3) с учетом равенств (6) и (7), будем иметь

$$\Delta\varphi(x) = \Delta\varphi_{a\partial c}(x), \quad (8)$$

где

$$\Delta\varphi(x) = \Delta\varphi_p(x) = \varphi(x) - \varphi_{ид}(x). \quad (9)$$

Выражение (8) означает, что изменение РВЭ связано с перераспределением компонентов в системе при переходе последней из неравновесного в равновесное состояние. Другие процессы, протекающие на поверхности, вызывают практически одинаковые изменения РВЭ для идеальных и реальных растворов и взаимно компенсируют друг друга.

В (9) величину $\varphi_{ид}(x)$ заменим выражением для идеального раствора

$$\varphi_{ид}(x) = \varphi_{ад}(x) = \varphi_A(1-x) + \varphi_B x. \quad (10)$$

С другой стороны, изменение РВЭ обусловлено перераспределением компонентов в поверхностном слое – адсорбцией, которое запишем так

$$\Delta\varphi(x) = \alpha_0(x^\sigma - x). \quad (11)$$

Здесь α_0 – коэффициент пропорциональности,

$$(x^\sigma - x) = \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x}, \quad (12)$$

– адсорбция второго компонента в молярных долях [7].

3. Уравнение изотермы РВЭ бинарного раствора. Из (9)–(12) легко получить

$$\varphi(x) = \varphi_A(1-x) + \varphi_B x + \alpha_0 \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x}, \quad (13)$$

– уравнение изотермы РВЭ, предложенное в [6].

Итак, нами получено уравнение (13), содержащее два неизвестных параметра α_0 и F . Как видно, РВЭ включает: 1 – РВЭ идеального раствора и 2 – вклад адсорбции в РВЭ раствора, который определяется параметрами α_0 и F .

Заключение:

Рассмотрение процессов, происходящих на свежееобразованной поверхности раствора, позволило определить РВЭ бинарного раствора виде суммы отдельных вкладов от каждого, разнесенного по времени явления. Записывая соответствующие уравнения для идеального и реального растворов, показано, что изменение РВЭ при переходе неравновесной, свежееобразованной поверхности в равновесное состояние определяется процессом адсорбции поверхностно активного (ПА) компонента. Связывая отмеченное изменение РВЭ с перераспределением ПА компонента, получено уравнение изотермы РВЭ растворов бинарных систем (13), которое напоминает по структуре известное уравнение изотермы поверхностного натяжения (ПН) [9]

$$\sigma(x) = \sigma_A(1-x) + \sigma_B x + \beta_0 \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x}, \quad (14)$$

где β_0 – постоянная для данной системы.

Это неудивительно, так как ПН и РВЭ являются энергетическими параметрами одной и той же поверхности, меняются в зависимости от одних и тех же процессов одинаковым образом [6].

Параметр α_0 уравнения (13) имеет смысл изменения РВЭ бинарного раствора при переходе из начального (после поверхностной релаксации) неравновесного в равновесное (после процесса адсорбции) состояние. Величина F – параметр адсорбционного равновесия.

Для практического использования уравнения (13) можно использовать разработанную в [10] методику определения параметров β_0 и F .

Библиография

1. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 440 с.
2. Задумкин С.Н., Кумыков В.К., Хоконов Х.Б. Поверхностное натяжение некоторых легкоплавких металлов // Физическая химия поверхности расплавов. Тбилиси: Мецниереба, 1977. С. 194–199.
3. Лазарев В.Б., Семенченко В.К., Малов Ю.И. О связи между поверхностными свойствами расплавов и образующихся из них твердых фаз // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. под ред. С.Н. Задумкина. Нальчик. 1965. С. 185–189.

4. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов: справочник. Киев: Наукова Думка. 1981. 340 с.
5. Кривоглаз М.А., Смирнов А.А. Теория упорядочивающихся сплавов. М.: Физматлит. 1958. 388 с.
6. Зихова К.В., Калажоков З.Х., Калажоков Заур Х., Калажоков Х.Х. Расчет концентрационной зависимости работы выхода электрона бинарных сплавов // Известия вузов. Сев.-Кав. регион. Серия естественные науки. 2010. № 6. С. 47–48.
7. Семенченко В.К. Избранные главы теоретической физики. М.: Просвещение. 1966. 396 с.
8. Праттон М. Введение в физику поверхности. М.: Ижевск «R&C Dynamics, 2000. 250 с.
9. Калажоков З.Х., Зихова К.В., Калажоков Заур Х., Калажоков Х.Х., Хоконов Х.Б. Расчет изотерм поверхностного натяжения и адсорбции бинарных систем р-металлов // ТВТ. 2012. Т. 50, № 6. С. 781–784.
10. Калажоков З.Х., Калажоков З.Х., Калажоков Х.Х., Карамурзов Б.С., Хоконов Х.Б. Уравнение изотермы поверхностных натяжений бинарных сплавов металлических систем // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, № 21. С. 104–107.

ХИМИЯ

УДК 544.777:723.5

ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПЕКТИНОВ И ПЕКТИН-МОНТМОРИЛЛОНИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ХЕМОСОРБЦИЮ МИКОТОКСИНОВ

Алеева С.В.*, Лепилова О.В., Кокшаров С.А.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук

*svetlana19750710@gmail.com

Обсуждаются подходы к моделированию строения полимерной цепи и межмолекулярных ассоциатов в пектинах растительного сырья. Прослежено влияние структурной организации пектинов и пектин-монтмориллонитных композитов на кинетические показатели pH-регулируемой сорбции тестового алкалоида в пищеварительной системе человека и сельскохозяйственных животных. Результаты исследований позволяют прогнозировать сорбционное связывание азаетероциклических соединений и определить дозировку пектинсодержащих препаратов для профилактики микотоксикоза.

Ключевые слова: пектины, состав галактуронатных звеньев, надмолекулярная структура, монтмориллонит, интеркаляция, кинетика абсорбции алкалоидов.

INFLUENCE OF THE SUPRAMOLECULAR STRUCTURE OF PECTINS AND PECTIN-MONTMORILLONITE COMPLEXES ON MYCOTOXINS CHEMISORPTION

Aleeva S.V., Lepilova O.V., Koksharov S.A.

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry Russian Academy of Sciences

Approaches to modeling the structure of the polymer chain and intermolecular associates in plant pectins are discussed. The influence of the structural organization of pectins and pectin-montmorillonite composites on the kinetic parameters of pH-controlled sorption of the test alkaloid in the digestive system of humans and farm animals has been traced. The results of the studies make it possible to predict the sorption binding of azaheterocyclic compounds and to determine the dosage of pectin-containing preparations for prevention of mycotoxycosis.

Keywords: pectins, composition of galacturonate units, supramolecular structure, montmorillonite, intercalation, kinetics of alkaloid absorption.

Актуальность исследования обусловлена стремительным ростом количества выявляемых микотоксинов (МТ), опасных для здоровья человека и животных. В начале тысячелетия к их числу относили 300 соединений [1], 5 лет назад – почти 400 [2], а в данный момент – более 500 [3]. Распространенной мерой инактивации МТ является использование адсорбентов, выбор которых осуществляется с учетом полярно-

сти нейтрализуемых соединений. Однако методы предварительной сорбции малоэффективны в случае загрязнения продуктов широкой группой МТ, относящихся к классу алкалоидов, примеры которых приведены на *рис. 1*.

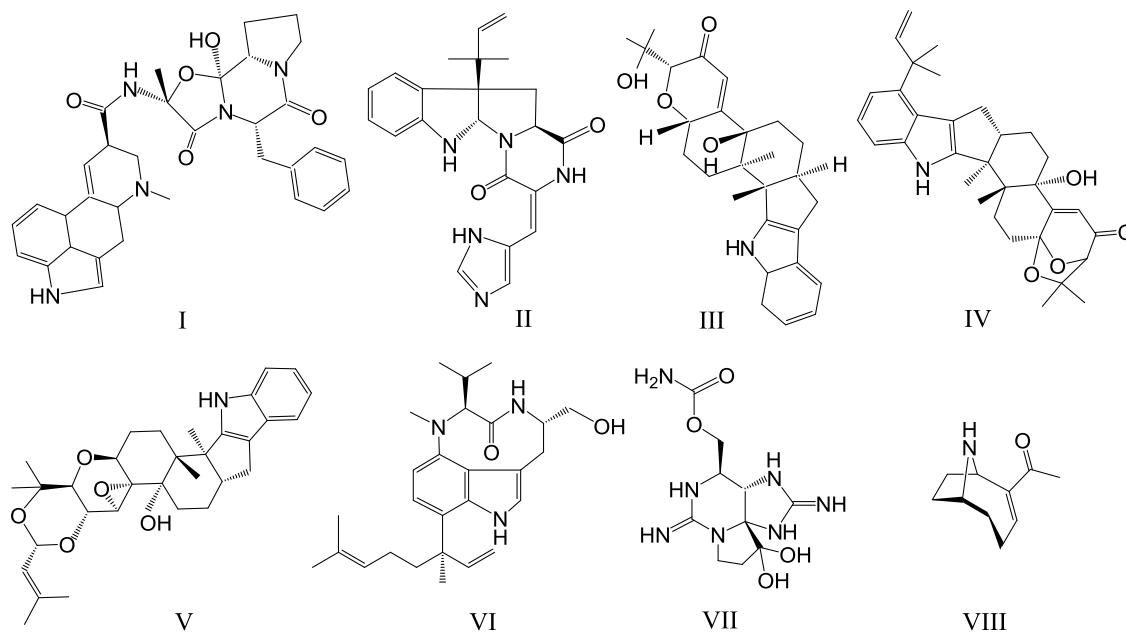


Рис. 1. Строение микотоксинов из группы алкалоидов (www.chemspider.com):

I – эрготамин; II – рокефортин; III – паксиллин; IV – β -афлатрем;

V – терпендол С; VI – лингбиатоксин; VII – сакситоксин; VIII – анатоксин-а

Такие соединения (I, II) имеются среди часто встречающихся МТ, на содержание которых в кормах и продуктах питания в России введены нормативные ограничения [4]. Недавно выявлена большая группа производных индол-терпена (III-V) с разными формами треморгенного и нейротоксичного действия [5]. Широкий набор алкалоидов присутствует среди метаболитов токсигенных видов цианобактерий – сине-зеленых водорослей, вызывающих цветение водоемов [6]. Многие цианотоксины (VI-VIII) накапливаются в рыбе и моллюсках и представляют опасность в микро- и наномолярных концентрациях. Приведенные формулы азаетероциклических соединений поясняют невозможность их предварительного сорбционного блокирования, поскольку при попадании в сильноокислую среду желудка они подвергаются протонированию, обретают растворимость и способность беспрепятственно всасываться в стенки тонкого кишечника.

Нами изучены процессы связывания азаетероциклических МТ с помощью пектинсодержащих кормовых фитодобавок и энтеросорбентов [7–9]. Проблема в том, что пектины малоактивны в сильно-кислой среде желудка (рН 1,5–2,5) в связи с подавлением диссоциации –COOH-групп галактуронатного звена. Связывание алкалоидов необходимо провести за время прохождения пищи (кормовой массы) в дуоденальной зоне кишечника (двенадцатиперстная кишка) с благоприятным уровнем рН от 4,5 до 6,8 ед. Однако длина этого отдела кишечника у человека составляет всего 25–30 см, у коров 120 см, и длительность сорбции не превышает 20 мин для человека и 30 мин для крупного рогатого скота.

Состояние пектиновых веществ в структуре растительных тканей можно охарактеризовать как трехмерную сетку, в которой соседние макромолекулы сшиты ионами Ca^{2+} в блоки, получившие образное наименование «egg-box» (яичный лоток) [11], а отходящие от них гибкие сегменты оплетают ортогонально ориентированные микрофибриллы целлюлозы с примыкающими к ним макромолекулами гемицеллюлоз. Размеры ячеек в надмолекулярной структуре пектинов определяются толщиной микрофибриллярных пучков, а плотность образования межмолекулярных сшивок обусловлена содержанием звеньев в кальций-пектатной форме.

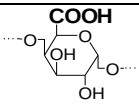
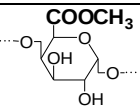
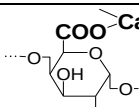
При расщеплении клетчатки в ходе пищеварительного процесса пектин сохраняет нативную блочно-ячеистую структуру. Для ее изучения при выделении пектинов из растительного сырья мы используем метод

энзимной деструкции их полимерного окружения и экстракцию дистиллированной водой с наложением ультразвуковой кавитации [12]. Идентификацию продуктов методом ИК-спектроскопии, сопоставление их химического строения и сорбционных свойств проводим в сравнении с коммерческими образцами яблочного и цитрусового пектина.

Основными показателями химического строения пектинов для моделирования их надмолекулярной структуры являются приведенные в *табл. 1* данные соотношения незамещенной (**Н**), метоксилированной (**М**) и каллий-пектатной (**К**) форм звеньев, а также молекулярной массы (**Мм**) и степени полимеризации (**СП**).

Таблица 1

Физико-химические характеристики препаратов пектина

Образец пектина	Долевое содержание звеньев, отн. ед.			Мм, кДа	СП
	 символы: Н ; ○	 символы: М ; ●	 символы: К ; ●		
P_A	0,31	0,50	0,19	36,9 ± 0,9	192 ± 5
P_C	0,15	0,65	0,20	13,0 ± 0,6	68 ± 3
P_{Rh}	0,28	0,53	0,19	23,3 ± 0,6	120 ± 3
P_{BP}	0,16	0,61	0,23	64,2 ± 0,4	365 ± 2
P_{FF}	0,30	0,55	0,15	81,5 ± 3,4	425 ± 17
P_{FP}	0,22	0,58	0,20	29,1 ± 0,5	150 ± 3
P_{FX}	0,27	0,37	0,36	151,6 ± 1,9	790 ± 10
P_{FS}	0,56	0,34	0,10	21,1 ± 0,4	110 ± 2

Препараты пектина: **P_A** – яблочный (Apple); **P_C** – цитрусовый (Citrus); **P_{Rh}** – ревень (Rhubarb); **P_{FF}** – льняного волокна (Flax fiber); **P_{FP}** – паренхимы льна (Flax parenchyma); **P_{FX}** – ксилемы льна (Flax xylem); **P_{FS}** – оболочки семян льна (Flaxseed shell).

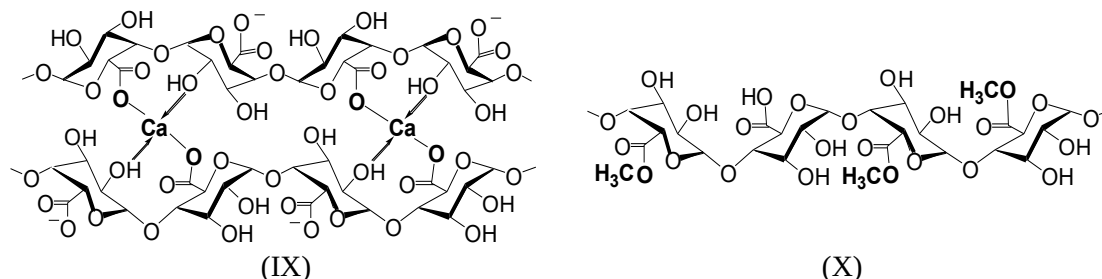
Первую группу показателей получали методом ИК-спектроскопии пленок исходного пектина и серии вспомогательных образцов с последовательным переводом **Н**- и **М**-форм галактуронатного звена в **К**-форму с регистрацией изменений интенсивности полосы валентных колебаний связи карбоксильных групп с ионами металлов при 1620 см⁻¹ [9, 12]. Показатели **Мм** и **СП** определяли по данным характеристической вязкости гидрогелей пектина [8, 12]. Для получения характеристик индивидуальных макромолекул полиуронидов растительное сырье подвергали предварительному декальцинированию в растворе комплексона.

Данные *табл. 1* демонстрируют, что состав звеньев в гомогалактуронатных доменах существенно различается не только для разных ботанических источников, но и для разных растительных тканей, например, в стебле льна-долгунца. Пониженный уровень **Мм** и **СП** для образца **P_C** отражает деструкцию полимера в условиях промышленных способов выделения пектина [12]. Аналогично различие в значениях показателей для образцов **P_{FP}** и **P_{FF}** связано с протеканием при луговом расстиле льносолемы расщепления пектинов в клетках паренхимы, окружающей лубоволокнистые пучки. Наибольший размер макромолекул зафиксирован для пектинов ксилемы – древесной части льняного стебля.

В пищевой индустрии основное внимание уделяется содержанию **М**-звеньев с подразделением пектинов на низко- или высокометоксилированные, когда доля **М**-формы соответственно меньше или больше половины. Мы акцентируем внимание на важную роль **К**-звеньев, которые обуславливают структуру зерен ассоциированного полимера, образующихся как в технологии получения препаратов пектина, так и естественным путем в ходе пищеварительного процесса.

Специфика формирования межмолекулярных ассоциатов в тканях растений и их разрушения при выделении пектинов детально рассмотрена ранее [7, 12]. В основе моделирования блочно-ячеистой структуры ассоциатов лежат следующие исходные постулаты. Звено в **К**-форме не может находиться

индивидуально в составе гибкого сегмента ячейки, поскольку ион Ca^{2+} взаимодействует одновременно с двумя карбоксильными группами в соседних макромолекулах. Одинарная сшивка цепей неустойчива, и стабильное конформационное образование «egg-box» возникает только при наличии нескольких мостиков в соседних звеньях [11]. В формировании блока участвуют как минимум четыре звена (по два в каждой цепи), создающие пару в **К**- и **Н**-формах (IX). Единичное (неспаренное) **Н**-звено может присутствовать в составе гибких ответвлений только в окружении метоксилированных остатков (X).



Наиболее вероятное расположение структурных субъединиц в ассоциатах прокомментируем на примере образца $\mathbf{P}_{Rh}$ [9]. При $\text{СП} = 120$ (табл. 1) макромолекула имеет совокупный состав звеньев $\mathbf{K}_{24}\mathbf{H}_{32}\mathbf{M}_{64}$ при следующем распределении: $[(\mathbf{K}_3\mathbf{H}_2)(\mathbf{M}_8\mathbf{H}_2)]_8$. Каждая цепочка проходит через 8 блоков, которые состоят из трех **К**-звеньев и двух встроенных между ними **Н**-звеньев. Блоки разделены ответвлениями из восьми **М**-звеньев с двумя встроенными **Н**-звеньями.

В табл. 1 **К**-, **Н**-, и **М**-звеньям присвоены графические символы, используемые на рис. 2 для визуализации наиболее вероятного формирования сшивающих блоков и ответвлений в структуре $\mathbf{P}_{Rh}$ и $\mathbf{P}_C$. Схемы раскрывают отличия объектов, теряющиеся за цифровой информацией о соотношении форм звеньев. Дефицит **Н**-формы в препарате $\mathbf{P}_C$ обуславливает меньшую длину участков, задействованных в блоках «egg-box». Пропорционально сокращается длина гибких сегментов, что влияет на способность полимера к набуханию при увлажнении.

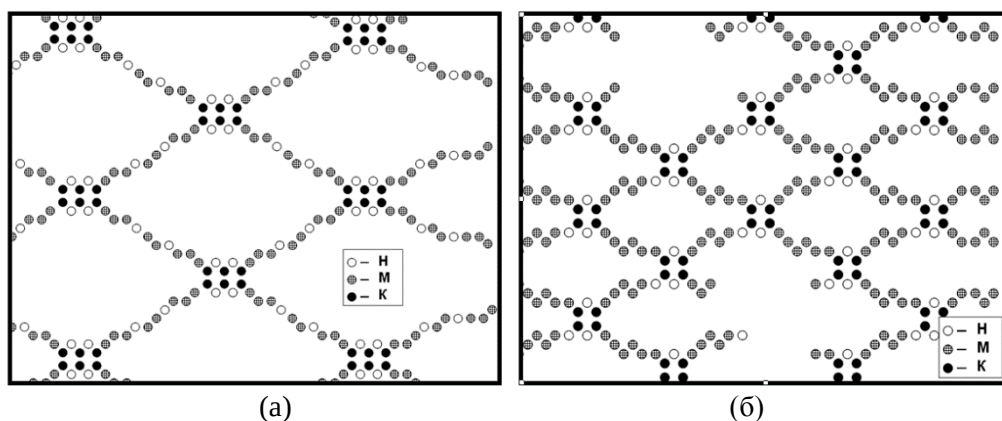


Рис. 2. Схемы сетчатой структуры пектина в образцах $\mathbf{P}_{Rh}$ (a) и $\mathbf{P}_C$ (б)

Высокая ажурность ячеек в образце $\mathbf{P}_{Rh}$ обуславливает отмечаемые специалистами гиперэластичные свойства гелей на основе камеди ревеня. В таком состоянии полиурониды функционируют в пищеварительной системе при употреблении сравниваемых пектинсодержащих продуктов. Разная ажурность структуры пектинов проявляется и во взаимодействии с монтмориллонитом (**Mt**).

При получении комплексов пектина с монтмориллонитом ($\mathbf{P}_I\text{-Mt}$) проводили предварительное насыщение минерала водой [9], что обеспечивает подвижность его слоистой структуры. При введении в кашу **Mt** сухого пектина происходит перераспределение влаги, но ее количества недостаточно для полной гидратации фазы пектина. Это ограничивает взаимное проникновение фаз и сохраняет активное состояние внутреннего объема межслоевых пространств **Mt**. Возможность интеркаляции в бикомпонентных системах подтверждают результаты рентгеноструктурных исследований высушенных образцов (рис. 3a).

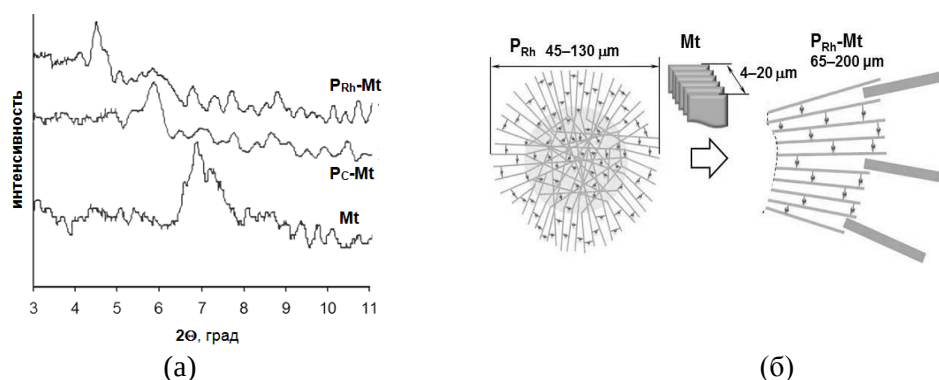
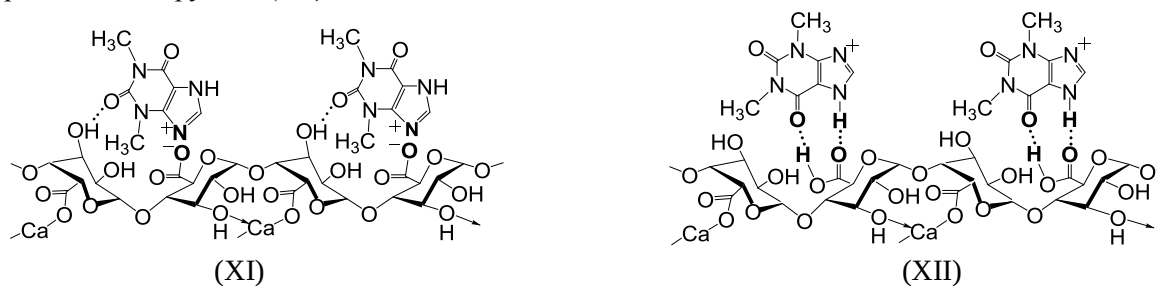


Рис. 3. Рентгенограммы исходного Mt и образцов P_C-Mt и $P_{Rh}-Mt$ в соотношении 90:10 (а) и схема формирования интеркалированного пектинового зерна (б)

Смещение пика базального рефлекса в сторону меньших углов дифракции 2θ в присутствии P_{Rh} отражает увеличение межплоскостного расстояния между кремний-кислородными слоями Mt с 1,28 до 1,96 нм, т. е. толщина межслоевых пространств возрастает с 0,32 до 1,0 нм. Смещение максимума дифракции $2\theta \rightarrow 5,9$ град на рентгенограмме образца P_C-Mt характеризует увеличение толщины галереи до 0,6 нм. Различия в эффекте интеркаляции согласуются со спецификой структуры полимеров. Наличие H -звеньев с диссоциирующим карбоксилем в гибких сегментах P_{Rh} (рис. 2а) обуславливает проявление сил электростатического отталкивания между участками макромолекул. Интеркаляция напряженных концевых фрагментов в структуру набухшего Mt (рис. 3б) обеспечивает после удаления влаги фиксацию слоистого минерала в более раздвинутом состоянии, чем малонапряженные концевые участки макромолекул P_C .

Кинетику иммобилизации МТ изучали по результатам статической сорбции теофиллина. Как в гранулах пектина, так и в частицах гибридных композитов для взаимодействия с теофиллином доступны все H -звенья, в т. ч. в составе сшивающих блоков. В умеренно кислой среде в дополнение к ионным взаимодействиям положение сорбата фиксируется водородной связью с гидроксильной группой соседнего галактуронатного звена (XI). В сильнокислой среде сорбция происходит за счет образования водородных связей с недиссоциированной карбоксильной группой (XII).



Различие проявляемой сорбционной активности пектинов и влияния добавок Mt (10 мас. %) продемонстрировано на рис. 4 на примере образцов P_C и P_{Rh} .

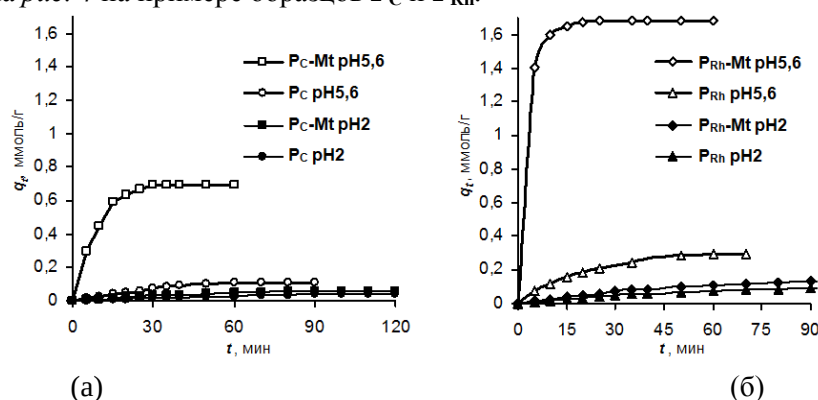


Рис. 4. Кинетика адсорбции теофиллина при 40 °С образцами P_C и P_C-Mt (а), P_{Rh} и $P_{Rh}-Mt$ (б)

При анализе кинетики сорбции важно учитывать, что растворы пектинов представляют собой коллоидные системы, в которых массоперенос подразделяется на стадии внешней диффузии к поверхности частиц и внутренней диффузии в структуре набухшего зерна. Описание сорбционных кривых в рамках диффузионных моделей Бойда, Морриса – Вебера и гелевой диффузии позволяет провести количественное сравнение препаратов пектина по показателям длительности t_1 и степени достижения равновесия F_1 на стадии внешнеллифузионного лимитирования, констант скорости диффузии k_D на 1-й и 2-й стадиях массопереноса, эффективного коэффициента диффузии D в структуре набухшего зерна (табл. 2).

Таблица 2

Диффузионные параметры сорбции теофиллина образцами пектина (40 °С, pH 5,6)

Пектин	Модель внешней диффузии Бойда		Модель Морриса – Вебера (ммоль г ⁻¹ мин ^{-0,5})		Модель гелевой диффузии $D \cdot 10^{11}$, м ² с ⁻¹
	t_1 , мин	$F_1 = q_e/q_t$	$k_{D1} \cdot 10^2$	$k_{D2} \cdot 10^2$	
P_A	25	0,42	3,22	2,73	1,07
P_C	25	0,48	1,55	1,29	1,15
P_{Rh}	15	0,54	4,96	3,87	5,11
P_{FF}	15	0,66	5,11	4,06	4,50
P_{FP}	10	0,42	3,22	2,61	1,02
P_{FX}	15	0,33	2,67	2,17	0,27
P_{FS}	20	0,86	11,19	5,37	7,25

Диффузионное торможение, характерное для базовых образцов **P_A** и **P_C**, может быть снижено при использовании препаратов с более рыхлой надмолекулярной структурой. Лучшие результаты выделены в табл. 2 заливкой. При этом более половины и даже 86 % от уровня равновесной сорбционной ёмкости q_e может быть реализовано при прохождении дуоденальной зоны кишечника.

Кинетику сорбционного взаимодействия при pH 2 адекватно описывает модель псевдопервого порядка (ППП), а при pH 4,5-6,5 – модель псевдвторого порядка (ПВП). Анализ позволяет определить величину предельной сорбционной ёмкости субстрата q_e^* и констант скорости сорбции k_1 и k_2 , которые выборочно приведены в табл. 3 для некоторых полимерных и гибридных сорбентов.

Таблица 3

Кинетические параметры сорбции теофиллина

Сорбент пектин / композит	Модель PPP (pH 2) $k_1 \cdot 10^3$, мин ⁻¹	Модель ПВП (pH 5,6)	
		k_2 , Г·ммоль ⁻¹ мин ⁻¹	q_e^* , ммоль·Г ⁻¹
P_A	6,1	0,13	0,29
P_{FX}	0,4	0,051	0,33
P_{FS}	1,7	0,20	0,68
P_C / P_C-Mt (90:10)	6,0 / 9,0	0,07 / 0,14 0,24*)	0,12 / 0,70
P_{Rh} / P_{Rh}-Mt (90:10)	19,0 / 36,0	0,17 / 0,48 0,97*)	0,31 / 1,69
P_{FF} / P_{FF}-Mt (80:20)	6,4 / 18,0	0,13 / 0,54	0,37 / 1,85
P_{FP} / P_{FP}-Mt (80:20)	4,8 / 11,0	0,13 / 0,37	0,27 / 1,44

Примечание: *) – указаны значения k_2 для варианта, моделирующего предварительное прохождение желудка (pH 2, 120 мин) с последующим анализом кинетики сорбции при pH 5,6.

Выявлена зависимость для прогнозирования уровня предельной сорбционной ёмкости пектиновых субстратов по данным их химического строения:

$$q_e^* = 0,00887 + 1,1289 \cdot \mathbf{H} - 0,1022 \cdot \mathbf{K} - 0,1417 \cdot \mathbf{M}, \quad r = 0,9365.$$

В структуре гибридных сорбентов частицы интеркалированного **Mt** являются своеобразным концентратом, повышающим содержание сорбата во внешней среде для пектинового ядра, что интенсифицирует связывание теофиллина на адсорбционных центрах пектина, обеспечивая прирост q_e^* в 5–6 раз.

В заключение отметим практическую ценность проводимого исследования. Она состоит в том, что представленные в табл. 3 характеристики сорбционных свойств объектов позволяют обосновать дозировку пектинсодержащих препаратов для предупреждения микотоксикоза из расчета удельного связывания алкалоидов в организме человека (XIII) и сельскохозяйственных животных (XIV):

$$q_{20} = 20 / \left(\frac{1}{k_2 q_e^{*2}} + \frac{20}{q_e^*} \right) \text{ (XIII); } q_{30} = 30 / \left(\frac{1}{k_2 q_e^{*2}} + \frac{30}{q_e^*} \right) \text{ (XIV).}$$

Исследования выполнены в рамках Государственного задания ИХР РАН (проект № 122040500050-5) с использованием приборной базы ЦКП «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

Библиография

1. Ахмадышин Р.А., Канарский А.В., Канарская З.А. Микотоксины – контаминанты кормов // Вестник Казанского технол. ун-та. 2007. № 2. С. 88–103.
2. Gruber-Dorninger C. et al. Emerging mycotoxins: beyond traditionally determined food contaminants // J. Agric. Food Chem. 2017. V. 65, N 33. P. 7052–7070.
3. Chatterjee S. et al. Mycotoxin monitoring, regulation and analysis in India: A success story // Foods. 2023. V. 12. P. 705.
4. Tutelyan V. Deoxynivalenol in cereals in Russia // Toxicol. Lett. 2004. V. 153. P. 173–179.
5. Kozak L. et al. Tremorgenic and neurotoxic paspaline-derived indole-diterpenes: biosynthetic diversity, threats and applications // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2019. V. 103. P. 1599–1616.
6. Сухаревич В.И., Поляк Ю.М. Глобальное распространение цианобактерий: Причины и последствия (обзор) // Биология внутренних вод. 2020. № 6. С. 562.
7. Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V. The influence of the structure of pectin substances of flax fodder supplements on absorption binding of azaheterocyclic mycotoxins // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91, S. 1. P. S60–S83.
8. Кокшаров С.А., Алеева С.В., Лепилова О.В. Кинетика сорбции теофиллина в гидрогелях пектинов с различающимися структурными свойствами // Журн. физ. хим. 2022. Т. 96, № 4. С. 562–569.
9. Kornilova N. et al. Enterosorbents based on rhubarb biomass with a hybrid polymer-inorganic coating for the immobilization of azaheterocyclic mycotoxins // Coatings. 2023. V 13, N 4. 684.
10. Pascale N., Respondek F. Pectin, a traditional dietary and prebiotic ingredient // Agro Food Industry Hi Tech. 2021. V. 32, N 1. P. 17–20.
11. Powell D.A. et al. Conformations and interactions of pectins. Influences of residue sequence on chain association in calcium pectate gels // J. Mol. Biol. 1982. V. 155, N 4. P. 517–531.
12. Lepilova O.V. et al. Supramolecular structure of banana peel pectin and its transformations during extraction by acidic methods // Int. J. Biol. Macromol. 2023. V. 242, Pt. 2. P. 124616.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОПОЛИЭФИРСУЛЬФОНКЕТОНОВ

Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А. *, Шокумова М.У., Гучинов В.А.

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

*d.beeva@mail.ru

Работа посвящена изучению процессов синтеза и исследованию физико-механических и термических свойств новых ароматических сополиэфирсульфонкетонов, в зависимости от химического строения диолов и активированных дигалогидаренов более простым, экономичным способом. Показано, что путем регулирования соотношения дифенолов, активированных ароматических дигалогидов, а также порядка их введения в реакцию сополиконденсации, можно синтезировать ароматические сополиэфирсульфонкетоны с повышенными физико-механическими и температурными показателями.

Ключевые слова: сополиэфирсульфонкетон, сополиконденсация, 4,4'-дихлордифенилсульфон, 4,4'-дифторбензофенон, 1,4-диоксибензол, 4,4'-диоксидифенилпропан.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NEW AROMATIC COPOLYETHER SULFONEKETONES

Beev A.A., Khashirova S.Yu., Beeva D.A., Shokumova M.U., Guchinov V.A.

Kabardino-Balkarian State University

The work is devoted to the study of synthesis processes and the study of the physico-mechanical and thermal properties of new aromatic copolyethersulfone ketones, depending on the chemical structure of diols and activated aromatic dihaloids in a simpler, more economical way. It is shown that by controlling the ratio of diphenols of activated aromatic dihaloids, as well as the order of their introduction into the copolycondensation reaction, it is possible to synthesize aromatic copolyethersulfoneketones with increased physical, mechanical and temperature parameters.

Keywords: copolyethersulfoneketone, 4,4'-dichlorodiphenylsulfone, 4,4'-difluorobenzophenone, 1,4-dioxybenzene, 4,4'-dioxydiphenylpropane.

Введение

Реалии современной жизни таковы, что ее невозможно представить без использования новых синтетических высокомолекулярных соединений, обладающих широким спектром важных эксплуатационных характеристик. Многие отрасли современной техники, например, автомобильная, авиационная, электронная, космическая, электротехническая, и другие испытывают острую нужду в новых полимерах и композиционных материалов органического характера, проявляющих повышенные теплофизические и физико-механические свойства.

К таким материалам с успехом можно отнести ароматические сополиэфирсульфонкетоны (АСПЭСК). Удачное сочетание важных эксплуатационных характеристик полисульфонов, полифениленсульфонов, полиэфирэфиркетонов в структуре этих сополимеров, делает их незаменимыми суперконструкционными инженерными пластиками в перечисленных выше отраслях техники. При высоких значениях необходимых эксплуатационных показателей таких сополимеров, важными моментами являются простота технологии их получения и оправданность в экономическом плане. Количество публикаций, посвященных таким полимерным материалам, с каждым годом стабильно увеличивается.

Синтезированы сополиэфиры и ароматические полиэфирсульфонкетоны на основе дифенилолпропана, фенолфталеина, фенолфлуорена и предложены способы их получения [1–3]. Процессы синтеза этих полиэфиров являются многостадийными, длительными, – сначала получают олигосульфокетоны в среде высококипящих растворителей, например, диметилсульфоксида в течение 7–10 ч, которые выделяют из раствора, очищают и сушат в течение 48 ч. Полученные олигомеры затем вводят в реакции с дигалогенаренами для получения сополимеров. Реакцию синтеза полимеров проводят в диметилсульфоксиде при 170–180 °С в течение 8–10 ч, реакционный раствор разбавляют троекратным по объему растворителем, используемом при синтезе, осаждают. Затем полимер очищают, сушат в течение 48 ч.

Экспериментальная часть

В работе, впервые в практике проведения поликонденсационных реакций синтеза полимеров, использована усовершенствованная установка по получению полимеров в растворах методом высокотемпературной неравновесной азеотропной поликонденсации, позволяющая корректно, более просто и объективно наблюдать за протеканием реакции сополиконденсации.

При обычном способе проведения высокотемпературной неравновесной азеотропной поликонденсации, трудно судить о степени завершенности реакции, особенно в тех случаях, когда нет необходимости получить супервысокомолекулярные полимеры. Большинство промышленно получаемых поликонденсационных полимеров перерабатывают методом экструдирования, а полимеры с высокой вязкостью, что свойственно супервысокомолекулярным соединениям (полисульфоны, полифениленсульфоны, полиэфиркетоны, полиэфирэфиркетоны, и многие другие), из-за низкого показателя текучести расплава, невозможно переработать этим методом. Исходя из изложенного, предлагается новая, усовершенствованная, более информативная методика проведения высокотемпературных, поликонденсационных реакций в растворе. На *рис. 1* показана установка по синтезу поликонденсационных полимеров в растворах с использованием усовершенствованной ловушки Дина – Старка.

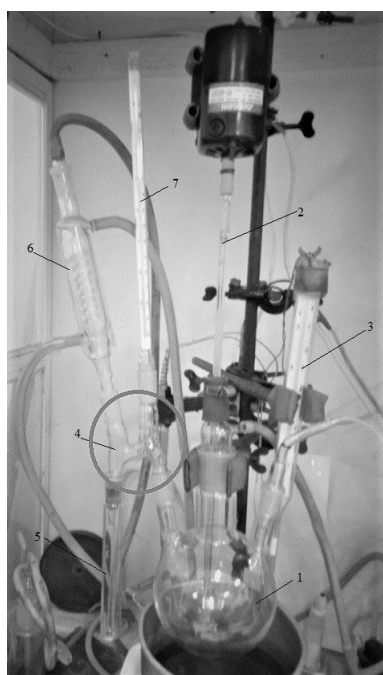


Рис. 1. Усовершенствованная установка по получению полимеров в растворах методом высокотемпературной неравновесной азеотропной поликонденсации:

- 1 – реакционная колба; 2 – механическая мешалка; 3 – термометр для контроля температуры в бане;
- 4 – переходное устройство; 5 – приемник отгоняемой жидкости; 6 – обратный холодильник;
- 7 – термометр для контроля температуры отгоняемых паров.

Сущность ее заключается в том, в переходное устройство аппарата Дина – Старка, установлено дополнительное колено, куда устанавливается термометр (*рис. 1*, п. 7). Это позволяет следить за температурой отгоняющихся паров азеотропной смеси, а также некоторыми их физическими параметрами,

например, за их показателем преломления, ИК-спектрами, и пр. При протекании реакции поликонденсации в определенном временном интервале, эти показатели меняются. Можно считать достижение постоянства отслеживаемых физических параметров отгоняемых паров азеотропной смеси, моментом завершения реакции. Способ позволяет останавливать реакцию поликонденсации, не доводя до момента, когда получается слишком высоковязкий полимер.

Пример синтеза ароматического сополиэфирсульфонкетона

Синтез ароматического сополиэфирсульфонкетона из 4,4'-диоксидифенилпропана (ДОФП), 1,4-диоксибензола (ДОБ), 4,4'-дихлордифенилсульфона (ДХДФС) и 4,4'-дифторбензофенона (ДФБФ) при мольных соотношениях: ДОФП:ДОБ = 0,1:0,9; ДХДФС:ДФБФ = 0,1:0,9.

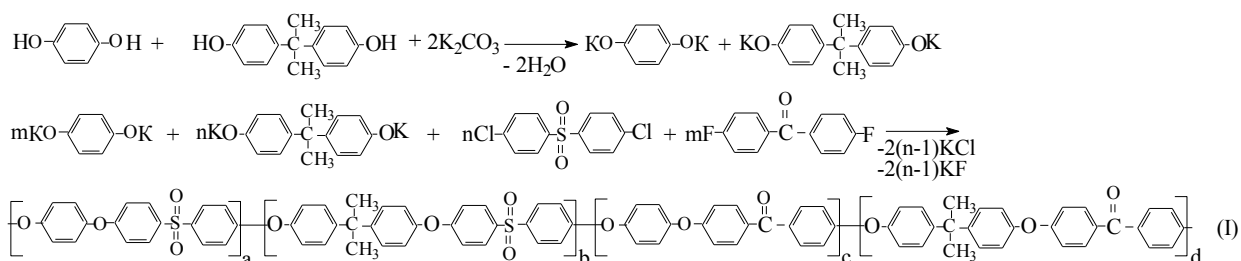
В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, усовершенствованной ловушкой Дина – Старка и приспособлением для ввода газообразного азота, загружают 3,424 г (0,015 моль, 10 %) ДОФП, 14,865 г (0,135 моль, 90 %) ДОБ, 4,308 г (0,015 моль) ДХДФС, 27 г (0,195 моль) карбоната калия, 400 мл N,N-диметилацетамида, включают подачу газообразного азота. Температуру повышают до 170 °С (в бане), отгоняя воду в виде азеотропной смеси с ДМАА. После полной отгонки воды, температура отгоняющихся паров принимает постоянное значение, выдерживают 30 мин, и понижают температуру до 80 °С. При постоянной подаче азота добавляют в колбу 29,458 г (0,135 моль, 90 %) ДФБФ. Снова поднимают температуру до 170 °С, и выдерживают в течение 2,5 ч. Смесь разбавляют в горячем состоянии отогнанным в ходе реакции ДМАА и осаждают полимер в виде суспензии, прикапывая к подкисленной воде при интенсивном перемешивании. Осадок сополиэфирсульфонкетона отфильтровывают, промывают водой от ионов и N,N-диметилацетамида и сушат при 90 °С 2 ч, при 150 °С 3 ч под вакуумом.

Приведенные вязкости определены для 0,5 %-ных растворов АСПЭСК в ДМАА, или дихлоруксусной кислоте. Температуры стеклования ($t_{\text{стекл.}}$) определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии («Perkin-Elmer»). Удельная ударная вязкость с надрезом $\bar{A}$ определена на образцах с размерами 4×6×10 мм на приборе «Динстат» по ГОСТ 4647-2015 (Межгосударственный стандарт. Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи). Прочность на разрыв σ_r определена на лопатках тип 5 по ГОСТ 11262-2017. Термогравиметрический анализ (ТГА) проведен на воздухе на дериватографе «Perkin-Elmer» при скорости подъема температуры 5 °С в мин.

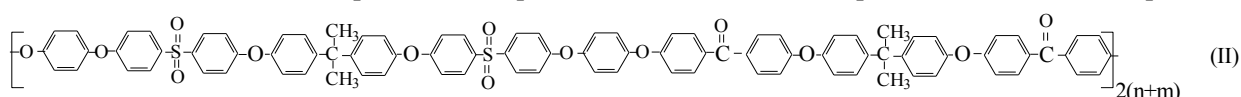
Обсуждение результатов

В представленной работе ароматические сополиэфирсульфонкетоны синтезированы из четырех мономеров, где в качестве нуклеофильных реагентов использованы: 4,4'-диоксидифенилпропан, 1,4-диоксибензол, а электрофильная часть представлена веществами: 4,4'-дихлордифенилсульфон и 4,4'-дифторбензофенон.

Процессы сополиконденсации проведены непрерывным методом, при постадийной загрузке ди-галогидпроизводных, разбавлении реакционной смеси, отогнанной в процессе синтеза растворителем, содержащим азеотропную воду. Для сопоставления результатов также осуществлены синтезы одновременной загрузкой исходных реагентов. По реакциям высокотемпературной сополиконденсации получены новые АСПЭСК [7] строения.



Не исключается также образование определенной доли сополимеров статистического строения.



Исследование зависимости порядка введения реагентов на приведенную вязкость при получении АСПЭСК показало, что более высокие результаты получаются, если сначала провести реакцию между нуклеофильными реагентами и менее активным электрофилом – ДХДФС, затем ввести более активный электрофильный реагент – ДФБФ. Ниже приведены (табл. 1) свойства синтезированных ароматических сополиэфирсульфонкетонов. Для сравнения, проведен сравнительный синтез сополиэфирсульфонкетона с одновременной загрузкой всех мономеров (опыт № 7).

Таблица 1

Некоторые свойства синтезированных АСПЭСК

Опыт №	Мольное соотношение мономеров ДОФП:ДОБ/ ДХДФС:ДФБФ	ТГА, температуры потерь массы в воздухе, °С			Т _{стек.} , °С	П _{прив.} , дл/г	σ _р , МПа	А с надрезом, кДж/м ²
		2 %	5 %	10 %				
1	0,1:0,9/0,1:0,9	520	538	561	166	0,35	81,3	9,0
2	0,2:0,8/0,2:0,8	513	527	542	165	0,46	82,5	12,0
3	0,3:0,7/0,3:0,7	503	521	533	167	0,54	82,3	15,0
4	0,5:0,5/0,5:0,5	497	515	522	171	0,71	85,6	17,0
5	0,7:0,3/0,7:0,3	492	487	515	174	0,83	86,6	20,0
6	0,9:0,1/0,9:0,1	483	491	508	180	0,97	88,4	32,0
7	0,1:0,9/0,1:0,9	488	495	498	159	0,29	79,7	8,0

В конце реакции синтеза, реакционную смесь разбавляли отогнанным в ходе получения сополиэфирсульфонкетона растворителем. Это упрощает стадию выделения сополимера, экономит органический растворитель, удешевляет стоимость конечного продукта и улучшает очистку АСПЭСК от примесей ионного характера.

На рис. 2 даны зависимости приведенных вязкостей (1) и температур стеклования (2) АСПЭСК от мольного содержания ДОФП и ДХДФС. Как видно из рис. 2 повышение содержания нуклеофила ДОФП и электрофила ДФБФ в сополимерах, приводит к возрастанию вязкости и температуры стеклования, что можно объяснить понижением сегментальной подвижности сополиэфирсульфонкетонов с повышением мольной доли этих реагентов.

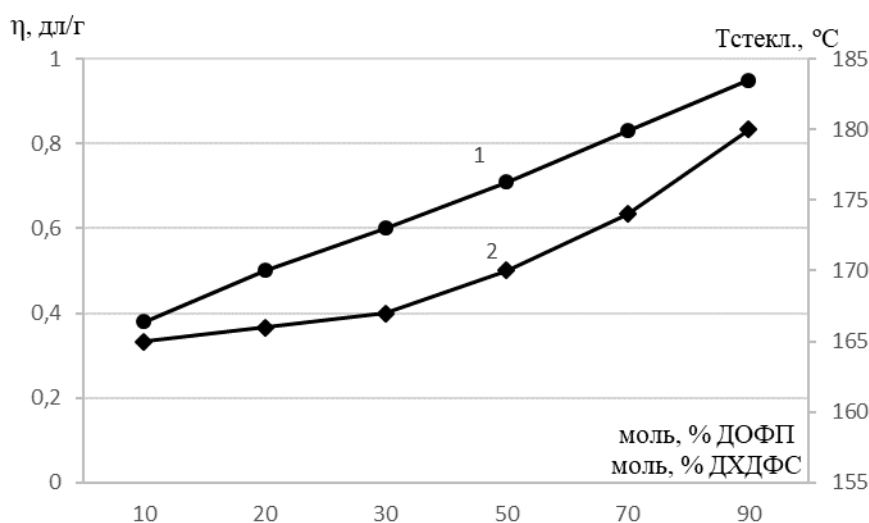


Рис. 2. Зависимость приведенных вязкостей (1) и температур стеклования (2) АСПЭСК от мольного содержания ДОФП и ДХДФС

Увеличение содержания нуклеофильного реагента ДОБ и электрофила ДФБФ в ароматических сополиэфирсульфонкетонах способствует росту их термоокислительной устойчивости (рис. 3).

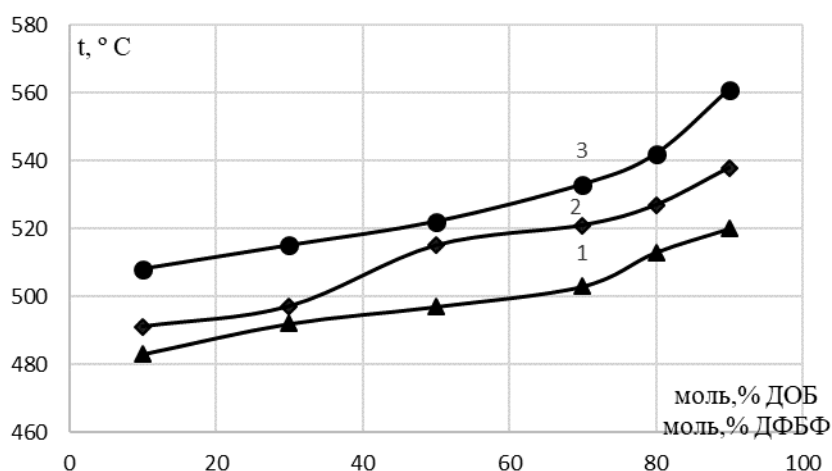
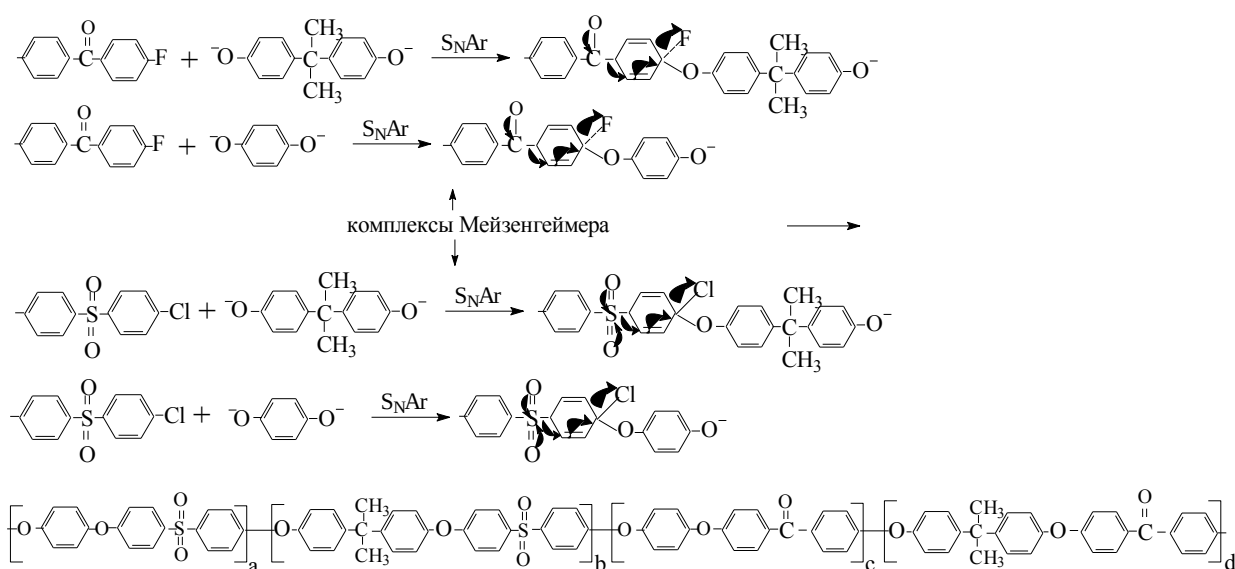


Рис. 3. Зависимость температур потерь массы АСПЭСК от мольного содержания ДОБ и ДФБФ: 1 – 2 %; 2 – 5 %; 3 – 10 %

Согласно существующим представлениям, реакции нуклеофильного замещения атомов галогенов диолами в 4,4'-дифторбензофеноне и 4,4'-дихлордифенилсульфоне протекают через стадию образования комплексов Мейзенгеймера, при котором имеет место стабилизация отрицательного заряда ароматического ядра электронами электроноакцепторной группы по следующему механизму:



Результаты, полученные в данной работе, позволяют сделать заключение о возможности получения ароматических сополиэфирсульфонкетонов с регулируемыми значениями молекулярной массы, температурных и механических характеристик. Синтезированные сополиэфиркетоны представляют интерес для получения изделий специального назначения методами аддитивных технологий. Проводить процессы сополиконденсации можно как поэтапной, так и одновременной загрузкой реагентов, что в свою очередь, определяется поставленными задачами. Разработанная усовершенствованная методика проведения высокотемпературных, поликонденсационных реакций в растворе является информативной и позволяет объективно следить за течением реакции синтеза полимеров, упрощает выделение и очистку конечных продуктов.

Библиография

1. Perces V., Nava H. Synthesis of aromatic polyethers by scholl reaction. I. Poly (1,1'-dinaphtil ether phenil sulfone)s and Poly (1,1'-dinaphtil ether phenil ketone)s // Journal of polymer science: Part A: polymer chemistry. 1988. V. 26. P. 783–805.

2. Патент РФ № 2436762. Ароматические сополиэфирсульфонкетоны и способ их получения / Хасбулатова З.С., Асуева Л.А., Насурова М.А., Шустов Г.Б., Микитаев А.К. Опубл. 20.12.2011. Бюл. № 35.
3. Патент РФ № 2556229. Ароматические полиэфирсульфонкетоны / Хараев А.М., Шаов А.Х., Бажева Р.Ч., Бегиева М.Б. Опубл. 10.07.2015. Бюл. № 19.
4. Патент РФ № 2691394. Ароматические сополиэфирсульфонкетоны и способ их получения / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Жанситов А.А., Микитаев А.К. Опубл. 13.06.2019 г. Бюл. № 17.
5. Beev, A.A., Khashirova, S.Yu., Beeva, D.A., Musaev Yu. I. Aromatic Copolyether Ether Ketones Derived From Hydroquinone // Fibre Chemistry. 2018. V. 49, N 6. P. 411–413.
6. Beev, A.A., Khashirova, S.Yu., Beeva, D.A., Shokumova, M.U., Aloeov, V.Z. Some features of copoly(arylene ether ether ketone) synthesis by nucleophilic substitution reaction // Key Engineering Materials. 2019. V. 816. P. 9–13.
7. Beev A.A., Khashirov A.A., Beeva D.A., Shokumova M.U. Influence Of copolycondensation Conditions On The Synthesis And Properties Of Aromatic Copolyesulphonketones // Key Engineering Materials. 2021. V. 899. P. 532–539.
8. Патент РФ № 2688142. Ароматические сополиэфирсульфонкетоны и способ их получения / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Жанситов А.А., Микитаев А.К. Опубл. 20.05.2019 г. Бюл. № 14.
9. Патент РФ № 2698719. Ароматические сополиэфирсульфонкетоны и способ их получения / Хаширова С.Ю., Беев А.А., Беева Д.А., Шокумова М.У. Опубл. 29.08.2019 г. Бюл. № 25.
10. Патент РФ № 2698714. Ароматические хлорсодержащие сополиэфирсульфонкетоны и способ их получения / Хаширова С.Ю., Беев А.А., Беева Д.А., Шокумова М.У. Опубл. 29.08.2019 г. Бюл. № 25.
11. Патент РФ № 2710365. Ароматические сополиэфирсульфонкетоны повышенной огнестойкости / Хаширова С.Ю., Беев А.А., Беева Д.А., Шокумова М.У. Опубл. 26.12.2019 г. Бюл. № 36.

ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ГИБРИДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

¹Бойцов Е.П., ¹Благинин С.И.*, ²Синьков А.В.

¹ООО «3Д ЛАЙФ»

²Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета

*demilano@mail.ru

Получены образцы функциональных изделий, созданным по комбинированной (гибридной) технологии с применением аддитивной FDM-печати и гиперзвуковой металлизации. Показано, что новые изделия обладают улучшенной износостойкостью и применимы в составе оборудования основного производства промышленных предприятий, выпускающих химические волокна.

Ключевые слова: импортозамещение, высокотемпературные полимеры, 3D-печать, гиперзвуковая металлизация, гибридная технология.

IMPORT SUBSTITUTION OF FUNCTIONAL PRODUCTS USING HYBRID TECHNOLOGIES

¹Boytsov E.P., ²Blaginin S.I., ³Sinkov A.V.

¹LLC "3D LIFE"

²Volzhsy Polytechnic Institute (branch) of Volgograd State Technical University

Samples of functional products created using combined (hybrid) technology using additive FDM printing and hypersonic metallization were obtained. It has been shown that the new products have improved wear resistance and are applicable as part of the main production equipment of industrial enterprises producing chemical fibers.

Keywords: import substitution, high-temperature polymers, 3D-printing, hypersonic metallization, hybrid technology.

Аддитивное производство способом FDM для 3D-печати объектов сложного профиля из высокотемпературных полимеров типа PEEK, PEI, PPS и угле- и стеклонанополненных композитов с использованием промышленного оборудования 3D LIFE MASTER/ 3D LIFE THERMO (см. *рис. 1*) позволяет изготовить функциональные изделия на замену импортным для нефтехимической промышленности и других критических отраслей. Целью данного исследования является изготовление функциональных изделий с помощью аддитивной печати и гиперзвуковой металлизации.

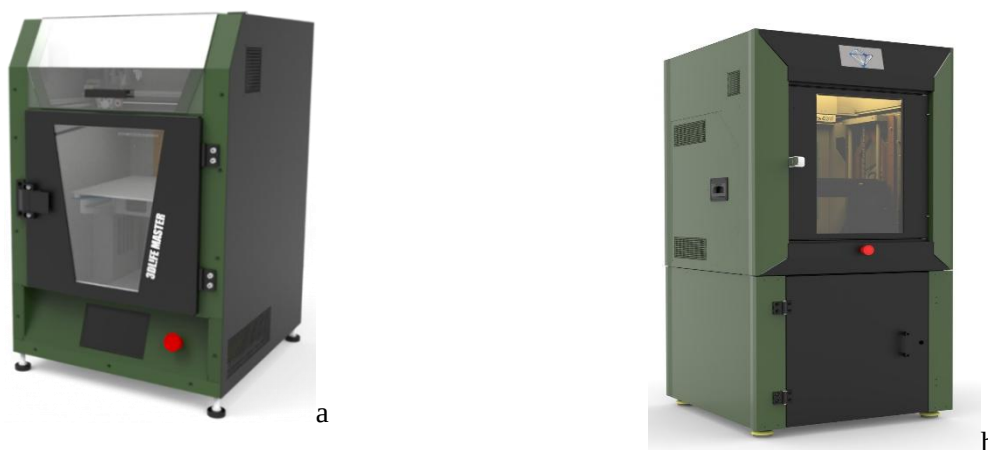


Рис. 1. Аддитивные установки с активной термокамерой: а) 3D LIFE MASTER; б) 3D LIFE THERMO

Аддитивные установки 3D LIFE MASTER / 3D LIFE THERMO имеют: активную термическую камеру с нагревом до 150/300 °С, рабочий стол с температурой нагрева до 150/250 °С, экструдер с нагревом до 450/550 °С. Этих характеристик достаточно для достижения точки температуры стеклования (T_g) таких материалов как, например, РЕЕК (полиэфирэфиркетон) 143 °С или PEI (ULTEM) 186 °С и получения прочных, термически и химически стойких функциональных изделий [1, 2].

Специалистами Объединенного института машиностроения НАН Республики Беларусь разработана и применяется технология *гиперзвуковой металлизации (ГМ)*. Выпускается оборудование и разработаны технологические процессы нанесения износостойких, антифрикционных покрытий на детали машин и элементы конструкций (см. рис. 2). Главной отличительной особенностью ГМ является наличие малогабаритной высокоэффективной камеры сгорания воздушно-пропановой смеси, сверхзвуковая струя которой имеет на выходе скорость 1500 м/с при температуре 1850 °С. Это позволяет частицам расплавленного металла разогнаться в потоке до 500 м/с и формировать покрытие, имеющее плотность и прочность сцепления в 2–3 раза выше, чем при традиционной электродуговой металлизации [3].

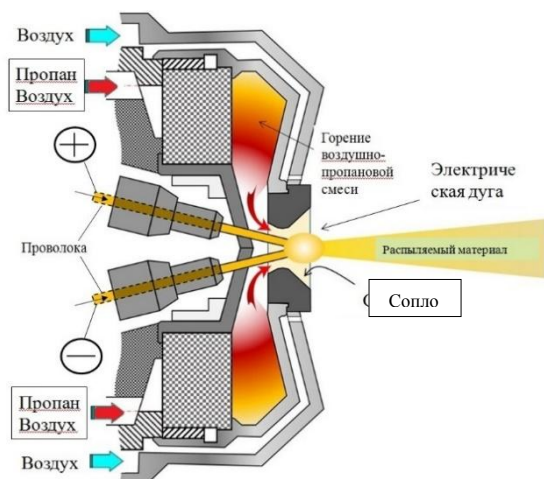


Рис. 2. Технология гиперзвуковой металлизации ОИМ НАН РБ

Преимуществами этой технологии являются высокая скорость нанесения покрытия, минимальная пористость покрытий при прочности сцепления более 60 МПа, высокая производительность и низкая себестоимость.

Для НИОКР были выбраны *пластины пневмоперепутывателя* синтетических нитей, которые необходимо изготовить на замену импортным из Европы для профильного промышленного предприятия. Виды оригинального изделия и его отечественного прототипа, изготовленного аддитивным способом с применением высокотемпературного полимера, представлены на рис. 3, 4а.

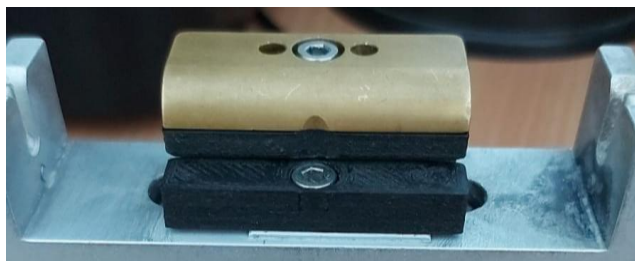
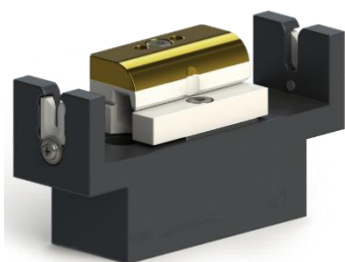


Рис. 3. Пневмоперепутыватель синтетической нити оригинальный (слева)
отечественный прототип (справа)

В профильной лаборатории ОИМ НАН РБ изделия – пластины из РЕЕК были покрыты карбидом вольфрама и нитридом титана с целью повышения износостойкости изделия. Опытные изделия, выращенные из РЕЕК, и они же после покрытия карбидом вольфрама и нитридом титана с применением технологии гиперзвуковой металлизации представлены на рис. 4.



а



б



с

Рис. 4. Образцы пластин пневмоперепутывателей: а) РЕЕК (полиэфирэфиркетон);
б) РЕЕК / карбид вольфрама; с) РЕЕК / нитрид титана

В результате были получены образцы функциональных изделий, которые можно отнести к изделиям, созданным по комбинированной (гибридной) технологии, а именно, с применением аддитивной FDM-печати и гиперзвуковой металлизации. Новые изделия обладают улучшенной износостойкостью и применимы для использования в составе оборудования основного производства промышленных предприятий, выпускающих химические волокна.

Применённая гибридная технология также может быть использована:

- для защиты полимерных корпусов радиоэлектронной аппаратуры ЛА и БАС от воздействия мощных низкочастотных электромагнитных импульсов и пылевых потоков [3];
- изготовления сверхлегких деталей узлов сухого трения в авиакосмической отрасли и в ткацкой промышленности;
- снижения вибрации и повышения акустической комфортности в кабине экипажа или пассажирском салоне авиационного судна [3].

Библиография

1. Бойцов Е.П., Благинин С.И., Синьков А.В. Влияние термокамеры на 3D печать высокотемпературными тугоплавкими филаментами // Материалы XVII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». Нальчик, 2021. С. 27.
2. Boytsov E., Blaginin S., Sinkov A. Why we need a heated chamber for 3D printing with 'High Performance' polymers? // Materials Research Proceedings «Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment». 2022. P. 237–246.
3. Белоцерковский М.А., Сосновский А.В., Кот П.И. Формирование металлических покрытий на полимерных подложках методом гиперзвуковой металлизации. Теоретическое обоснование и экспериментальные исследования // Упрочняющие технологии и покрытия. 2022. Т. 18, № 2 (206). С. 69–77.

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВО-РАЗДЕЛЕННОЙ СТРУКТУРЫ
ЧАСТИЧНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МУЛЬТИБЛОЧНЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ
ПОЛИУРЕТАНОВ С РАЗЛИЧНЫМ СТРОЕНИЕМ МАКРОДИОЛА**

Горбунова М.А.*, Иمامутдинова А.М., Лесничая В.А., Альянова Е.Е., Абукаев А.Ф., Анохин Д.В.

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии Российской академии наук*

***mflute2008@yandex.ru**

Синтезирована серия мультиблочных термопластичных полиуретанов (ТПУ) с различной структурой и длиной мягкого блока на основе поли(1,4-бутиленгликольадипат) диола (ПБА). Фазово-разделенная структура и физико-химические свойства ТПУ проанализированы с помощью инфракрасной спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термического и динамометрического анализа. Показано, что ТПУ на основе олигомера ПБА демонстрируют отличные механические свойства, а образцы ТПУ на основе макродиола ПБА алифатической природы за счет встраивания в цепь молекул ГМДИ, демонстрирует высокую кристалличность с высокой плотностью сетки водородных связей.

Ключевые слова: термопластичный полиуретан, поли(1,4-бутиленгликольадипат) диол, структура, механические свойства, ДСК.

**FORMATION OF THE PHASE-SEPARATED STRUCTURE OF SEMI-CRYSTALLINE
MULTIBLOCK THERMOPLASTIC POLYURETHANES WITH DIFFERENT MACRODIOLS**

Gorbunova M.A., Imamutdinova A.M., Lesnichaya V.A., Alyanova E.E., Abukaev A.F., Anokhin D.V.

Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry RAS

A series of multiblock thermoplastic polyurethanes (TPU) with different soft segments based on poly(butylene adipate) diol (PBA) has been synthesized. The phase-separated structure and mechanical properties of TPU were analyzed by FTIR spectroscopy, differential scanning calorimetry, thermal and mechanical analysis. It is shown that the TPUs based on PBA oligomer exhibit excellent mechanical properties, while the samples based on PBA macrodiol of aliphatic nature with incorporated hexamethylene diisocyanate shows increased degree of crystallinity due to a high density of hydrogen bonding network.

Keywords: thermoplastic polyurethane, poly(butylene adipate) diol, structure, mechanical properties, DSC.

Введение

Термопластичные полиуретаны (ТПУ) относятся к классу адаптивных материалов, которые могут реагировать на изменение внешних факторов. Поскольку такой полимер можно зафиксировать во временной форме, существуют различные внешние воздействия, такие как температура [1], pH [2], свет [3], вода [4] способные вызвать восстановление формы. ТПУ являются блок-сополимерами, состоящими из несовместимых мягких и жестких блоков, приводящих к разделению фаз. Одним из наиболее известных олигомеров, используемых в качестве мягкого блока при синтезе ТПУ являются гидроксилсодержащие кристаллизующиеся олигомеры – поли-ε-капролактон диол (ПКЛ) [5], поли(1,4-бутиленгликоль)адипат диол (ПБА) [6], поли(1,6-гексиленадипат) диол (ПГА) и др. Особенностью этих олигомеров является возможность модифицировать их физические, химические и механические свойства сополимеризацией или смешивать со многими другими олигомерами [7, 8]. Жесткие блоки представляют диолуретановые

или мочевиноуретановые фрагменты, полученные из диизоцианатов различной природы и низкомолекулярных диолов [9, 10] или аминов [7, 11].

Для ТПУ характерно формирование постоянной физической сетки, отвечающей за механические свойства, а также временной сетки, определяющей температуру переключения физических характеристик [1, 12]. В отличие от термореактивных полиуретанов, ТПУ способны обратимо реагировать на изменение температуры за счет кристаллизации или плавления мягкого блока в диапазоне 30–45 °С, что близко к температуре человеческого тела [13]. Именно данный вид полимеров представляет большой интерес для разработки материалов нового поколения в промышленности и биомедицине.

ТПУ, как мультиблочные сополимеры, проявляют способность к тонкой настройке фазово-разделенной структуры [10], механических свойств [14], биосовместимости за счет изменения состава и соотношения мягких и жестких блоков. Chen с соавторами [15] синтезировали адаптивный ТПУ с различной длиной мягких блоков и содержанием жестких блоков на основе ПГА диола и ароматического 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ), исследовав действие кристаллизации мягких блоков на свойства памяти формы, температуру переключения, варьируемую в зависимости от длины мягких блоков и содержания жестких блоков, соответственно. В работе [16] авторы синтезировали серию ТПУ с различным составом жестких блоков на основе ПКЛ и МДИ, исследуя условия формирования взаимосвязанных, изолированных и свободных доменов жестких блоков. Zhu и др. [17] показали, что кристаллизация мягких блоков способствовала фиксации формы, но скорость кристаллизации имела меньшее влияние на фиксацию формы. Авторы работы [18] сравнили разницу в свойствах между линейным и циклоалифатическим ТПУ на основе 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) и изофорондиизоцианата (ИФДИ), соответственно. Линейная структура ТПУ способствовала кристаллизации жестких блоков и усиливала их эффективное взаимодействие, что привело к превосходной способности к восстановлению формы. Однако влияние состава сегментов и фазовой структуры на конкретные функциональные свойства изучено недостаточно. В работе [19] авторы также исследовали влияние ГМДИ, ИФДИ и молекулярной массы ПКЛ на фазовое разделение блоков и способность ПКЛ кристаллизоваться. Показано, что ТПУ на основе ИФДИ обладает хорошей смешиваемостью блоков и формирует одну кристаллическую фазу ПКЛ с температурой плавления 45 °С. Напротив, ТПУ на основе ГМДИ демонстрирует независимые кристаллические фазы ПКЛ и ГМДИ и превосходные характеристики памяти формы за счет разделения мягких и жестких блоков в расплаве.

Для улучшения дизайна полиуретановых биоматериалов очень важно установить роль природы мягкого блока при формировании структуры, термические и механические свойства.

В данной работе было исследовано влияние строения мягкого блока на фазово-разделенную структуру и свойства ТПУ различными мягкими блоками. Структура и физико-химические свойства ТПУ были проанализированы с помощью инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопия), дифференциальной сканирующей калориметрии и (ДСК) и динамометрического анализа. Образцы ТПУ на основе олигомера ПБА демонстрируют отличные механические свойства, а образцы ТПУ на основе макродиола ПБА алифатической природы за счет встраивания в цепь молекул ГМДИ, демонстрируют высокую кристалличность с высокой плотностью сетки водородных связей.

Экспериментальная часть

Поли(1,4-бутиленгликольадипат) диол (ПБА) (Huakai Resin Co., Ltd., Jining, China, $M_n = 2000$ Да) перед использованием высушивали в вакууме в течение 4 ч при 80 °С. Содержание ОН-групп, определенное химическим методом [20], составляло 1,7 масс. %. 1,6-гексаметилендиизоцианат (ГМДИ) (Merck, Darmstadt, Germany) был перегнан в вакууме при 50–55 °С/12 мм рт. ст. и хранился в запаянных ампулах. 4,4'-дифенилметандиизоцианат (МДИ) перед использованием высушивали в вакууме в течение 4 ч при 50 °С. Кроме того, 1,4-бутандиол (БД) (Merck, Darmstadt, Germany) перегоняли над гидридом кальция при пониженном давлении. Катализатор дибутилдилаурат олова (ДБДЛО) (Merck, Darmstadt, Germany) использовался в исходном виде. Метиленхлорид предварительно очищали до ~99,9 % по стандартной методике.

Мультиблочные ТПУ получали через стадию образования макродиизоцианата в растворе метиленхлорида при комнатной температуре в присутствии катализатора ДБДЛО из олигомера ПБА или его макродиола с большей длиной цепи, диизоцианатов алифатической ГМДИ и ароматической МДИ

природы, а также БД в качестве удлинителя цепи. Макродиолы ПБА были получены в две стадии. На первой стадии к олигомеру ПБА добавлялся диизоцианат алифатической (ГМДИ) или ароматической (МДИ) природы для получения концевых NCO-групп, которые далее реагировали с OH-группами олигомера ПБА с получением макродиолов. Для синтеза мультибоочных полиуретанов на первой стадии диизоцианат ГМДИ взаимодействовал с олигомером ПБА (406 ПБА) или макродиолами ПБА (405 ПБА-ГМДИ и 407 ПБА-МДИ) при $[NCO]/[OH]_{ПБА} = 2$ для формирования макродиизоцианата, затем добавлялся удлинитель цепи БД и ароматический диизоцианат МДИ до стехиометрического соотношения функциональных групп ($[NCO]/[OH] = 1$). Полиуретановые пленки были изготовлены из раствора путем сушки при 40 °С в течение 24 ч. Массовая доля жесткого блока поддерживалась постоянной и составляет 35 %. Аббревиатуры синтезированных полимеров следующие: 406 ПБА, 405 ПБА-МДИ, 407 ПБА-МДИ – мультиблочный полиуретан, содержащий олигомер ПБА, макродиол на основе ПБА и ГМДИ, макродиол на основе ПБА и МДИ, соответственно.

ИК-спектры твердых полиуретановых пленок были сняты на спектрометре Brucker Alpha с использованием модуля НПВО при следующих условиях: экспериментальный диапазон 4000–360 см^{-1} , шаг 2 см^{-1} , и 56 сканирований на спектр. Отсутствие полос поглощения изоцианатных групп диизоцианата при 2272 см^{-1} и гидроксильных групп при 3623 см^{-1} указывает на полноту реакции.

Анализ тепловых свойств методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили с использованием калориметра DSC 30 (Mettler Toledo). Сканирование проводили при скорости нагрев/охлаждение 10 °С/мин в атмосфере азота. Масса образца составляла 10,0±0,2 мг. Общую степень кристалличности (χ_c) определяли по результатам первого сканирования при первом нагреве по уравнению:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_{пл}}{\Delta H^\circ_{пл\text{ПБА}}}, \quad (1)$$

где $\Delta H_{пл}$ – общая измеренная энтальпия плавления, $\Delta H^\circ_{пл\text{ПБА}} = 95 \text{ Дж/г}$ – равновесная энтальпия плавления олигомера ПБА.

Результаты и обсуждения

Термостабильность синтезированных ТПУ оценивалась по кривым ТГА (рис. 1). Полимеры термостабильны до 450–470 °С. Деградация сопровождается наличием 6–11 % коксовых остатков. Начальная температура дегградации измеряется в диапазоне 287–297 °С при 5 %-ной потере массы, что соответствует начальному разрушению уретановых и сложноэфирных связей. Процесс дегградации в основном делится на три этапа. Первый этап находится в диапазоне 358–361 °С, вторая ступень – в диапазоне 395–495 °С, и третья ступень – в диапазоне 450–470 °С, что может быть связано с дегградацией связей С–С в громоздких жестких блоках [21].

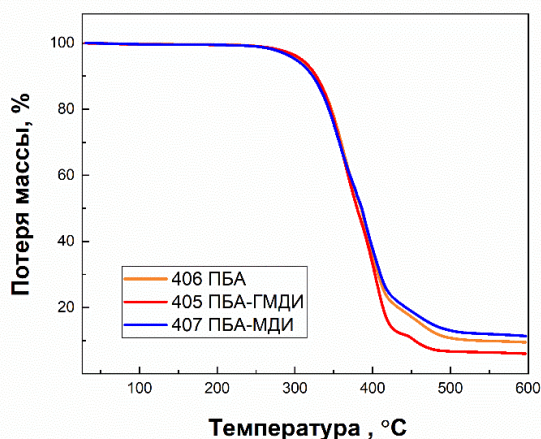


Рис. 1. Кривые ТГА для серии ТПУ с различным строением цепи мягкого блока

Различия в фазово-разделенной морфологии ТПУ, связанные со структурой мягкого блока, отражаются на температурах фазовых переходов (рис. 2, табл. 1). Для полиуретана 406 ПБА (рис. 2а, oran-

жевая кривая) наблюдается широкий эндотермический пик плавления кристаллической фазы ПБА в диапазоне 35–55 °С и с максимумом при 48,5 °С, указывая на формирование смеси полиморфов ПБА с большей долей стабильной α -фазы. Пики на 149,8 и 162,8 °С соответствуют плавлению жестких блоков ароматического МДИ и алифатической ГМДИ, соответственно (рис. 2а, оранжевая кривая). При охлаждении из расплава (рис. 2б, оранжевая кривая) наблюдается только кристаллизация мягкого блока ПБА, которая происходит в изотропном образце.

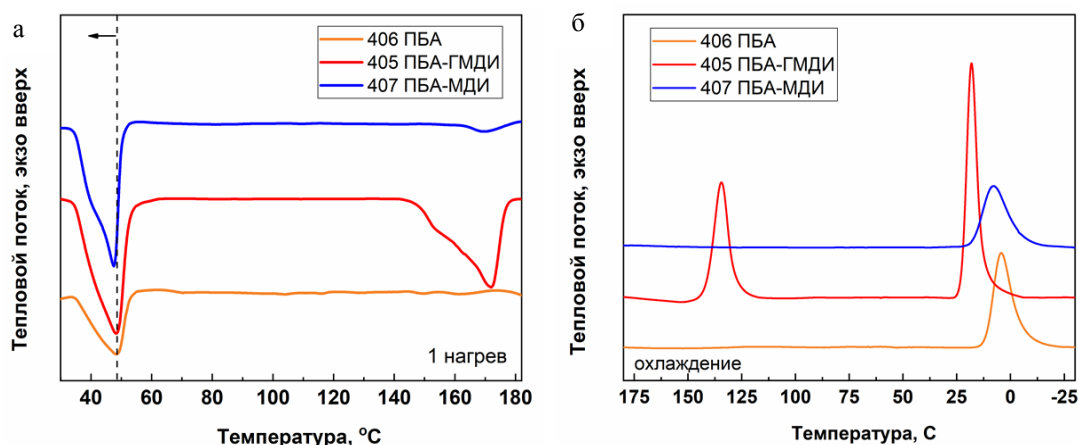


Рис. 2. Кривые 1 нагрева (а) и охлаждения (б) для серии ТПУ образцов с различным строением мягкого блока

Таблица 1

Термические параметры ТПУ, определенные из анализа ДСК

Образец	1 нагрев					охлаждение		2 нагрев				
	$T_{\text{пл1}}$, °С	$T_{\text{пл1}}$, °С	$T_{\text{пл2}}$, °С	$-\Delta H_1$, Дж/г	χ_c , %	$T_{\text{кр1}}$, °С	$T_{\text{кр2}}$, °С	$T_{\text{кр}}$, °С	$T_{\text{пл1}}$, °С	$T_{\text{пл1}}$, °С	$-\Delta H_1$, Дж/г	χ_c , %
406 ПБА	34,6	48,5	149,8 162,8	9,6	10	4,3	—	—	34,6	49,8	15,8	17
405 ПБА-ГМДИ	34,7	48,3	158 172	20,6	21	18,2	134	—	30,4	47,2	20,2	21
407 ПБА-МДИ	34,7	47,5	170	18,9	20	7,8	—	–4,7	32,4	46,5	20,8	21

Примечание: $T_{\text{пл1}}$ – плавление мягкого блока; $T_{\text{пл2}}$ – плавление жесткого блока; $T_{\text{кр1}}$ – кристаллизация мягкого блока; $T_{\text{кр2}}$ – кристаллизация жесткого блока

Введение ароматического диизоцианатного линкера в полимерную цепь мягкого блока 407 ПБА-МДИ (рис. 2а, синяя кривая) приводит к повышению интенсивности пика плавления ПБА при 47,5 °С и появлению плеча при 42 °С, соответствующих плавлению β -фазы, жесткий блок демонстрирует один пик плавления на 170 °С. Иное поведение наблюдается для образца 405 ПБА-ГМДИ, содержащего мягкий блок ПБА с алифатическим линкером ГМДИ (рис. 2а, красная кривая). Максимум пика плавления ПБА смещается до 48,5 °С, наблюдаются два интенсивных пика плавления жесткого блока на 155 и 172 °С. При охлаждении из расплава наблюдается кристаллизация как мягкого, так и жесткого блока. Таким образом, формирование кристаллов ПБА протекает из фазово-разделенной системы. Важно отметить, что при повторном нагреве после охлаждения из расплава общая кристалличность ПБА для всех трех образцов составляет 21 % и не зависит от длины и природы цепей мягкого блока. Это свидетельствует о высокой скорости кристаллизации мягкого блока.

Различия в фазово-разделенной структуре полученных образцов наблюдаются на ИК-спектрах в области полос поглощения амидных групп в диапазоне 3500–3200, 1580–1480 см^{-1} и карбонильных групп в диапазоне 1750–1650 см^{-1} (рис. 3). Так, для образца 406 ПБА, содержащего в качестве мягкого блока ПБА без диизоцианатных линкеров наблюдается низко интенсивный пик амидных группы при

3322 и 1531 см^{-1} (рис. 4в и 4г, оранжевая кривая), а также пики карбонильных групп с максимумом при 1727 см^{-1} и выраженное плечо в области 1699–1683 см^{-1} (рис. 3б, оранжевая кривая). Это указывает на фазово-разделенную структуру, в которой уретановые группы жесткого блока формируют водородные связи с упорядоченной и неупорядоченной структурой за счет, вероятно, одновременного присутствия ароматического и алифатического жестких блоков ТПУ. Предполагаем, что это приводит к повышению подвижности полимерных цепей и низкой степени кристалличности по сравнению с другими образцами. Для образца 407 ПБА-МДИ, содержащего в качестве мягкого блока макродиол ПБА с ароматическим диизоцианатным линкером наблюдается повышение интенсивности амидных групп и его уширение (рис. 3в, г, синяя кривая), а также повышение интенсивности пика при 1699 см^{-1} (рис. 3б, синяя кривая), соответствующего неупорядоченным межуретановым водородным связям жесткого блока. Это означает, что введение МДИ в полимерную цепь ПБА улучшает фазово-разделенную структуру, придавая жесткость полимерной цепи, что приводит к снижению подвижности цепи мягкого блока и повышению степени кристалличности.

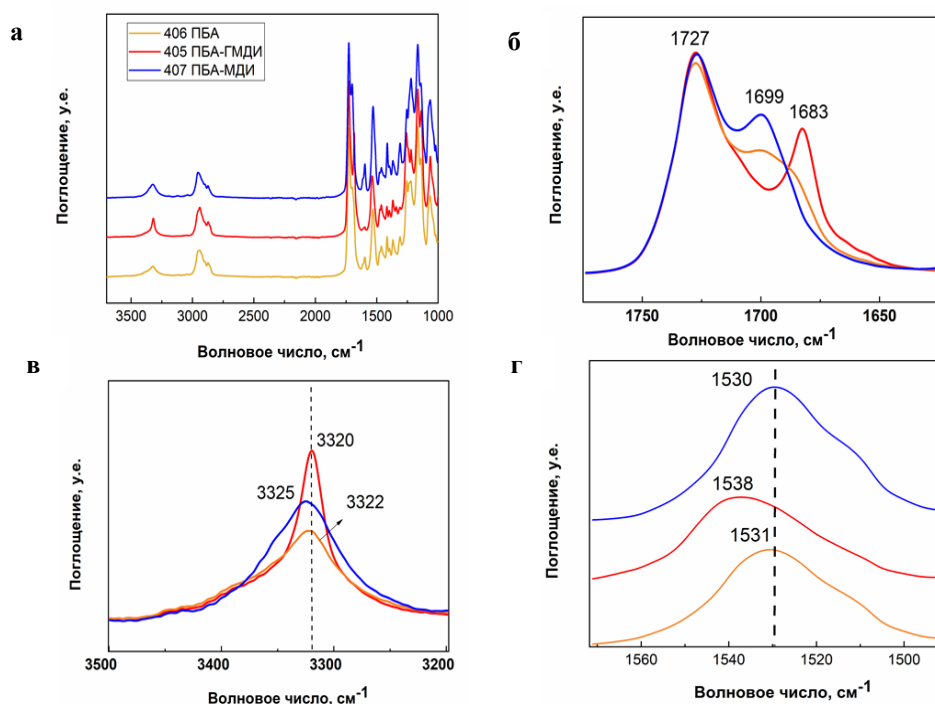


Рис. 3. ИК-спектры пленок ТПУ: 406 ПБА (оранжевая кривая); 405 ПБА-ГМДИ (красная кривая); 407 ПБА-МДИ (синяя кривая) (а) в области 1800–1600 см^{-1} (б); 3500–3200 см^{-1} (в); 1600–1420 см^{-1} (г)

Иная картина наблюдается для образца 405 ПБА-ГМДИ, на основе мягкого блока ПБА с алифатическим диизоцианатным линкером (рис. 3, красная кривая). Так, на ИК-спектрах наблюдается повышение интенсивности колебаний амидных групп, сдвиг деформационных колебаний групп NH в низкочастотную область и повышение интенсивности пика групп C=O при 1683 см^{-1} . Это свидетельствует о формировании упорядоченной прочной сетки водородных связей между уретановыми группами жесткого блока, и следовательно, ярко выраженном разделении фаз. Из анализа ИК-спектров следует, что введение диизоцианатных линкеров в полимерную цепь мягкого блока повышает плотность сетки водородных связей между уретановыми группами, в большей степени для образца с алифатической природой мягкого блока.

С целью изучения влияния строения мягкого блока ПБА для серии ТПУ были проведены механические испытания на растяжение. Кривые напряжения-деформации всех образцов показывают пластическое течение с образованием шейки, что характерно для частично-кристаллических термопластов (рис. 4). При этом образец 406 ПБА с наименьшей степенью кристалличности (17 %) демонстрирует высокие значения удлинения при разрыве. В целом, данный образец обладает оптимальными механиче-

скими характеристиками – удлинение при разрыве 606 %, модуль Юнга 125 МПа при сопоставимой с другими образцами прочностью при разрыве 16,8 МПа.

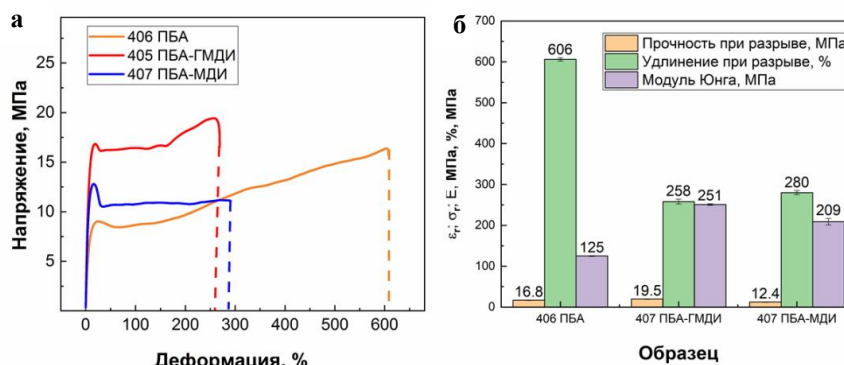


Рис. 4. Кривые напряжение-деформация (а) и механические свойства (б) серии ТПУ с различной структурой цепи мягкого блока

Важно отметить, что увеличение молекулярной массы макродиола ПБА через диизоцианатный линкер алифатической ГМДИ (405 ПБА-ГМДИ) или ароматической МДИ (407 ПБА-МДИ) природы, резко снижает в 2 раза удлинение при разрыве, что свидетельствует о плохой эластичности и высокой жесткости образцов. Модуль упругости увеличивается с изменением природы мягкого блока, причем эта тенденция наблюдается в большей степени для образца 405 ПБА-ГМДИ с алифатическим линкером за счет его линейного строения и способности формировать фазово-разделенную структуру аморфных блоков за счет плотной сетки водородных связей (рис. 3). Полученные результаты хорошо корректируют с методами ДСК и ИК-спектроскопии.

Выводы

Синтезирована серия ТПУ, содержащих три модификации мягкого блока на основе гидроксилсодержащего олигомера ПБА без увеличения длины цепи исходного олигомера (406 ПБА) и с увеличением длины цепи через диизоцианатные линкеры ароматической МДИ (407 ПБА-МДИ) и алифатической природы ГМДИ (405 ПБА-ГМДИ). Строение жесткого блока, содержащего диизоцианаты ароматической и алифатической природы, позволяет сформировать плотную сетку водородных связей, что заметно улучшает фазово-разделенную морфологию и механические свойства.

В ТПУ на основе исходного ПБА (406 ПБА) водородные связи образуются в основном между жесткими и мягкими сегментами, что приводит к улучшению сегментной совместимости и замедляет процесс кристаллизации блока ПБА. В результате ПБА сохраняет высокую сегментарную подвижность, что обеспечивает материалу высокие значения деформации. При изменении длины и природы мягкого блока скорость кристаллизации и конечная степень кристалличности увеличивается, особенно в образце с алифатическим линкером. В этом случае мягкие и жесткие блоки формируют независимые кристаллические фазы, что указывает на формирование фазово-разделенной морфологии аморфных блоков при охлаждении из расплава за счет их термодинамической несовместимости. Кристаллиты жестких и мягких сегментов в этом случае играют роль физических узлов, тем самым увеличивая прочность полимера на разрыв. Таким образом, варьирование природы мягкого блока ТПУ позволяет влиять на эффективность фазового разделения сегментов и тонко настраивать механические характеристики получаемого материала.

Работа выполнена по теме Государственного задания 0089-2019-0012, № государственной регистрации AAA-A19-119032690060-9.

Библиография

1. Gorbunova M. et al. Nanocellulose-Based Thermoplastic Polyurethane Biocomposites with Shape Memory Effect // *J. Compos. Sci.* 2023. V. 7, N 4. P. 168.
2. Song Q. et al. Thermo- and pH-sensitive shape memory polyurethane containing carboxyl groups // *Polym. Chem.* 2016. V. 7, N 9. P. 1739–1746.
3. Ji S. et al. Visible Light-Induced Plasticity of Shape Memory Polymers // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9, N 38. P. 33169–33175.
4. Gorbunova M.A. et al. The Influence of Long-Time Storage on the Structure and Properties of Multi-Block Thermoplastic Polyurethanes Based on Poly(butylene adipate) Diol and Polycaprolactone Diol // *Materials (Basel).* 2023. V. 16, N 2. P. 818.
5. Peponi L. et al. Synthesis and characterization of PCL–PLLA polyurethane with shape memory behavior // *Eur. Polym. J.* 2013. V. 49, N 4. P. 893–903.
6. Anokhin D.V. et al. Multiblock thermoplastic polyurethanes: In situ studies of structural and morphological evolution under strain // *Materials (Basel).* 2021. V. 14, N 11. P. 627.
7. Gorbunova M.A. et al. The effect of separation of blocks on the crystallization kinetics and phase composition of poly(butylene adipate) in multi-block thermoplastic polyurethanes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022. V. 24, N 2. P. 902–913.
8. Anokhin D.V. et al. The role of fast and slow processes in the formation of structure and properties of thermoplastic polyurethanes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18, N 46. P. 31769–31776.
9. Gorbunova M.A., Anokhin D.V., Badamshina E.R. Recent Advances in the Synthesis and Application of Thermoplastic Semicrystalline Shape Memory Polyurethanes // *Polym. Sci. – Ser. B.* 2020. V. 62, N 5. P. 427–450.
10. Wang R. et al. Shape Memory Properties and Enzymatic Degradability of Poly(ϵ -caprolactone)-Based Polyurethane Urea Containing Phenylalanine-Derived Chain Extender // *Macromol. Biosci. Wiley-VCH Verlag.* 2018. V. 18, N 6. P. 127.
11. Pretsch T. et al. Switchable information carriers based on shape memory polymer // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22, N 16. P. 7757–7766.
12. Liu W. et al. Synthesis and shape memory property of segmented poly(ester urethane) with poly(butylene 1,4-cyclohexanedicarboxylate) as the soft segment // *RSC Adv. Royal Society of Chemistry.* 2016. V. 6, N 98. P. 95527–95534.
13. Kim Y.J., Matsunaga Y.T. Thermo-responsive polymers and their application as smart biomaterials // *J. Mater. Chem. B. Royal Society of Chemistry.* 2017. V. 5, N 23. P. 4307–4321.
14. Cho J.W. et al. Improved mechanical properties of shape-memory polyurethane block copolymers through the control of the soft-segment arrangement // *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. V. 93, N 5. P. 2410–2415.
15. Erukhimovich I., de la Cruz M.O. Phase equilibria and charge fractionation in polydisperse polyelectrolyte solutions. *Madrid*, 2004. P. 344–350.
16. Ji F.L. et al. Morphology and shape memory effect of segmented polyurethanes. Part I: With crystalline reversible phase // *Polymer (Guildf).* 2007. V. 48, N 17. P. 5133–5145.
17. Zhu Y., Hu J., Yeung K. Effect of soft segment crystallization and hard segment physical crosslink on shape memory function in antibacterial segmented polyurethane ionomers // *Acta Biomater. Acta Materialia Inc.* 2009. V. 5, N 9. P. 3346–3357.
18. Biswas A. et al. Nanostructure-Controlled Shape Memory Effect in Polyurethanes // *J. Phys. Chem. C.* 2018. V. 122, N 20. P. 11167–11176.
19. Wang Y. et al. Polyurethane as smart biocoatings: Effects of hard segments on phase structures and properties // *Prog. Org. Coatings. Elsevier B.V.* 2021. V. 150, N 11. P. 106000.
20. Tarasov A.E. et al. New IR-Spectroscopic Methods for Determining the Hydroxyl Content in Oligomers // *J. Appl. Spectrosc.* 2017. V. 84, N 2. P. 211–216.
21. Ghosh T., Karak N. Cashew nut shell liquid terminated self-healable polyurethane as an effective anticorrosive coating with biodegradable attribute // *Prog. Org. Coatings. Elsevier.* 2020. Vol. 139, N 7. P. 105472.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА И ЕГО СОПОЛИМЕРА В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР

¹Ржевская Е.В.*, ¹Тлупов А.Ф., ¹Слонов А.Л., ¹Жанситов А.А., ²Давыдова В.В., ¹Хаширова С.Ю.

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

²Российский государственный университет туризма и сервиса

*elena.r-1382@mail.ru

В работе впервые проведены сравнительные исследования механических свойств полиэфирэфиркетона и его сополимера на основе гидрохинона и 4,4'-дигидроксидифенила в широком диапазоне температур испытания. Выявлены основные закономерности поведения данных материалов в интервале температур от –65 до 250 °С. Показано, что гомополимер обладает более высокими механическими свойствами во всем диапазоне температур испытания; оба материала сохраняют пластичность при низких температурах. Обнаружено, что при температуре выше 150 °С происходит резкое снижение механических свойств, что связано с переходом исследуемых материалов в высокоэластическое состояние вследствие достижения температуры стеклования.

Ключевые слова: полиэфирэфиркетон, сополимер полиэфирэфиркетона, физико-механические свойства, термические свойства.

STUDY OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF POLYETHERETHERKETONE AND POLYETHERETHERKETONE COPOLYMER IN A WIDE TEMPERATURE RANGE

¹Rzhevskaya E.V., ¹Tlupov A.F., ¹Slonov A.L., ¹Zhansitov A.A., ²Davydova V.V., ¹Khashirova S.Yu.

¹Kabardino-Balkarian State University

²Russian State University of Tourism and Service

In this work, for the first time, comparative studies of the mechanical properties of polyetheretherketone and its copolymer based on hydroquinone and 4,4'-dihydroxybiphenyl were carried out in a wide range of test temperatures. The main regularities of the behavior of these materials in the temperature range from –65 °C to +250 °C are revealed; that the homopolymer has higher mechanical properties throughout the whole range of test temperatures. It is shown that both materials retain plasticity at low temperatures. It was found that at temperatures above 150 °C, a sharp decrease in mechanical properties occurs, which is associated with the transition of the studied materials into a highly elastic state due to the glass transition temperature.

Keywords: polyetheretherketone, polyetheretherketone copolymer, physical and mechanical properties, thermal properties.

Введение

Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) и его сополимеры относятся к высокотемпературным суперконструкционным полимерам и широко востребованы в стратегически важных отраслях промышленности [1]. Большое количество работ посвящены исследованиям свойств ПЭЭК [2–4] и композиционных материалов на его основе [5]. Несмотря на их высокие физико-механические характеристики, существенную роль играют температурные условия их эксплуатации. В связи с этим исследование механических свойств ПЭЭК и его сополимера (сПЭЭК) с 4,4'-дигидроксидифенилом (50 %) при высоких и низких

температурах представляют несомненный интерес как с научной, так и с практической точек зрения, так как расширяют и уточняют, с одной стороны, наши представления о механизме процессов, лежащих в основе изменения макросвойств при воздействии высоких и низких температур, а с другой стороны, позволяют более обоснованно подходить к вопросу условий эксплуатации материалов.

Целью данной работы было исследование влияния высоких и низких температур на механические свойства ПЭЭК и его сополимера с 4,4'-дигидроксифенилом (50 %).

Материалы и методы исследования

Для исследований были взяты ПЭЭК с показателем текучести расплава (ПТР) 17 г/10 мин и сПЭЭК, с ПТР 27 г/10 мин, синтезированные в Центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий КБГУ. ПЭЭК синтезировался с использованием 4,4'-дифторбензофенона и гидрохинона по методике, представленной в работе [4]. В случае сПЭЭК в качестве сомономера использовался 4,4'-дигидроксифенил, которым замещалось 50 % гидрохинона [2] (схема 1).

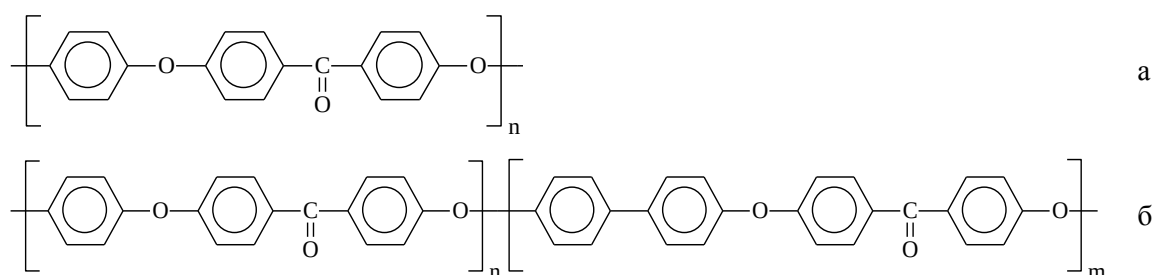


Схема 1. Структурные формулы ПЭЭК (а) и сПЭЭК (б)

Образцы для испытаний отливались на литейной машине «SZS-20» Haitai Machinery (Китай) в виде лопаток по типу 5, при температуре расплава 390–400 °С и температуре формы 180 °С. После литья образцы кондиционировались не менее 16 ч по ГОСТ 12423-66 при температуре 23 ± 2 °С. Испытания механических свойств проводили на компьютерной универсальной машине с термокамерой с бивинтовым подъемом траверсы (фирма GOTECH, модель AL-7000-LU), усилием 50 кН по ГОСТ 11262-2017. Определения температур стеклования, плавления и кристаллизации осуществляли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 4000 фирмы PerkinElmer (США).

Результаты и обсуждение

В табл. 1 и 2 приведены физико-механические данные ПЭЭК и сПЭЭК.

Таблица 1

Физико-механические свойства ПЭЭК от температуры

Т, °С	Е _{упр} , МПа		σ _{тек} , МПа	σ _р , МПа	ε, %
	1 мм/мин	10 мм/мин			
–65	2537	2913	126	105	51
–50	2648	2866	118,1	105	36
–20	2550	2678	104,1	94	78,3
0	2383	2608	96,5	92	102
+20	2426	2604	89,5	80	96,5
+50	2482	2546	76	78	119,5
+100	2464	2524	57	65	192,3
+150	1751	2024	30	59,7	298,5
+200	179	219	15	53	286
+250	142	176	10	51,7	407

Таблица 2

Физико-механические свойства сополимера ПЭЭК от температуры

Т, °С	Е _{упр} , МПа		$\sigma_{тек}$, МПа	σ_p , МПа	ε , %
	1 мм/мин	10 мм/мин			
-65	2162	2297	102,7	95	50,3
-50	2129	2261	96	95	56
-20	2063	2198	82,5	76	54
0	1929	2106	73	76	68,8
+20	2004	2045	72	70	100,3
+50	2067	2153	60	55	78,3
+100	1992	2074	45,5	48,5	142,3
+150	1673	1812	26	50,1	539,5
+200	—	—	7	46,7	599
+250	—	—	6	29,2	>625

На *рис. 1* представлены зависимости модуля упругости при растяжении ПЭЭК и сПЭЭК от температуры, при скоростях испытания 1 и 10 мм/мин. Видно, что независимо от скорости испытания, кривые изменения модуля упругости обоих полимеров имеют одинаковый характер. При более высокой скорости испытания (10 мм/мин) значения модуля упругости незначительно выше, что связано с релаксационными процессами в полимерах при механическом напряжении.

Также можно заметить, что модуль упругости ПЭЭК превосходит сПЭЭК во всем диапазоне температур испытания, при этом вплоть до температуры 100 °С исходные значения для обоих полимеров практически сохраняются. При температуре испытания 150 °С наблюдается заметное снижение исследуемого свойства, а при достижении 200 °С – критическое падение до очень низких значений в случае ПЭЭК. В случае же сПЭЭК модуль упругости вообще не удается зафиксировать из-за сильной деформации образцов.

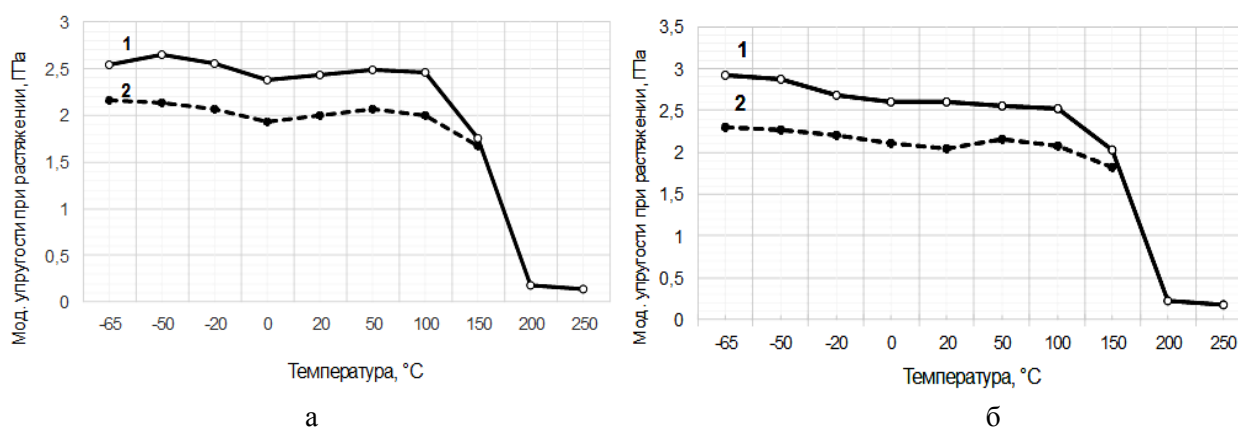
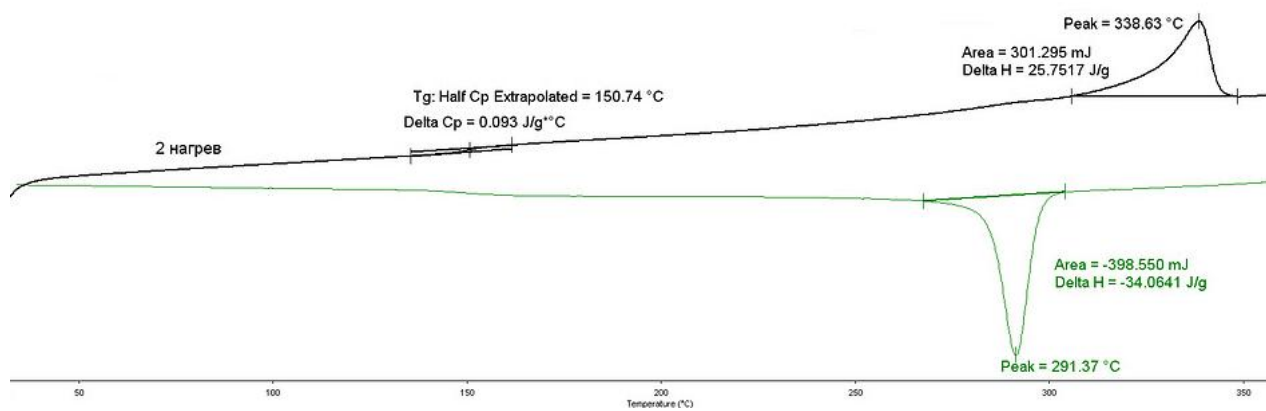


Рис. 1. Зависимость модуля упругости при скорости растяжения 1 (а) и 10 (б) мм/мин от температуры испытания: 1 – ПЭЭК; 2 – сПЭЭК

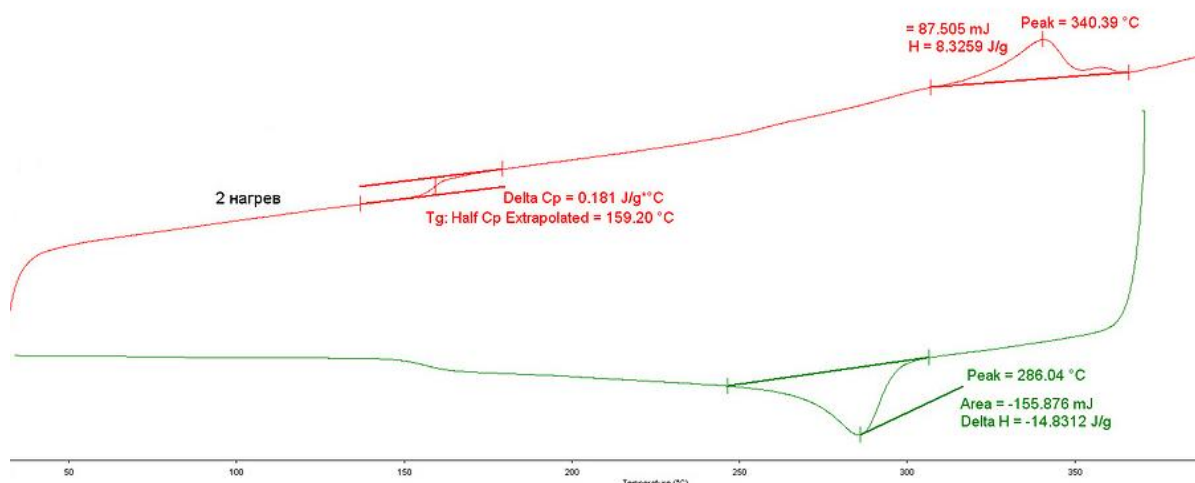
Наблюдаемые изменения свойств, по-видимому, обусловлены размягчением материала вследствие достижения температуры стеклования (T_g). Как видно на кривых ДСК (*рис. 2*) диапазон T_g обоих материалов лежит в интервале от 150 до 160 °С, что соответствует температуре, при которой происходит начало снижения модуля упругости. При этом, кристалличность ПЭЭК значительно выше, о чем свидетельствует значение энтальпии плавления, в 4 раза превосходящее сПЭЭК (*табл. 3*). Это позволяет сохранить форму при температурах выше T_g (*рис. 3а*), в отличие от сПЭЭК, где сильная деформация образца в зажимах (*рис. 3б*) не позволила измерить значение модуля упругости.

Термические свойства ПЭЭК и его сополимера

Материал	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}, \text{Дж/г}$	$\Delta H_{кр}, \text{Дж/г}$
ПЭЭК	150,7	338,6	291,4	25,7	34,1
сПЭЭК	159,0	340,4	286,0	8,3	14,8



а



б

Рис. 2. Кривые ДСК ПЭЭК (а) и сПЭЭК (б)



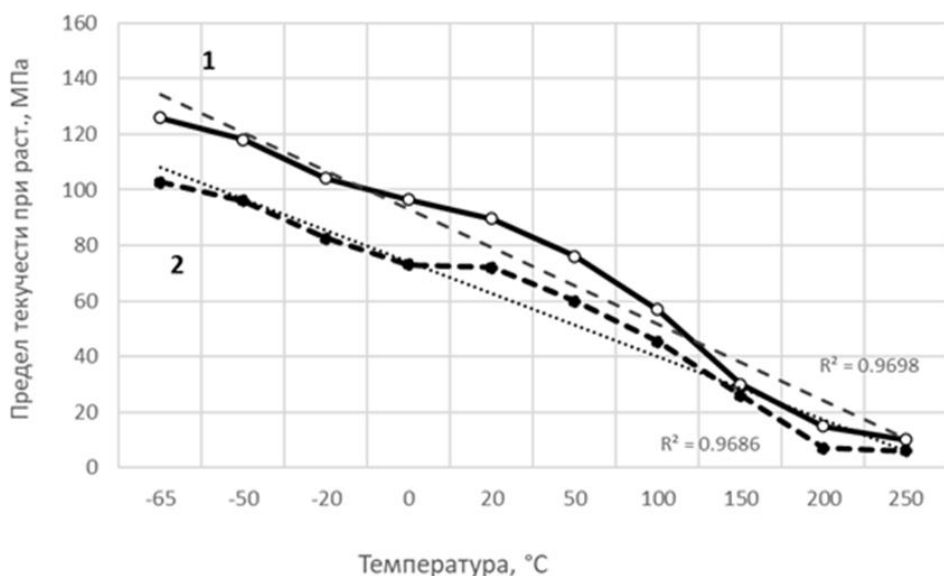
а



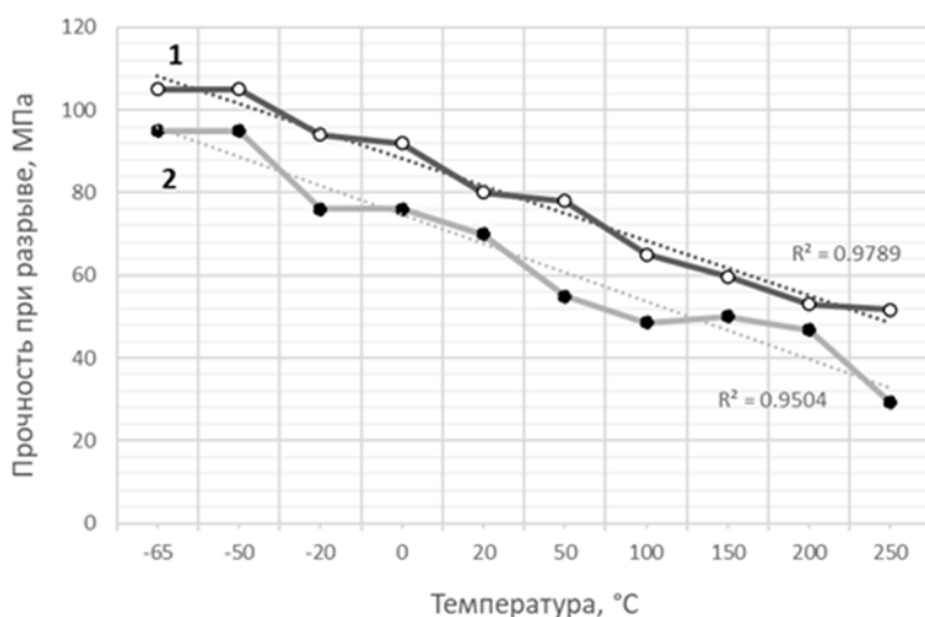
б

Рис. 3. Образец ПЭЭК (а) и сПЭЭК (б) до испытания (верхний) и после испытания при 200 °C (нижний)

На рис. 4 представлены кривые зависимости предела текучести (а) и предела прочности (б) при растяжении ПЭЭК и сПЭЭК от температуры испытания. Видно, что значения предела текучести и предела прочности ПЭЭК превосходят соответствующие значения сПЭЭК во всем диапазоне температур. Также можно наблюдать равномерное снижение исследуемых свойств с увеличением температуры испытания.



а



б

Рис. 4. Зависимость прочности при разрыве от температуры испытания: 1 – ПЭЭК; 2 – сПЭЭК

Примечательно, что оба исследуемых материала проявляют пластическую деформацию даже при температуре испытания $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 5). Сохранение пластичности при данной температуре свидетельствует об их высокой морозостойкости. Также следует отметить, что при температурах испытания выше $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, в виду перехода материала в высокоэластическое состояние, наблюдается изменение характера кривых напряжение-деформация, где после предела пропорциональности наблюдается значительная деформация и ориентационное упрочнение образцов. Примечательно, что для сПЭЭК наблюдается более выраженное изменение деформационных свойств при повышении температуры, что, по-видимому, связано с меньшей кристалличностью.

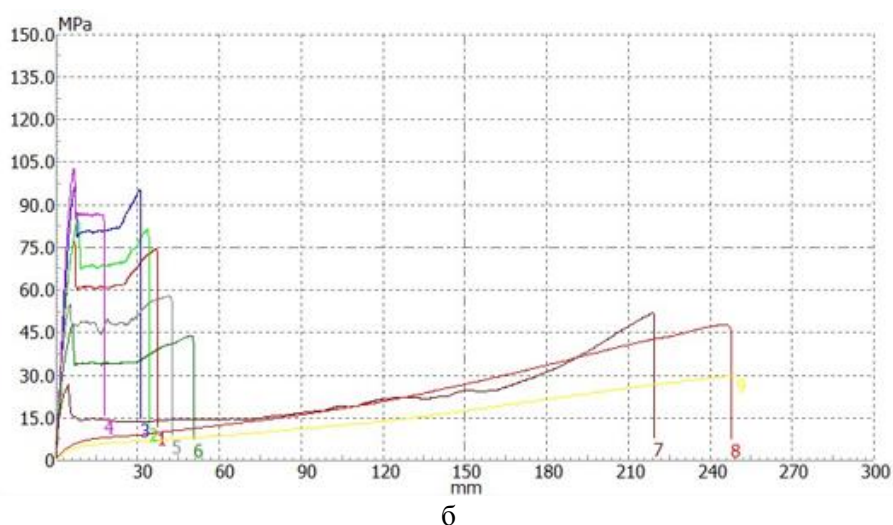
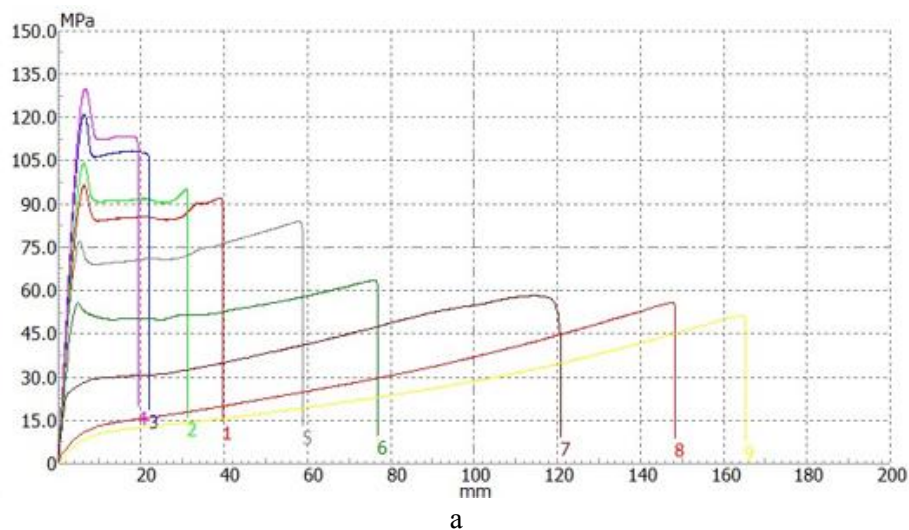


Рис. 5. Кривые напряжение-деформация ПЭЭК (а) и СПЭЭК (б) при различных температурах испытания

На рис. 6 видно, что относительное удлинение ПЭЭК и СПЭЭК до температуры испытания 100 °С повышается незначительно. Резкий рост деформативности происходит при 150 °С, причем СПЭЭК значительно превосходит ПЭЭК по данному показателю.

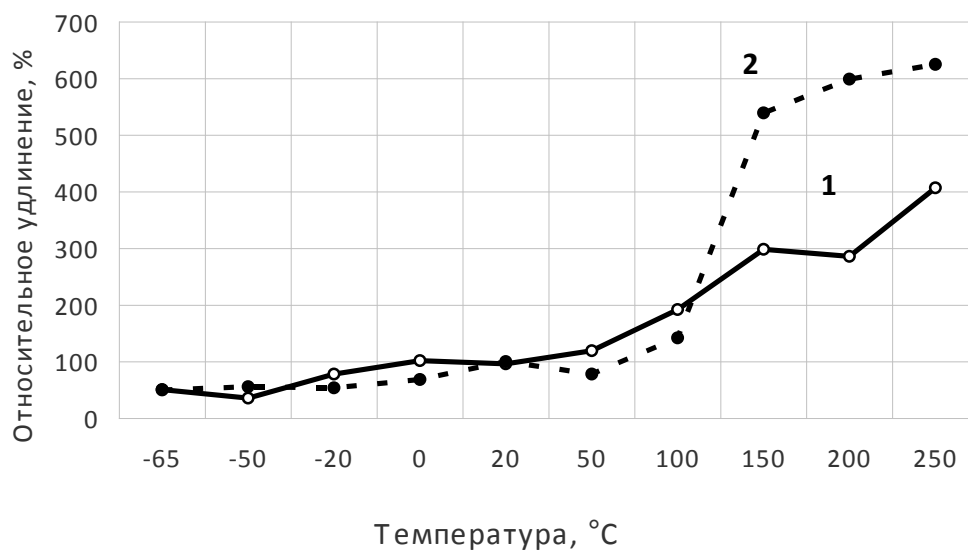


Рис. 6. Зависимость относительного удлинения от температуры испытания: 1 – ПЭЭК; 2 – СПЭЭК

Выводы

Оба материала имеют достаточно высокие механические свойства в широком интервале температур. ПЭЭК проявляет большую формоустойчивость в виду более высокой кристалличности. Примечательно, что и ПЭЭК и сПЭЭК имеют хорошую морозостойкость и остаются пластичными при низких температурах. Значительные изменения свойств наблюдаются при достижении T_c : из-за перехода в высокоэластическое состояние и приобретения высокой сегментальной подвижности происходит резкое падение модуля упругости и увеличение относительного удлинения. При этом прочность с повышением температуры снижается равномерно.

Библиография

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.
2. Шахмурзова К.Т., Жанситов А.А., Курданова Ж.И., Байказиев А.Э., Саламов А.Х., Хаширова С.Ю. Синтез и свойства полиэфиркетонов на основе 1,4-дигидроксibenзола и 4,4-дигидроксидифенила // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2016. Т. 6, № 3. С. 67–69.
3. Zhansitov A.A., Slonov A.L., Shetov R.A., Baikaziev A.E., Shakhmurzova K.T., Kurdanova Zh.I., Khashirova S.Yu. Synthesis and properties of polyetheretherketones for 3D printing // Fiber chemistry. 2018. V. 49, N 6. P. 414–419.
4. Khashirova S.Yu., Zhansitov A.A., Shakhmurzova K.T., Kurdanova Zh.I., Slonov A.L., Baikaziev A.E., Musov I.V. Synthesis and properties of polyetheretherketone for applications in additive technologies // Russian Chemical Bulletin. 2023. V. 72. P. 546–552.
5. Slonov A.L., Musov I.V., Rzhetskaya E.V., Musov Kh.V., Tlupov A.F., Zhansitov A.A. Investigation of the properties of polyetheretherketone blends and carbon-filled composites based on them // Key Engineering. 2021. V. 899. P. 426–433.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДОКИНГ КОРОТКИХ ПЕПТИДОВ В БЕЛКИ-МИШЕНИ АМИЛОИДОЗА СЕРДЦА

¹Снетков П.П.*, ²Петухов М.Г., ¹Морозкина С.Н., ¹Успенская М.В.

¹Национальный исследовательский университет ИТМО

²Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова

*ppsnetkov@itmo.ru

Показано, что амилоидоз сердца представляет собой заболевание, вызванное отложением нерастворимых фибрилл амилоида. Лекарственные препараты, направленные на лечение амилоидоза, имеют ряд недостатков, поэтому остро стоит проблема создания новых высокоэффективных лекарств. В работе проведено молекулярное моделирование и докинг ультракоротких пептидов в белки-мишени амилоидоза сердца для последующего пептидного синтеза и анализа на животных моделях амилоидоза.

Ключевые слова: амилоидоз сердца, амилоидные фибриллы, дифлунизал, докинг лигандов, пространственная структура, тафамидис, ультракороткие пептиды.

MOLECULAR DOCKING OF SHORT PEPTIDES IN TARGET PROTEINS OF CARDIAC AMYLOIDOSIS

¹Snetkov P.P., ²Petukhov M.G., ¹Morozkina S.N., ¹Uspenskaya M.V.

¹National Research University ITMO

²B.P. Konstantinov Petersburg Nuclear Physics Institute

Cardiac amyloidosis has been shown to be a disease caused by the deposition of insoluble amyloid fibrils. Drugs aimed at treating amyloidosis have a number of disadvantages, so the problem of creating new highly effective drugs is acute. The work carried out molecular modeling and docking of ultrashort peptides into target proteins of cardiac amyloidosis for subsequent peptide synthesis and analysis in animal models of amyloidosis.

Keywords: cardiac amyloidosis, amyloid fibrils, diflunisal, ligand docking, spatial structure, tafamidis, ultrashort peptides.

Актуальность исследования

Амилоидоз представляет собой группу заболеваний, вызванных формированием и отложением нерастворимых фибрилл, состоящих из белков с нарушенной пространственной укладкой [1]. Отложения амилоидных фибрилл могут поражать различные органы и системы, в частности, нервную систему, кожу, глаза, сердце, сосуды, органы дыхательной системы и т. д. Одним из наиболее опасных «целей» амилоидоза является сердце, в частности, сердечная мышца и окружающие ткани. Данная патология вызывает серьезные нарушения структурных и функциональных характеристик сердца, что в конечном итоге может привести к летальному исходу [2].

Лекарственные препараты, применяемые в клинической практике при терапии амилоидоза, имеют ряд существенных недостатков. Дифлунизал (2',4'-Дифтор-4-гидрокси[1,1'-бифенил]-3-карбоновая кислота) представляет собой анальгетик и антипиретик, обладающий выраженным обезболивающим, жаропонижающим и противовоспалительным действием [3]. Благодаря высокому уровню побочного связывания с нецелевыми мишенями вызывает серьезные системные побочные эффекты [4].

Тафамидис, является селективным стабилизатором транстиретина и замедляет амилоидогенез [5], но не тормозит развитие амилоидоза. Несмотря на доказанную высокую эффективность и низкий уровень побочного связывания, тафамидис является чрезвычайно дорогим препаратом: стоимость одной упаковки 20 мг № 30 по данным на июнь 2023 года составляет 1 190 000 руб. Стоимость препарата делает его недоступным для длительной терапии, требующей ежедневного приема.

В связи с перечисленным, поиск новых и доступных лекарственных препаратов, имеющих низкий уровень побочного связывания с нецелевыми белками, и обладающих высокой ингибирующей активностью против отложения амилоидных фибрилл, на сегодняшний день является актуальной задачей. Короткие и ультракороткие пептиды – перспективные представители лекарственных препаратов, потенциально эффективных при лечении амилоидоза сердца. Для оценки эффективности коротких пептидов на первом этапе целесообразно провести молекулярное моделирование и докинг пептидных молекул в белки-мишени амилоидоза сердца с последующим пептидным синтезом и исследованием на животных моделях амилоидоза сердца. Такой метод позволяет сократить время, необходимое на апробацию синтезированных пептидных молекул *in vivo*.

Методы исследования

Построение регуляризованных моделей пространственных структур исследуемых амилоидных фибрилл различного размера, а также пространственные структуры библиотек всех возможных дипептидов (400 молекул) и трипептидов (8000 молекул) со свободными N- и C-концами было осуществлено с помощью пакета программ ICM-Pro (Molsoft LLC, США) [6].

Докинг лигандов в центральной полости амилоидных фибрилл TTR, имеющих 3, 4 и 5 белковых цепей проводился с помощью метода ICM-Dock в силовом поле ICMFF и с использованием стандартных протоколов ICM для докинга лигандов, реализованного в утилите DockScan пакета программ ICM-Pro (Molsoft LLC) [7].

Расчеты выполнены с использованием суперкомпьютерного кластера Петербургского института ядерной физики им. Б.П. Константинова (НИЦ «Курчатовский институт»).

Результаты исследования и выводы

На основании результатов проведенного молекулярного докинга найдены наиболее перспективные структуры пептидных молекул (восемь соединений) для создания высокоэффективных блокаторов системного амилоидоза. Несмотря на то, что некоторые дипептиды показали достаточно высокие значения $\Delta\text{ICM-Score}$, благоприятствующие эффективному блокированию процесса присоединения следующей цепи белка TTR, их характеристики для первичного связывания на амилоидных фибриллах минимальной размерности, вероятно, недостаточно высокие.

В отличие от дипептидов, трипептиды (38 молекул) в среднем имеют гораздо более высокие характеристики связывания с зародышевой структурой амилоида, отличные характеристики для блокирования фазы роста амилоидов TTR и поэтому являются предпочтительными для создания лекарственных средств против системного амилоидоза ATTR с дипептидами.

Была также проанализирована взаимосвязь структура–активность блокирования амилоидных белков.

Одним из наиболее интересных объектов является трипептид WWK, занимающий 3-е место в списке наиболее перспективных ультракоротких пептидов, отвечающий параметру, ICM-Score при связывании с амилоидом минимального размера. Однако разница по сравнению с первыми двумя позициями (NWR и HRS) незначительна ($\sim 0,5$), при этом пептид WWK состоит из наиболее объемных аминокислот и имеет в полости амилоида симметричную конформацию (см. *рис. 1*), где гидрофобные боковые цепи остатков Trp направлены в противоположные стороны амилоида в области, богатые гидрофильными остатками белка TTR, что может затруднить присоединение к амилоиду новых цепей белка TTR с двух сторон амилоида.



Рис. 1. Пространственная структура трипептида WWK, связанного в центральной полости амилоидной фибриллы белка TTR

Как видно из рис. 1, даже в случае связывания наиболее крупных по размеру трипептидов, в центральной полости амилоида TTR еще остается достаточно много свободного места. Поэтому возможно некоторое увеличение размера пептида, например, за счёт «блокирующих» групп на N- и C-концах и/или содержащих необычные аминокислоты.

В результате исследования были отобраны четыре пептида, разработана методика синтеза и проведены их синтез, очистка и установление структуры на каждой стадии синтеза. Дизайн синтеза разработан с применением подходов, исключающих рацемизацию и сводящих к минимуму образование побочных продуктов реакции. Синтезированные пептиды после дополнительных исследований на животных моделях амилоидоза могут быть рекомендованы для терапии амилоидоза сердца.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, научный проект № 21-74-20093. Ссылка на информацию о проекте: <https://rscf.ru/en/project/21-74-20093/>

Библиография

1. Рамеева А.С., Рамеев В.В., Моисеев С.В., Тао П.П., Козловская Л.В. Амилоидная кардиопатия: патоморфология, методы диагностики и лечения // Consilium Medicum. 2018. Т. 20, № 12. С. 15–22.
2. Гудкова А.Я., Полякова А.А., Амелин А.В., Моисеева О.М., Крутиков А.Н., Тишкова В.М., Грозов Р.В., Рыжкова Д.В., Макурова Т.В., Костарева А.А., Семернин Е.Н., Шляхто Е.В. Не VAL30MET-транстиретиновая амилоидная кардиомиопатия. Обзор сведений литературы и клиническое наблюдение // Российский кардиологический журнал. 2018. Т. 2. С. 121–128.
3. Электронный ресурс: <https://www.rlsnet.ru/active-substance/diflunizal-548>.
4. Snetkov P., Morozkina S., Olekhovich R., Uspenskaya M. Diflunisal Targeted Delivery Systems: A Review // Materials. 2021. V. 14. P. 6687.
5. Электронный ресурс: <https://www.rlsnet.ru/active-substance/tafamidis-3679>.
6. Abagyan R., Totrov M. Biased probability Monte Carlo conformational searches and electrostatic calculations for peptides and proteins // J. Mol. Biol. 1994. V. 235. P. 983–1002.
7. Khavinson V.K., Linkova N.S., Rudskoy A.I., Petukhov M.G. Feasibility of Transport of 26 Biologically Active Ultrashort Peptides via LAT and PEPT Family Transporters // Biomolecules. 2023. V. 13. P. 552.

ВЛИЯНИЕ ТИПА 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

Выполнен количественный анализ влияния двух типов взаимодействий в полимерных композитах (наполнитель – наполнитель и наполнитель – полимерная матрица) на базовые свойства этих материалов. Показано, что усиление обоих указанных типов взаимодействий приводит к уплотнению структуры агрегатов наполнителя и повышает степень усиления (или модуль упругости) полимерных композитов. Предложено уравнение, позволяющее определение свойств композитов только по суммарной степени таких взаимодействий и расчет, согласно которому показал хорошее соответствие с экспериментальными данными.

Ключевые слова: композит, полиамид-6, взаимодействия, степень усиления, структура, фрактальная размерность.

THE INFLUENCE OF FILLER TYPE 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

The quantitative analysis of influence of two types of interactions in polymer composites (filler-filler and filler-polymer matrix) on main properties of these materials was performed. It has been shown that the intensification of both indicated interaction types leads to densification of filler aggregates structure and increases reinforcement degree (or elasticity modulus) of polymer composites. The equation, allowing determination of composite properties according to the total degree of such interactions only, was proposed and calculation according to it shows good correspondence with experiment.

Keywords: composite, polyamide-6, interactions, reinforcement degree, structure, fractal dimension.

Введение

Исследованию влияния типа наполнителя всегда уделялось большое, хотя и достаточно общее, внимание. Как правило, тип наполнителя определяется его евклидовой размерностью D в исходном состоянии [1, 2]. В этом случае деление происходит на одномерные 1D- (углеродные нанотрубки, стеклянные волокна), двумерные 2D- (графит, графен, слоистые силикаты) и трехмерные 3D- (агрегаты дисперсных частиц) наполнители. Авторы [1] предложили, что основным фактором влияния типа наполнителя на свойства полимерных композитов является отношение площадь поверхности/объем наполнителя. В работе [2] обращено особое внимание на различие диспергирования наполнителей с разной размерностью. Предполагается, что низкоразмерные (1D- и 2D-) наполнители диспергируются зна-

чительно хуже, чем трехмерные (3D-). Это различие объясняется большей площадью контакта для 1D- и 2D-наполнителей по сравнению с 3D-наполнителями. Считается, что два первых типа наполнителя имеют линейный или плоскостной контакт, тогда как третий – только точечный. Однако эти общие соображения не позволяют выполнить количественный анализ влияния типа наполнителя на свойства композитов и поэтому для описания такого влияния будет использована обобщенная количественная модель, предложенная в работе [3]. Эта модель применяется на примере двух композитов на основе полиамида-6 (наполнители – перлит и диатомид), полученных одинаковым методом, но показавших существенно различающиеся свойства.

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. 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

Авторы [3] предложили следующее обобщенное уравнение, позволяющее учесть тип наполнителя, используемого в полимерных композитах:

$$\frac{E_k}{E_m} = 1 + c_\phi D_n^m W_n^n l_{cm}, \quad (1)$$

где E_k и E_m – модули упругости композита и матричного полимера, соответственно (отношение E_k/E_m принято называть степенью усиления композита), c_ϕ – параметр, характеризующий взаимодействия между частицами (агрегатами частиц) наполнителя, D_n – размер агрегатов частиц наполнителя, W_n – массовое содержание наполнителя, l_{cm} – длина статистического сегмента для полимерной матрицы, m и n – показатели. Величина D_n дается в мкм, l_{cm} – в нм.

В уравнении (1) приняты следующие значения параметров для 1D-, 2D- и 3D-наполнителей: $c_\phi = 0,05, 0,32$ и $0,19$; $m = 1/2, 0$ и $-1/2$; $n = 1/4, 1/2$ и 1 , соответственно.

Кроме того, в уравнении (1) особое место занимает параметр c_ϕ , который характеризует уровень взаимодействий частиц наполнителя между собой [4]. На рис. 1 показаны полученные электронной микроскопией фотографии используемых в настоящей работе наполнителей (перлита и диатомида) в порошкообразном виде, которые позволяют предложить для первого из указанных наполнителей слоистую структуру, а для второго – дисперсную. Это означает, что для перлита (2D-наполнитель) $c_\phi = 0,32$, а для диатомида (3D-наполнитель) $c_\phi = 0,19$ [3]. Это различие во взаимодействиях между частицами наполнителя существенно влияет на структуру его агрегатов, характеризуемую ее фрактальной размерностью D_f , что следует из следующего уравнения [5]:

$$D_f = 0,91(c_\phi b_\alpha)^{1/2}, \quad (2)$$

где b_α – безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии между наполнителем и полимерной матрицей, т. е. уровень взаимодействий наполнитель-полимерная матрица.

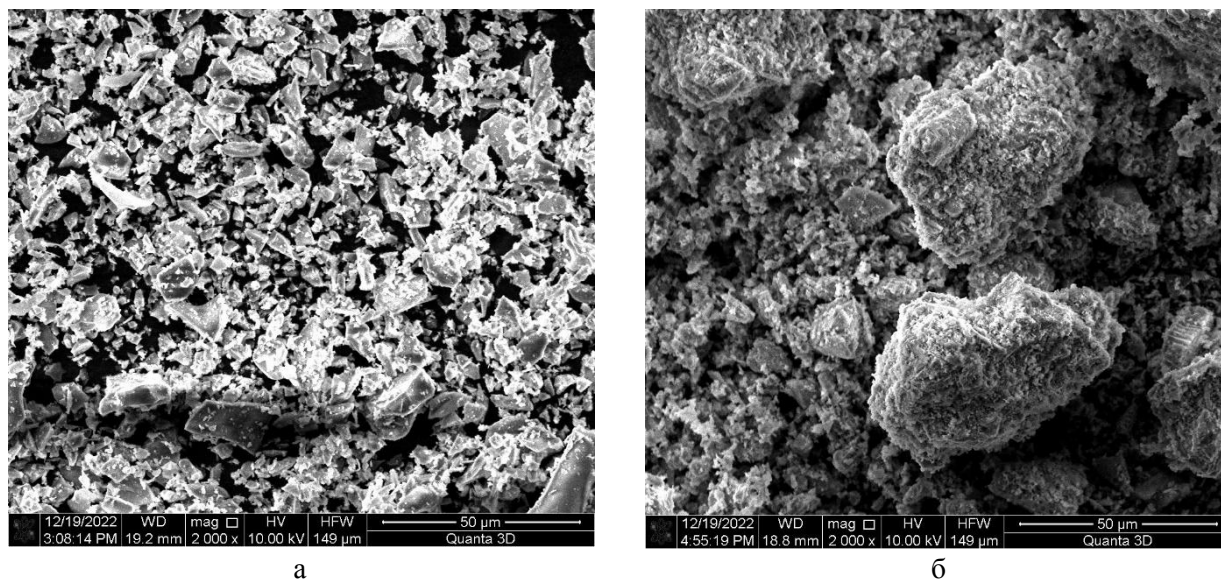


Рис. 1. Электронные микрофотографии порошкообразных перлита (а) и диатомида (б) [6]

В настоящее время хорошо известно [7], что структура агрегатов частиц наполнителя, характеризующаяся размерностью D_f , наряду с содержанием наполнителя контролирует свойства полимерных композитов. Это означает, что указанные свойства в равной степени контролируются уровнем взаимодействий между частицами (агрегатами частиц) наполнителя, характеризующимся параметром c_ϕ , и уровнем взаимодействий между наполнителем и полимерной матрицей, характеризующимся параметром b_α .

Альтернативным методом определения размерности D_f является следующее уравнение [8]:

$$\frac{E_\kappa}{E_m} = 1 + 17D_f^2\phi_n, \quad (3)$$

где ϕ_n – объемное содержание наполнителя, оцениваемое согласно следующей простой формуле [4]:

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

где ρ_n – плотность наполнителя, в настоящей работе принятая равной 2000 кг/м³ [1].

Определить величину b_α можно согласно следующему уравнению [9]:

$$b_\alpha = \frac{\phi_c}{\chi}, \quad (5)$$

где ϕ_c – порог перколяции наполнителя, принятый равным 0,34±0,02 [10], χ – степень агрегации наполнителя, оцениваемая с помощью следующего перколяционного соотношения [9]:

$$\frac{E_\kappa}{E_m} = 1 + 11\left(\frac{\phi_n}{\chi}\right)^{1,7}. \quad (6)$$

На рис. 2 показано сравнение величин D_f , рассчитанных двумя способами (согласно уравнениям (2) D_{f1} и (3) D_{f2}) для рассматриваемых композитов ПА-6/П и ПА-6/Д, которое показало хорошее соответствие результатов двух методов расчета размерности D_f . Это соответствие подтверждает сделанный выше вывод о влиянии двух видов взаимодействий в полимерном композите, характеризующихся параметрами c_ϕ и b_α , на структуру агрегатов наполнителя в его матрице.

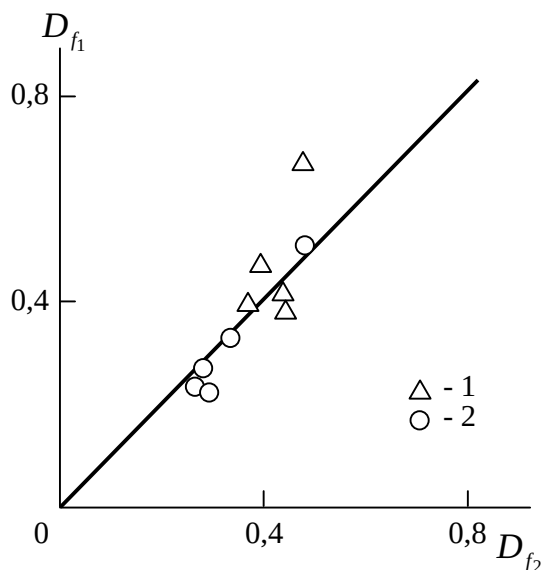


Рис. 2. Сравнение величин фрактальных размерностей структуры агрегатов наполнителя D_{f1} и D_{f2} , рассчитанных согласно уравнениям (2) и (3), соответственно, для композитов ПА-6/П (1) и ПА-6/Д (2)

Сочетание соотношений (2) и (3) позволяет получить следующее уравнение, определяющее при фиксированном значении φ_n зависимость степени усиления исследуемых композитов только от двух указанных выше видов взаимодействий:

$$\frac{E_k}{E_m} = 1 + 14,1(c_\phi b_\alpha) \varphi_n. \quad (7)$$

На рис. 3 приведено сравнение рассчитанных согласно уравнению (7) и полученных экспериментально зависимостей $E_k/E_m(\varphi_n)$ для рассматриваемых композитов ПА-6/П и ПА-6/Д. Как следует из этого сравнения, получено хорошее соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение составляет менее 1,5 %). Важно отметить, что указанное соответствие получено при условиях $c_\phi=0,19=\text{const}$ для диатомида (3D-наполнитель) и $c_\phi=0,32=\text{const}$ для перлита (2D-наполнитель). Это обстоятельство подтверждает влияние типа наполнителя на свойства полимерных композитов.

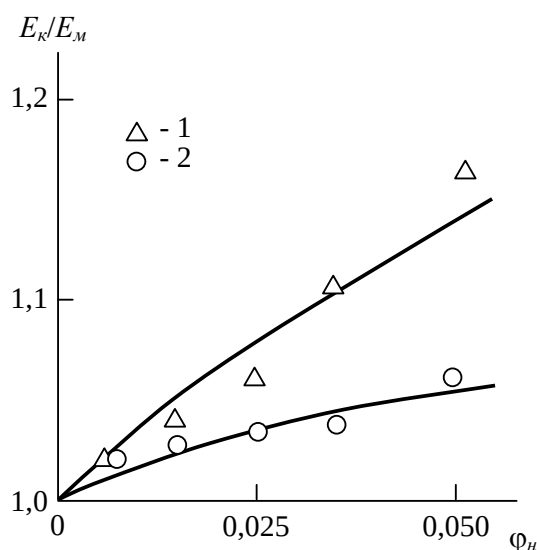


Рис. 3. Сравнение рассчитанных согласно уравнению (7) (1, 2) и полученных экспериментально (3, 4) зависимостей степени усиления E_k/E_m от объемного содержания наполнителя φ_n для композитов ПА-6/П (1, 3) и ПА-6/Д (2, 4)

Выводы

Полученные в настоящей работе результаты продемонстрировали влияние типа наполнителя или евклидовой размерности его исходных частиц на свойства полимерных композитов. Это влияние количественно выражается разными уровнями взаимодействий частиц (агрегатов частиц) наполнителя между собой и взаимодействий наполнитель-полимерная матрица для разных его видов. 2D-наполнитель в силу своей плоскостной текстуры обладает более сильными взаимодействиями первого типа, что делает его предпочтительным в качестве армирующего элемента полимерных композитов.

Библиография

1. Thostenson E.T., Li C., Chou T.-W. Nanocomposites in context // *Composites Sci. Techn.* 2005. V. 65, N 2. P. 491–516.
2. Schaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites? // *Macromolecules*. 2007. V. 40, N 24. P. 8501–8517.
3. Жирикова З.М., Козлов Г.В., Алоев В.З. Нанокompозит полимер-углеродные нанотрубки: прогнозирование степени усиления // *Наноиндустрия*. 2012. № 3. С. 38–41.
4. Козлов Г.В., Долбин И.В. Структурная модель эффективности ковалентной функционализации углеродных нанотрубок // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*. 2019. Т. 62, № 10. С. 118–123.
5. Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В. Физикохимия нанокompозитов полимер-углеродные нанотрубки. М.: Спутник +, 2020. 293 с.
6. Точиев Дж.С., Сапаев Х.Х., Долбин И.В. Влияние внутри- и межфазовых взаимодействий на прочность композиов на основе полиамида-6 // *Пластические массы*. 2023. № 9-10. С. 9–11.
7. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Описание степени усиления нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки в рамках перколяционных моделей // *Физика твердого тела*. 2015. Т. 57, № 5. С. 961–964.
8. Козлов Г.В., Ризванова П.Г., Долбин И.В., Магомедов Г.М. Определение модуля упругости нанонаполнителя в матрице полимерных нанокompозитов // *Известия ВУЗов. Физика*. 2019. Т. 62, № 1. С. 112–116.
9. Козлов Г.В., Долбин И.В. Влияние аффинности компонентов структуры нанокompозитов полимер/графен на их свойства // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2022, № 1. С. 58–62.
10. Бобрышев В.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композитных материалов. Липецк: НПО ОРИУС, 1994. 153 с.

РАЗМЕРНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ В СПРЕЕ

¹Федосеев В.Б.*, ²Федосеева Е.Н.

¹*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук*

²*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

*vbfedoseev@yandex.ru

Размерные кинетические эффекты представляют интерес для технологий, в которых химический синтез происходит непосредственно в спрее. В рамках формальной химической кинетики получены уравнения, связывающие концентрации реагентов, объём капель, состав газовой среды и скорость процессов. На их основе создана компьютерная модель и построены кинетические кривые, демонстрирующие размерные эффекты, для ряда реакций второго порядка (соединения, обмена, конденсации, полимеризации, поликонденсации).

Ключевые слова: химическая кинетика, размерный эффект, спрей, компьютерное моделирование, кинетическая кривая, полимеризация.

SIZE EFFECTS ON THE KINETICS OF CHEMICAL TRANSFORMATIONS IN A SPRAY

¹Fedoseev V.B., ²Fedoseeva E.N.

¹*G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences*

²*N.I. Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod*

Size effects in chemical kinetics are of interest for technologies in which chemical synthesis occurs directly in a spray. The equations are obtained in the framework of formal chemical kinetics that relate the concentrations of reagents, the volume of drops, the initial composition of the solution, the composition of the gaseous medium, and the rate of processes. The computer model was created on their basis. Kinetic curves are constructed for a number of second-order reactions (compounds, exchanges, condensations, polymerizations, polycondensations) that demonstrate size effects.

Keywords: chemical kinetics, size effect, spray, computer simulation, kinetic curve, polymerization.

Размерные кинетические эффекты в условиях аэрозоля актуальны для спрей-технологий, в которых химический синтез проводится непосредственно в каплях спрея. Примером является спрей пиролиз [1]. Возрастает количество приложений и для менее энергоёмких методов, таких как аэрозольный проточный реактор [2], аэрозольная фотополимеризация [3], реактивная распылительная сушка [4] и других. В условиях спрея возникают невоспроизводимые в макросистемах состояния, могут идти реакции, которые в макросистемах протекают в более жестких условиях [5, 6], формируются материалы с особой структурой [1, 7, 8], составом [3, 9] или свойствами [10].

Целью работы является интерпретация размерных кинетических эффектов в условиях аэрозоля на основе представлений формальной химической кинетики.

Важной особенностью протекающих в спрее процессов является взаимосвязь между концентрацией летучих компонентов (растворителей, реагентов и продуктов) и составом газовой фазы. Она определяется фазовым равновесием между конденсированной и газовой фазами. При равновесии концентрации для летучих компонентов определены равенством их химических потенциалов в сосуществую-

щих фазах, представленном в законах Рауля, уравнениях Кельвина (и Оствальда – Фрейндлиха [11]). Равновесная концентрация (мольная доля) летучих компонентов в капле идеального раствора определена уравнением Кельвина

$$x_k(r) = \frac{P_k}{P_{\infty,k}} \exp\left(-\frac{2\sigma V_k}{rRT}\right), \quad (1)$$

где $P_{\infty,k}$ и P_k – давление насыщенного пара над чистым компонентом и давление растворителя в газовой фазе, σ – поверхностное натяжение, V_k – мольный объём компонента k , r – радиус, R – газовая постоянная, T – температура. Для реальных растворов в знаменателе появляется коэффициент активности. Если раствор содержит нелетучие компоненты, уравнение (1) определяет размеры и распределение по размерам равновесных с газовой средой капель [12, 13].

Химические превращения могут сопровождаться испарением или конденсацией летучих компонентов, представляя собой совокупность кинетических и тепло-, массообменных процессов внутри и вне капель [14, 15]. Это становится причиной возникновения различных кинетических эффектов. Например, в атмосферных аэрозолях обнаружена нелинейная зависимость времени жизни продуктов озонлиза от концентрации воды [16]. Ускорение фотохимических реакций описано в [17]. Быстрый синтез полипептидных частиц полимеризацией в процессе распылительной сушки описан в [18]. В этой же работе обсуждается влияние на кинетику процесса выбора растворителя и отмечено снижение требований к чистоте реакционной смеси.

Очевидно, что изменение объёма капель меняет концентрацию всех реагентов, поэтому, в соответствии с формальной химической кинетикой, уменьшение размера капель должно вызвать ускорение, а увеличение – замедление химических процессов (размерный эффект). Зависимость констант химического равновесия от размера капель [6] также предполагает изменение скорости прямой и обратной химических реакций.

Рассмотрим размерный кинетический эффект на примере реакций второго порядка в капле раствора радиусом r скорость реакции v равна:

$$v = -k c_A c_B = -k \frac{n_A}{V(r)} \frac{n_B}{V(r)}, \quad (2)$$

где k – константа скорости реакции, $c_K = \frac{n_K}{V(r)}$ и n_K – концентрация (моль/литр) и число молей компонента K в капле, $V(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 = \sum n_K V_K$ – объём капли, V_K – мольные объёмы. Индексами A, B обозначены нелетучие реагенты. Далее используются индексы C, D для нелетучих продуктов реакции и S для летучего растворителя.

Количество летучего растворителя в капле, находящейся в равновесии с газовой фазой (1), равно $n_S = n_{nv} \frac{x_S(r)}{1 - x_S(r)}$. Объём капли при этом равен

$$V(r) = V_{nv} + n_{nv} \frac{x_S(r)}{1 - x_S(r)} V_S, \quad (3)$$

где n_{nv} и V_{nv} – суммарные числа молей и объём нелетучих компонентов.

Равновесный радиус капли раствора определяется составом нелетучих компонентов (n_{nv}) и составом газовой среды (P_g). Выражения (1)–(3) позволяют утверждать, что в общем случае при равном P_g скорость реакций в каплях выше, чем в макросистеме. Это следует из отношения скоростей в макросистеме и капле

$$\frac{v(r)}{v(\infty)} = \left(\frac{C + \frac{x_s(\infty)}{1-x_s(\infty)}}{C + \frac{x_s(r)}{1-x_s(r)}} \right)^p > 1, \quad x_s(\infty) = \frac{P_s}{P_{\infty,S}} > x_s(r) = \frac{P_s}{P_{\infty,S}} \exp\left(-\frac{2\sigma V_s}{rRT}\right),$$

где $P_{\infty,S}$ – давление насыщенного пара над чистым растворителем, $x_s(\infty)$ – мольная доля растворителя в макросистеме, в слагаемом C собраны величины, независимые от x_s , а величина n_{nv} сокращается при подстановке $V(r)$ в $v(r)$.

Продemonстрируем основные кинетические закономерности, обусловленные размерными кинетическими эффектами, на типичных реакциях второго порядка.

Реакция соединения $A+B \rightleftharpoons C$. Количества реагентов связаны условием сохранения $n_{ini} = n_A + n_B + 2n_C = const$, где n_{ini} – исходное количество молей реагентов. Для стехиометрической смеси ($n_A = n_B$) степень превращения и количества компонентов смеси равны $\alpha = 2n_C / n_{ini}$, $n_A = n_B = 0,5(1-\alpha)n_{ini}$, $n_C = 0,5\alpha n_{ini}$, $n_s = (1-0,5\alpha) \frac{x_s}{1-x_s} n_{ini}$. Они определяют равновесный объём капли:

$$V(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 = n_{ini} \left(\frac{V_A + V_B + \alpha \Delta_r V}{2} + \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) \frac{x_s(r)}{1-x_s(r)} V_s \right), \quad (4)$$

где $\Delta_r V = V_C - V_A - V_B$ – изменение объёма при реакции. Для идеальных растворов трансцендентное уравнение (4) имеет одно решение, определяющее радиус.

Объём (радиус) каплей является функцией степени превращения, количества реагентов и состава газовой среды $r = r(n_{ini}, \alpha, P_s)$. Величину размерного эффекта определяет вклад летучего компонента $x_s(r)$.

Реакции обмена $A+B \rightleftharpoons C+D$. В стехиометрической смеси $\alpha = 2n_C / n_{ini}$ количество продуктов реакции и растворителя равно $n_A = n_B = 0,5(1-\alpha)n_{ini}$, $n_C = n_D = 0,5\alpha n_{ini}$, $n_s = \frac{x_s(r)}{1-x_s(r)} n_{ini}$. В этом случае

$$\frac{4}{3}\pi r^3 = n_{ini} \left(\frac{V_A + V_B + \alpha \Delta_r V}{2} + \frac{x_s(r)}{1-x_s(r)} V_s \right),$$

здесь $\Delta_r V = V_C + V_D - V_A - V_B$. При $\Delta_r V = 0$ скорость реакции не зависит от степени превращения. Но размерный эффект проявляется на стадии формирования спрея при испарении или конденсации растворителя, когда устанавливается равновесие между раствором и газовой средой [12, 19], либо если со степенью превращения меняется поверхностное натяжение.

Реакция обмена $A+B \rightleftharpoons C+S$ с участием растворителя (нейтрализация, конденсация, этерификация). При $n_A = n_B$ состав реакционной смеси такой же, как при реакции соединения, но равновесный объём капли

$$V(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 = n_{ini} \left(\frac{V_A + V_B + \alpha(\Delta_r V)}{2} + (1-\alpha) \frac{x_s(r)}{1-x_s(r)} V_s \right)$$

сильнее зависит от степени превращения.

Смоделировать зависимость скорости реакций от степени превращения можно подстановкой состава реагентов $n_K(\alpha)$ ($K = A, B, C, D, S$) и $V(r)$ в уравнение скорости реакции (2). При этом размерные кинетические эффекты следует ожидать для реакций, идущих с уменьшением объёма, уменьшением суммарного числа молей и выделением летучих продуктов. Как и образование летучих продуктов, появление новых фаз в капле повлияет на концентрацию растворителя $x_s(r)$. Тогда очевидно, что размерные эффекты возникнут и при образовании малорастворимых компонентов. Следовательно, процессы полимеризации и поликонденсации, которые идут с заметным уменьшением числа молей и объёма нелетучих компонентов, будут наиболее чувствительны к размерным кинетическим эффектам. Рассмотрим эти реакции.

Полимеризация $M + P_n \rightarrow P_{n+1}$. Степень превращения мономера (конверсия) и состав реакционной смеси равны $\alpha = (n_{ini} - n_M) n_{ini}^{-1}$, $n_M = (1 - \alpha) n_{ini}$, $n_P = \alpha \beta^{-1} n_{ini}$ и $n_S = n_{ini} (1 - \alpha + \alpha \beta^{-1}) \frac{x_S(r)}{1 - x_S(r)}$, здесь n_{ini} – исходное число молей мономера, β – средняя степень полимеризации, символами M и P обозначены мономер и полимер. Равновесный с газовой фазой объём капли равен

$$V(r) = \frac{4}{3} \pi r^3 = n_{ini} \left(V_M + \alpha \Delta_r V + \left(1 - \alpha + \frac{\alpha}{\beta} \right) \frac{x_S(r)}{1 - x_S(r)} V_S \right). \quad (5)$$

Конверсия влияет на радиус капель сильнее, чем в реакциях обмена или соединения, соответственно растёт роль размерных эффектов.

Поликонденсация $M + P_n \rightleftharpoons P_{n+1} + S$ с образованием летучего низкомолекулярного продукта, являющегося растворителем. При тех же α , n_M , n_P и n_S объём капли равен

$$V(r) = \frac{4}{3} \pi r^3 = n_{ini} \left(V_M + \alpha (\Delta_r V - V_S) + \left(1 - \alpha + \frac{\alpha}{\beta} \right) \frac{x_S(r)}{1 - x_S(r)} V_S \right) \quad (6)$$

и влияние конверсии на скорость реакции дополнительно возрастает.

Таким образом, характер размерных кинетических эффектов определяется влиянием степени превращения на объём капли. Эта зависимость показана на *рис. 1* для рассмотренных выше химических реакций, протекающих в каплях водного раствора.

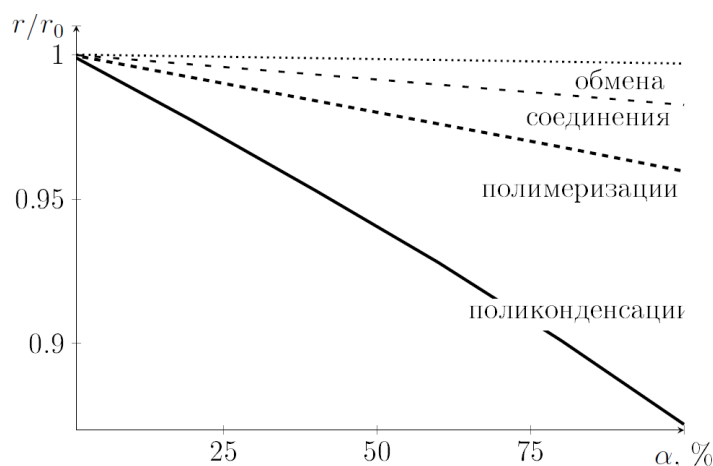


Рис. 1. Изменение объёма капли водного раствора с ростом степени превращения для химических реакций второго порядка (при $\Delta_r V = -0,03\%$)

Если изменение объёма в процессе велико, химические превращения могут идти с ускорением. Подобный эффект был зафиксирован нами для реакции поликонденсации водно-спиртовых растворов молочной кислоты [20].

Скорость полимеризации и поликонденсации $v_1(\alpha) = -k_1 (1 - \alpha) \alpha \beta^{-1} V(r)^{-2}$, где v_1 – скорость реакции, k_1 – константа скорости реакции, при любой степени полимеризации и конверсии имеет экстремальный характер. При малой конверсии мономера скорость полимеризации возрастает, с увеличением конверсии концентрация мономера и скорость процесса понижаются. Распределение молекул полимера по размерам, полученное на основе теории разбиений [21, 22], связывает среднюю степень полимеризации с конверсией мономера соотношением $\beta \approx \sqrt{\alpha n_{ini} N_{Av}}$, где N_{Av} – число Авогадро. Из зависимости $\beta \sim n_{ini}^{1/2} \sim r^{3/2}$ следует, что при равной конверсии скорость должна быть выше в мелких каплях. Размерные кинетические эффекты придают процессам полимеризации дополнительное ускорение. Из уравнений (5) и (6) следует, что в сопоставимых условиях при поликонденсации достигаются более высокие скорости процесса.

В качестве примера на *рис. 2* сопоставлены экспериментальные результаты, полученные для поликонденсации молочной кислоты в каплях разного размера [20] (*рис. 2а*), и оценка скорости поликонденсации с использованием кинетической модели, использующей уравнение (6) (*рис. 2б*).

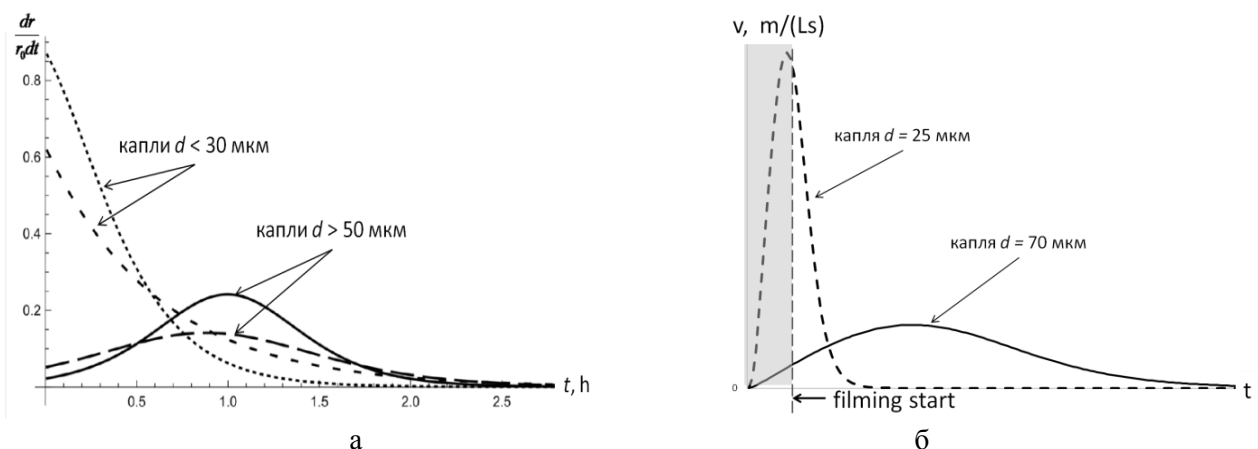


Рис. 2. Скорость поликонденсации молочной кислоты в каплях разного размера а) расчёт по контракции капель водного и водно-спиртового раствора [20], б) согласно кинетической модели. Закрашенная область «скрывает» время от создания спрея до начала фотофиксации состояния капель

В эксперименте и в расчёте положение экстремума и максимальное значение скорости процесса зависят от размера капель. С уменьшением диаметра капель максимальная скорость растёт, максимум скорости обостряется, смещаясь к моменту образования спрея, а время процесса сокращается. В макросистеме при тех же условиях поликонденсация не происходит.

В общем случае формальная химическая кинетика позволяет утверждать, что размерные кинетические эффекты могут играть фундаментальную роль при химических и фазовых превращениях в аэрозолях и, в частности, для спрей-технологий, в которых химический синтез проводится непосредственно в каплях.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИМХ РАН с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» при поддержке гранта «Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием» (Уникальный идентификатор RF-2296.61321X0017, Номер Соглашения 075-15-2021-670).

Библиография

1. Leng J. et al. Advances in nanostructures fabricated: Via spray pyrolysis and their applications in energy storage and conversion // Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry. 2019. V. 48, N 11. P. 3015–3072.
2. Bernard F. et al. Thresholds of secondary organic aerosol formation by ozonolysis of monoterpenes measured in a laminar flow aerosol reactor // J. Aerosol Sci. 2012. V. 43, N 1. P. 14–30.
3. Suvarli N. et al. Thiol-Functional Polymer Nanoparticles via Aerosol Photopolymerization // Polymers (Basel). 2021. V. 13, N 24. P. 4363.
4. Reinhold M., Horst C., Hoffmann U. Experimental and theoretical investigations of a spray dryer with simultaneous chemical reaction // Chem. Eng. Sci. 2001. V. 56, N 4. P. 1657–1665.
5. Lee J.K. et al. Spontaneous generation of hydrogen peroxide from aqueous microdroplets // Proc. Natl. Acad. Sci. 2019. V. 116, N 39. P. 19294–19298.
6. Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н. Поликонденсация в условиях спрея водно-спиртового раствора молочной кислоты // Конденсированные среды и межфазные границы. 2022. № 24 (1). С. 101–108.
7. Chen P. et al. Preparation of Polyacrylate Hollow Microspheres via Facile Spray Drying // Appl. Sci. 2019. V. 9, N 2. P. 228.

8. Łatka L. et al. Review of functionally graded thermal sprayed coatings // *Appl. Sci.* 2020. V. 10, N 15. P. 358.
9. Partch R.E. et al. Preparation of polymer colloids by chemical reactions in aerosols. III. Polyurea and mixed polyurea-metal oxide particles // *J. Colloid Interface Sci.* 1985. V. 105, N 2. P. 560–569.
10. Arias V., Odelius K., Albertsson A.C. Nano-stereocomplexation of polylactide (PLA) spheres by spray droplet atomization // *Macromol. Rapid Commun.* 2014. V. 35, N 22. P. 1949–1953.
11. Русанов А.И. Развитие фундаментальных положений термодинамики поверхностей // *Коллоидный журнал.* 2012. Т. 74, № 2. С. 148–166.
12. Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н. Формирование моно- и узкодисперсных ансамблей капель водно-органических растворов в парах летучих компонентов // *Инженерно-физический журнал.* 2020. Т. 93, № 5. С. 1154–1161.
13. Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н. Формирование би- и полимодальных распределений и неоствальдовское поведение дисперсных систем // *Инженерно-физический журнал.* 2019. Т. 92, № 5. С. 2229–2238.
14. Fisenko S.P. et al. Evaporative cooling of micron-sized droplets in a low-pressure aerosol reactor // *Chem. Eng. Sci.* 2006. V. 61, N 18. P. 6029–6034.
15. Zaveri R.A. et al. Modeling kinetic partitioning of secondary organic aerosol and size distribution dynamics: Representing effects of volatility, phase state, and particle-phase reaction // *Atmos. Chem. Phys.* 2014. V. 14, N 10. P. 5153–5181.
16. Qiu J. et al. Water Dramatically Accelerates the Decomposition of α -Hydroxyalkyl-Hydroperoxides in Aerosol Particles // *J. Phys. Chem. Lett.* 2019. V. 10, N 19. P. 5748–5755.
17. Corral Arroyo P. et al. Amplification of light within aerosol particles accelerates in-particle photochemistry // *Science.* 2022. V. 376, N 6590. P. 293–296.
18. Glavas L., Odelius K., Albertsson A.C. Simultaneous Polymerization and Polypeptide Particle Production via Reactive Spray-Drying // *Biomacromolecules.* American Chemical Society. 2016. V. 17, N 9. P. 2930–2936.
19. Федосеев В.Б. Ускорение химических процессов в аэрозоле // *Письма в журнал технической физики.* 2023. Т. 49, № 8. С. 32.
20. Федосеева Е.Н., Федосеев В.Б. Динамика контракции микронных капель растворов молочной кислоты при поликонденсации // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета.* 2022. Т. 12, № 3. С. 99–104.
21. Федосеев В.Б. Теория разбиений и распределение по размерам дисперсных частиц // *Вестник ННГУ.* 2000. № 1. С. 146–150.
22. Эндрюс Г. Теория разбиений. М.: Наука, 1982. 256 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТОПЛИВНЫХ ОТХОДОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВИДА ПОРООБРАЗУЮЩЕЙ ДОБАВКИ

Чаудхари С., Яценко Е.А., Гольцман Б.М., Ткаченко В.Д.*

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова

*tkachenko.vadik2014@yandex.ru

Исследовано влияние порообразующих добавок на технологические свойства функциональных геополимерных материалов строительного назначения.

Ключевые слова: геополимерные материалы, золошлаковые отходы, порообразующая добавка, щелочная активация, теплопроводность, плотность, прочность.

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF POLYMER MATERIALS BASED ON FUEL WASTE, DEPENDING ON THE TYPE OF PORE-FORMING ADDITIVE

Chaudhary S., Yatsenko E.A., Goltzman B.M., Tkachenko V.D.

M.I. Platov South Russian State Polytechnic University (NPI)

The purpose of this work is to study the effect of pore-forming additives on the technological properties of functional geopolymer materials for construction purposes.

Keywords: polymer materials, ash and slag waste, pore-forming additive, alkaline activation, thermal conductivity, density, strength.

Введение

При сжигании угля в топках теплоэлектростанций образуется большое количество золошлаковых отходов (ЗШО) [1]. Ежегодно до 750 млн т золошлаковых отходов твердотопливной энергетики складывается на специальных полигонах и требует больших земельных участков. Эти отходы загрязняют атмосферу, водную среду и почву. Золошлаковые отходы, содержащие алюмосиликатные компоненты, являются перспективным сырьем для производства строительных материалов [2]. Когда на алюмосиликатные компоненты воздействует щелочная среда образуется новый класс материалов – геополимерные материалы. Их основу составляет двух- или трехмерная структура Si–O–Al [3].

Материалы и методы

Для получения геополимерных материалов были выбраны следующие материалы: золошлаковые отходы Новочеркасской ГРЭС размером частиц 250 мкм и менее, жидкое стекло, гидроксид натрия, порошок алюминия, 30 %-ный раствор пероксида водорода и дистиллированная вода.

Геополимерные материалы были получены по следующей технологии: 12М раствора гидроксида натрия готовят путем смешивания порошка NaOH и дистиллированной воды. Затем смешивают полученный раствор с жидким стеклом и добавляют в него золошлаковые отходы. Далее в полученную смесь добавляют порообразователь – порошок алюминия или 30 %-ный раствор пероксида водорода, после чего смесь перемешивают, заливают в формы и отправляют на отверждение при температуре 80 °С в течение 12 часов.

Плотность образцов (ρ , кг/м³), определялась по уравнению 1:

$$\rho = \frac{m}{V} \cdot 1000, \text{ кг/м}^3, \quad (1)$$

где m – масса образца, г; V – объем образца, см³.

Прочность на сжатие образцов определялась на гидравлическом прессе марки ТП-1-1500.

Теплопроводность синтезированных образцов определяли с помощью измерителя теплопроводности ИТП-МГ4 «100» Зонд.

Результаты и обсуждение

Компонентный состав сырьевой смеси приведен в *табл. 1* и 30 %-ный раствор пероксида водорода с различной концентрацией (*табл. 1*).

Таблица 1

Компонентный состав сырьевой смеси, мас. %

№ образца	Состав образца, мас. %					
	ЗШО	Жидкое стекло	Гидроксид натрия	Дистиллированная вода, сверх 100	Порошок алюминия	30 % раствор пероксида водорода
1	75	21	3	6	1	–
2	74	21	3	6	2	–
3	73	21	3	6	3	–
4	75	21	3	6	–	1
5	74	21	3	6	–	2
6	73	21	3	6	–	3

В *табл. 2* показаны технологические свойства полученных геополимерных материалов. Как видно из *табл. 2*, при добавлении 1 %-ный порообразующей добавки (образцы 1 и 4) плотность образцов составляет 579 и 521 кг/м³. При увеличении концентрации до 2 % (образцы 2 и 5) плотность снижается до 356 и 351 кг/м³. При увеличении концентрации до 3 % (образцы 3 и 6) плотность больше не снижается, а прочность продолжает уменьшаться. Также видно, что у образцов, полученных с использованием порошка алюминия, прочность на сжатие выше, чем у образцов, полученных с 30 %-ным раствором пероксида водорода.

Таблица 2

Технологические свойства полученных геополимерных материалов

№ образца	Плотность, кг/м ³	Прочность, МПа	Теплопроводность, Вт/(м·К)
1	579	0,86	0,1283
2	358	0,57	0,0797
3	362	0,52	0,0803
4	521	0,68	0,1153
5	351	0,42	0,0782
6	367	0,41	0,0816

Структура полученных образцов представлена на *рис. 1*.

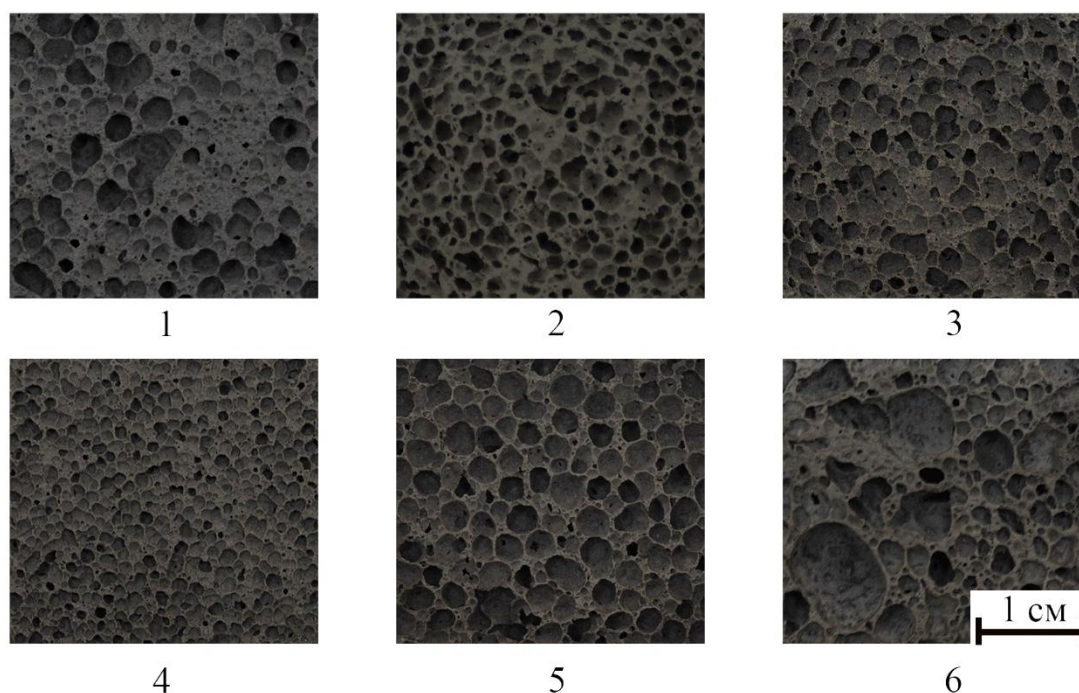


Рис. 1. Структура полученных геополимерных материалов

Как видно из *рис. 1*, наиболее развитой и равномерной пористой структурой обладают образцы 2 и 5. В данных образцах преобладающее количество составляют макропоры в диапазоне размеров 0,1–0,4 мм, что в итоге положительно сказывается на эксплуатационных свойствах материала. У остальных образцов дефектная структура с неравномерными порами.

Заключение

Было исследовано влияние порообразующих добавок на технологические свойства функциональных геополимерных материалов строительного назначения. Установлено, что наиболее подходящей порообразующей добавкой является алюминиевый порошок с концентрацией 2 % (образец 2). Плотность данного образца составляет 358 кг/м³, прочность на сжатие 0,57 МПа, теплопроводность 0,0797 Вт/(м·К).

Работа выполнена в рамках реализации проекта по соглашению о предоставлении из федерального бюджета грантов в форме субсидий в соответствии с пунктом 4 статьи 78.1 Бюджетного кодекса Российской Федерации «Углеродно-нейтральные технологии рециклинга крупнотоннажных отходов топливной энергетики с получением функциональных геополимерных материалов» от «29» июня 2022 г., № 075-15-2022-1111.

Библиография

1. Панишев Н.В., Бигеев В.А., Галиулина Е.С. Перспективы утилизации хвостов углеобогащения и твердых отходов тепловых электростанций // Теория и технология металлургического производства. 2015. № 2 (17). С. 69–77.
2. Ryabov Y.V. et al. Methods for beneficiation of ash and slag waste from coal-fired thermal power plants and ways for their commercial use (a review) // Thermal Engineering. 2019. V. 66. P. 149–168.
3. Škvára F. et al. Microstructure of geopolymer materials based on fly ash // Ceramics-Silikaty. 2006. V. 50, N 4. P. 208–215.

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 подрисуночных подписей обязательны.

2.4. Нумерация страниц обязательна.

2.5. Тип файла в электронном виде – RTF.

Образцы оформления литературы:

книга

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

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

статья из книги, сборника, журнала

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

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

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

диссертации и авторефераты диссертаций

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

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

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

3. Порядок рецензирования

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

3.2. Результаты рецензирования редакция сообщает автору по электронной почте.

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

Статьи представляются в редакционно-издательский отдел ИПЦ КБГУ.

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

Контактный телефон: (8662) 72-23-13.

E-mail: 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.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

- Абукаев А.Ф.**, см. Горбунова М.А.
- Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокшаров С.А.** № 4, с. 80–86
Влияние надмолекулярной структуры пектинов и пектин-монтмориллонитных комплексов на хемосорбцию микотоксинов
- Алоев В.З., Жирикова З.М., Алоев К.В.** № 4, с. 34–38
Влияние молекулярных характеристик на критические параметры при ориентационной кристаллизации гибкоцепных полимеров
- Алоев К.В.**, см. Алоев В.З.
- Альянова Е.Е.**, см. Горбунова М.А.
- Алчагиров Б.Б., Канаметова О.Х., Хибиев А.Х., Кутуев Р.А., Дышекова Ф.Ф.** № 3, с. 5–11
Смачиваемость поверхности стали 2Х18Н9Т жидким оловом
- Андреева О.И.**, см. Годзишевская А.А.
- Анохин Д.В.**, см. Горбунова М.А.
- Антонюк С.Н.**, см. Куклева А.С.
- Афашагов А.А., Шебзухова М.А.** № 2, с. 5–10
Точное и приближенное решения уравнения изотермы межфазного натяжения на плоской границе раздела конденсированных фаз
- Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Узденов Э.М.** № 4, с. 27–33
Взаимодействие металлических расплавов с твердыми подложками: роль интерметаллидов в процессах смачивания и растекания
- Ахкубекова С.Н.**, см. Ахкубеков А.А.
- Ахкубекова С.Н.**, см. Калажоков З.Х.

Б

- Багов А.М., Хуболов Б.М., Жабоев Ж.Ж.** № 3, с. 12–16
К вопросу о влиянии внутренних электрических полей на электрохромный процесс в многослойных наноразмерных структурах
- Багов А.М.**, см. Хуболов Б.М.
- Бажева Р.Ч.**, см. Хараев А.М.
- Бажева Р.Ч.**, см. Хараев А.М.
- Байказиев А.Э.**, см. Мусаев Ю.И.,
- Балаева С.М.**, см. Темираев К.Б.
- Благинин С.И.**, см. Бойцов Е.П.
- Балагова М.З.**, см. Мусов Х.В.
- Баурова Н.И.**, см. Болотников И.С..
- Башиева Ф.А.**, см. Пшуков А.М.
- Башиева Ф.А.**, см. Пшуков А.М.
- Блиева О.З.**, см. Пшуков А.М.
- Бегиева М.Б., Гудова Ю. Х., Хашхожева Д.А., Суншева Б.М., Бегиева М.Х., Паритов А.Ю., Хараев А.М.** № 4, с. 25–29
Синтез поли-N,N-диаллиламинобутандиовой кислоты и исследование его мутагенного действия на тест-системе *drosophila melanogaster*
- Бегиева М.Х.**, см. Бегиева М.Б.

Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Шокумова М.У., Гучинов В.А. Синтез и свойства новых ароматических сополиэфирсульфонкетонов	№ 4,	с. 87–90
Беев А.А., Хаширова С.Ю., Шокумова М.У., Беева Д.А., Кодзокова М.Х. Усовершенствованный способ получения полимеров в растворе в условиях высокотемпературной неравновесной поликонденсации	№ 2,	с. 54–59
Беев А.А., см. Беева Д.А.		
Беева Д.А., Беев А.А., Борисов В.А., Хаширова С.Ю., Гучинов В.А. Твердофазная поликонденсация вторичного полиэтилентерефталата и реология его растворов	№ 1,	с. 30–34
Беева Д.А., см. Беев А.А.		
Беева Д.А., см. Беев А.А.		
Бегиева М.Б., см. Малкандуев Ю.А.		
Беккиева С.А., см. Кумыков Р.М.		
Бекулова И.З., Ломаносов В.С., Хоконов М.Х. Единое описание процессов излучения в ориентированных кристаллах и лазерных полях при высоких энергиях	№ 4,	с. 12–20
Бесланеева З.Л., см. Хараев А.М.		
Бесланеева З.Л., см. Хараев А.М.		
Бечелова А.Р., см. Лафишев М.Х.		
Бицуев А.Б., Дышеков А.А., Кяров А.Х., Озрокова Е.М., Савинцев А.П., Унежева Ф.Х. Отклик неоднородной системы в слабых внешних полях	№ 2,	с. 11–16
Бицуев А.Б., см. Озрокова Е.М.		
Бицуев Т.М., см. Кудоева Ф.Х.		
Бицуев А.Б., см. Унежева Ф.Х.		
Бобоёров М.Д., см. Мухиддинов Д.С.		
Богданов Н.П. см. Ильясов В.Х.		
Бойцов Е.П., Благинин С.И., Синьков А.В. Импортозамещение функциональных изделий с применением гибридных технологий	№ 4,	с. 91–95
Болотников И.С., Косенко Е.А., Баурова Н.И. Влияние способа резки углепластиков на их усталостную прочность в условиях циклического изгибающего нагружения	№ 4,	с. 39–42
Борисов А.К., Марихин В.А., Егоров В.М. Динамика фазовых переходов в гомологическом ряду Н-алканов разной четности	№ 4,	с. 43–48
Борисов В.А., см. Беева Д.А.		
Борукаев Т.А., см. Шаов А.Х.		
Бузаева М.В., см. Власов Р.Р.		

В

Василец В.Н., см. Кичигина Г.А.		
Виндижева А.С., Хаширова С.Ю., Хараева З.Ф., Гавашели Г.Ш., Долбин И.В., Хаширов А.А. Использование полиэфирэфиркетона и композитов на его основе в медицинской практике	№ 2,	с. 66–73
Власов Р.Р., Рябова Д.И., Краснов О.В., Рябов С.А., Бузаева М.В. Синтез и исследование свойств нанокмпозиционных полиуретановых пенопластов, модифицированных функционализированными метилдиэтаноламином многослойными углеродными нанотрубками	№ 1,	с. 30–33

Г

- Гайтукиева З.Х., Кунижев Б.И.** № 1, с. 5–9
Влияние нанонаполнителей на диэлектрические параметры
конструкционных композитов
- Гавашели Г.Ш., см. Виндижева А.С.**
- Гогия А.Р., см. Калажоков З.Х.**
- Годзишевская А.А., Лопашина Е.П., Николаев А.А.,
Курасова М.Н., Критченков А.С., Андреева О.И.** № 1, с. 34–40
Механические, антибактериальные и антипролиферативные
свойства иридий- и родийсодержащих хитозановых плёнок
- Гольцман Б.М., см. Чаудхари С.**
- Горбатова В.Н., см. Шляпцева М.Д.**
- Горбунова И.Ю., см. Костромина Н.В.**
- Горбунова М.А., Имамутдинова А.М., Лесничая В.А.,
Альянова Е.Е., Абукаев А.Ф., Анохин Д.В.** № 4, с. 96–102
Особенности формирования фазово-разделенной структуры
частично-кристаллических мультиблочных термопластичных
полиуретанов с различным строением макродиола
- Гордеева И.В., см. Шляпцева М.Д.**
- Гудова Ю. Х., см. Бегиева М.Б.**
- Гучинов В.А., см. Беева Д.А.**
- Гучинов В.А., см. Беев А.А..**

Д

- Давыдова В.В., см. Ржевская Е.В.**
- Давыдова В.В., см. Цурова А.Т.**
- Джабраилова Л.Х., Исаева Э.Л.** № 3, с. 59–63
О строении комплексного соединения коеновой кислоты с Cu(II)
- Джабраилова Л.Х., Исаева Э.Л.** № 3, с. 64–67
О строении комплексных соединений «металлов жизни» с L-гистидином
- Джамбулатов Р.С., см. Хасбулатова З.С.**
- Джалилов А.Т., см. Малкандуев Ю.А.**
- Джамалова С.А., см. Яхьяева Х.Ш.**
- Дмитриенко А.О., см. Якубова Л.Ю.**
- Долбин И.В., см. Виндижева А.С.**
- Долбин И.В., см. Магомедов Гус.М.**
- Долбин И.В., см. Точиев Дж.С.**
- Долбин И.В., см. Точиев Дж.С.**
- Долбин И.В., см. Цурова А.Т.**
- Долбин И.В., см. Точиев Дж.С.**
- Долбин И.В., см. Точиев Дж.С.**
- Драчук А.О., см. Молокитина Н.С.**
- Дударева Т.В., см. Куклева А.С.**
- Дышеков А.А., см. Озрокова Е.М.**
- Дышеков А.А., см. Бицуев А.Б.**
- Дышеков А.А., см. Унежева Ф.Х.**
- Дышекова Ф.Ф., см. Алчагиров Б.Б.**

Е

- Егоров В.М., см. Борисов А.К.**
- Есанкулова М.М., см. Лафишев М.Х.**
- Есанкулова М.Х., см. Кудаева Ф.Х.**
- Ефимкин А.П., см. Пшуков А.М.**

Ж

Жабоев Ж.Ж., см. Багов А.М.

Жабоев Ж.Ж., см. Хуболов Б.М.

Жанситов А.А., см. Мусов Х.В.

Жанситов А.А., см. Тлупов А.Ф.

Жанситов А.А., см. Ржевская Е.В.

Жирикова З.М., Алоев В.З.

№ 2,

с. 17–20

Деформационно-прочностные свойства ориентированных полимерных композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена

Жирикова З.М., см. Алоев В.З.

Жирикова З.М., см. Алоев В.З.

Жирикова З.М., см. Алоев В.З.

З

Закирова Л.Ю., см. Шишкина Н.Н.

Зверева У.Г., см. Шляпцева М.Д.

И

Исаева Э.Л., см. Джабраилова Л.Х.

Исаева Э.Л., см. Джабраилова Л.Х.

Исакова М.М., см. Кудаева Ф.Х.

Ильясов В.Х., Карамов Д.Д., Лачинов А.Н.,

№ 1,

с. 41–44

Пономарев А.Ф., Мошелев А.В., Богданов Н.П.

Измерение токов деполяризации многослойных полимерных пленок полидифениленфталида

Имамутдинова А.М., см. Горбунова М.А.

Инаркиева З.И., см. Хараев А.М.

Инаркиева З.И., см. Хараев А.М.

Иттиев А.Б., см. Кумыков Р.М.

К

Кабачков Е.Н., см. Кичигина Г.А.

Казанчева Л.А., см. Кумыков Р.М.

Кайгермазов А.А., см. Кудаева Ф.Х.

Калажоков З.Х., Гогия А.Р., Ахкубекова С.Н.,

№ 4,

с. 76–79

Керефова М.А., Калажоков Х.Х., Долов М.Х.

К обоснованию уравнения изотермы работы выхода электрона бинарных систем

Керефова М.А., см. Калажоков З.Х.

Калажоков Х.Х., см. Калажоков З.Х.

Канаметов А.А.

№ 3,

с. 17–20

Ван-дер-Ваальсово взаимодействие цилиндрических тел с плоской поверхностью

Канаметов А.А., Кодзоков А.Х.

№ 1,

с. 26–29

Динамическая сила Ван-дер-Ваальса при движении зонда АСПМ параллельно поверхности

Канаметова О.Х., см. Алчагиров Б.Б.

Канарейкин А.И.

№ 4,

с. 49–54

Решение краевой задачи неймана для уравнения Пуассона в эллиптическом теле

Карданова З.И., см. Ципинова А.Х.

Карамов Д.Д., см. Ильясов В.Х.

Кармоков А.М., Козырев Е.Н., Молоканов О.А., Кармокова Р.Ю. Расчет тепловых процессов, протекающих в наноструктурах пористого анодного оксида алюминия	№ 4,	с. 5–11
Кармокова Р.Ю. , см. Кармоков А.М.		
Кибкало А.А. , см. Молокитина Н.С.		
Кириухин Д.П. , см. Кичигина Г.А.		
Кичигина Г.А., Куш П.П., Кириухин Д.П., Василец В.Н., Кабачков Е.Н., Шульга Ю.М. Структура и теплофизические свойства радиационно-синтезированных перфторированных теломеров тетрафторэтилена в карбогале	№ 1,	с. 45–51
Кодзоков А.Х. , см. Канаметов А.А.		
Кодзокова М.Х. , см. Беев А.А.		
Кожемова К.Р. , см. Мусаев Ю.И.		
Кожемова К.Р. , см. Санакоева М.О.		
Козырев Е.Н. , см. Кармоков А.М.		
Кокоева А.А. , см. Малкандуев Ю.А.		
Кокоева А.А. , см. Пшуков А.М.		
Кокоева А.А. , см. Пшуков А.М.		
Кокоева А.А. , см. Пшуков А.М.		
Кокоева А.А. , см. Пшуков А.М.		
Косенко Е.А. , см. Болотников И.С.		
Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Малаховский С.С., Горбунова И.Ю. Разработка эпоксидных связующих, модифицированных термостойкими термопластами, для создания армированных композиционных материалов	№ 1,	с. 52–57
Кокшаров С.А. , см. Алеева С.В.		
Краснов О.В. , см. Власов Р.Р.		
Красоткина И.А. , см. Куклева А.С.		
Критченков А.С. , см. Годзишевская А.А.		
Куготова А.М., Кунижев Б.И. Ударная адиабата сильно-сжатого полиимида различной пористости	№ 2,	с. 21–25
Кудаева Ф.Х. Задачи с фазовыми переходами при низкотемпературном воздействии на биоткани	№ 3,	с. 21–27
Кудаева Ф.Х., Вешнева И.В. Построение матрицы коэффициентов теплопроводности	№ 4,	с. 22–26
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 Лавалья	№ 3,	с. 28–38
Куклева А.С., Полоник В.Д., Антонюк С.Н., Дударева Т.В., Красоткина И.А., Никольский В.Г., Наумова Ю.А. Влияние способа изготовления полимерно-битумных материалов на их реологические структурные параметры	№ 1,	с. 58–63
Кумыков Р.М., Кумышева Ю.А., Игтiev А.Б., Казанчева Л.А., Мирзоева А.А., Беккиева С.А. Новые простые ароматические полиэфиримиды на основе 1,3-бис-(п-нитрофенил-3,4-фталимид)-1,1,3,3-тетрметилдисилоксана с улучшенной перерабатываемостью в изделия	№ 2,	с. 74–79
Кумышева Ю.А. , см. Кумыков Р.М.		
Кунижев Б.И. , см. Гайтукиева З.Х.		
Кунижев Б.И. , см. Куготова А.М.		

Курасова М.Н., см. Годзишевская А.А.
Кутуев Р.А., см. Алчагиров Б.Б.
Куш П.П., см. Кичигина Г.А.
Кяров А.Х., см. Бицуев А.Б.
Кяров А.Х., см. Озрокова Е.М.
Кяров А.Х., см. Унежева Ф.Х.

Л

Лафишева М.М., см. Лафишев М.Х.
Лафишев М.Х., Лафишева М.М., Бечелова А.Р., № 2, с. 26–32
Тхабисимова М.М., Есанкулова М.М.
Разностные схемы для псевдопараболических уравнений
третьего порядка с искусственной вязкостью
Лачинов А.Н., см. Ильясов В.Х.
Лепилова О.В., см. Алеева С.В.
Лесничая В.А., см. Горбунова М.А.
Лопашинова Е.П., см. Годзишевская А.А.
Ломаносов В.С., см. Бекулова И.З.

М

Магомедов Гус.М., Долбин И.В. № 2, с. 33–39
Механизмы переноса приложенного механического напряжения
в нанокompозитах полимер/органоглина
Малаховский С.С., см. Костромина Н.В.
Малкандуев Ю.А., Кокоева А.А., Джалилов А.Т., Бегиева М.Б. № 1, с. 64–68
Полимеризация виниловых мономеров в присутствии
аминированных полимеров и ионов металлов
Машуков Н.И. № 3, с. 68–73
Адаптивные свойства термопластичных кристаллизующихся
нанокompозитов как механизм улучшения
эколого-экономических характеристик
Микитаев М.А., см. Цурова А.Т.
Мильто В.И., Ножнин Н.А., Тарасов А.В., Рыбина Г.В. № 1, с. 69–73
Разработка прикладного метода синтеза 4,4'-(м-фенилендиокси)-
п-метилфталимида – полупродукта для получения полиэфиримидов
Мирзоева А.А., см. Кумыков Р.М.
Марихин В.А., см. Борисов А.К.
Мишенина И.В., см. Темираев К.Б.
Молоканов Г.О., см. Мусаев Ю.И.
Молоканов Г.О., см. Санакоева М.О.
Молоканов О.А., см. Кармоков А.М.
Молокитина Н.С., Плетнева К.А., Кибкало А.А., Драчук А.О. № 1, с. 74–78
Роль полимеров в промотировании гидратообразования метана
Морозкина С.Н., см. Снетков П.П.
Мошелев А.В., см. Ильясов В.Х.
Мусаева Э.Б., см. Мусаев Ю.И.
Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Кожемова К.Р., № 3, с. 74–77
Санакоева М.О., Байказиев А.Э., Молоканов Г.О.
Синтез новых мономеров для реакции полигетероциклизации
при получении полиариленипирролов
Мусов И.В., см. Тлупов А.Ф.

**Мусов Х.В., Тлупов А.Ф., Жанситов А.А.,
Слонов А.Л., Хаширова С.Ю., Балагова М.З.**
Влияние различных стабилизаторов на термостабильность ПЭТ
Мусов Х.В., см. Тлупов А.Ф.
Мусаева Э.Б., см. Санакоева М.О.
Мусаев Ю.И., см. Санакоева М.О.
Мустафаев А.Г., см. Черкесова Н.В.
Мустафаев А.Г., см. Черкесова Н.В.
Мустафаев А.Г., см. Черкесова Н.В.
Мустафаев А.Г., см. Черкесова Н.В.
Мустафаев Г.А., см. Черкесова Н.В.
Мустафаев Г.А., см. Черкесова Н.В.
Мустафаев Г.А., см. Черкесова Н.В.
Мустафаев Г.А., см. Черкесова Н.В.
Мухиддинов Д.С., Бобоёров М.Д., Халиков Д.Х.
Сорбция ионов урана природными сорбентами
на основе пектиновых полисахаридов

Паритов А.Ю., см. Бегиева М.Б.
Парчиева М.М., см. Хараев А.М.
Парчиева М.М., см. Хараев А.М.
Петров П.А., **Агзамова Д.Р.,** **Шмакова Н.С.,** **Пустовалов В.А.,**
Сапрыкин Б.Ю., **Чмутин И.А.,** **Жихарева Е.Д.**
Влияние количества слоев на оптическую пропускную
способность пластика РЕТ-G
Петухов М.Г., см. Снетков П.П.
Плетнева К.А., см. Молокитина Н.С.
Подзорова М.В., см. Якубова Л.Ю.
Полоник В.Д., см. Куклева А.С.
Попок В.Н.
Линеаризация и обобщенные зависимости
напряжение-деформация для наполненных эластомеров
Пономарев А.Ф., см. Ильясов В.Х.

Пузатова А.В., Сокольников С.Р. Прочность и реологические характеристики полимербетонов для аддитивных технологий в строительстве	№ 1,	с. 95–101
Пшихачева М.С., см. Шляпцева М.Д.		
Пшуков А.М., Кокоева А.А. Исследование оптических свойств жидкого органического сцинтиллятора на основе синтина и нафталина для использования в нейтринной физике	№ 3,	с. 39–46
Пшуков А.М., Кокоева А.А. Количественный метод определения содержания неодима в растворах с помощью УФ-видимой спектрофотометрии	№ 4,	с. 55–61
Пшуков А.М., Кокоева А.А., Башиева Ф.А. Количественное определение содержания неодима в водных растворах спектрофотометрическим методом	№ 2,	с. 40–45
Пшуков А.М., Кокоева А.А., Блиева О.З., Башиева Ф.А., Ефимкин А.П. О возможности создания жидкого органического сцинтилляционного детектора с использованием квантовых точек перовскита неодима для обнаружения безнейтринного двойного бета-распада ^{150}Nd	№ 4,	с. 62–66

Р

Ржевская Е.В., Тлупов А.Ф., Слонов А.Л., Жанситов А.А., Давыдова В.В., Хаширова С.Ю. Исследование механических свойств полиэфирэфиркетона и его сополимера в широком диапазоне температур	№ 4,	с. 103–109
Ржевская Е.В., см. Тлупов А.Ф.		
Рыбина Г.В., см. Мильто В.И.		
Рябова Д.И., см. Власов Р.Р.		
Рябов С.А., см. Власов Р.Р.		

С

Савинцев А.П., см. Бицуев А.Б.		
Савинцев А.П., см. Озрокова Е.М.		
Савинцев А.П., см. Унежева Ф.Х.		
Санакоева М.О., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Кожемова К.Р., Молоканов Г.О. Исследование влияния модификатора на физико-механические свойства полимерного композита	№ 3,	с. 82–87
Санакоева М.О., см. Мусаев Ю.И.		
Сапаев Х.Х., см. Точиев Дж.С.		
Сапаев Х.Х., см. Точиев Дж.С.		
Сапаев Х.Х., см. Точиев Дж.С.		
Сапаев Х.Х., см. Точиев Дж.С.		
Селезнева Л.Д., см. Якубова Л.Ю.		
Синьков А.В., см. Бойцов Е.П.		
Слонов А.Л., см. Мусов Х.В.		
Слонов А.Л., см. Тлупов А.Ф.		
Слонов А.Л., см. Ржевская Е.В.		
Сокольников С.Р., см. Пузатова А.В.		
Снетков П.П., Петухов М.Г., Морозкина С.Н., Успенская М.В. Молекулярный докинг коротких пептидов в белки-мишени амилоидоза сердца	№ 4,	с. 110–112
Суншева Б.М., см. Бегиева М.Б.		

Т

- Тарасов А.В.**, см. Мильто В.И.
- Темираев К.Б., Худоян М.В., Мишенина И.В., Шустов Г.Б., Балаева С.М., Шетов Р.А.** № 2, с. 80–87
Ароматические простые полиэфиры триптицендиола-2,5
- Ткаченко В.Д.**, см. Чаудхари С.
- Тлупов А.Ф., Мусов Х.В., Жанситов А.А., Слонов А.Л., Хаширова С.Ю., Мусов И.В., Ржевская Е.В.** № 3, с. 88–93
Исследование влияния кратности экструзии на свойства наполненного углеродным волокном полиэфирэфиркетона
- Тлупов А.Ф.**, см. Мусов Х.В.
- Тлупов А.Ф.**, см. Ржевская Е.В.
- Точиев Дж.С., Сапаев Х.Х., Долбин И.В.** № 3, с. 94–99
Влияние связности цепочек наполнителя на свойства композитов на основе полиамида-6
- Точиев Дж.С., Сапаев Х.Х., Долбин И.В.** № 3, с. 100–104
Влияние типа наполнителя на свойства композитов на основе полиамида-6
- Точиев Дж.С., Сапаев Х.Х., Долбин И.В.** № 2, с. 88–92
Количественное определение степени дисперсии наполнителя в полимерных композитах
- Точиев Дж.С., Сапаев Х.Х., Долбин И.В.** № 4, с. 113–117
Эффективный модуль упругости наполнителя для композитов на основе полиамида-6
- Тхабисимова М.М.**, см. Лафишев М.Х.

У

- Ужахова Л.Я.**, см. Цурова А.Т.
- Узденов Э.М.**, см. Ахкубеков А.А.
- Унежева Ф.Х., Бицуев А.Б., Дышеков А.А., Кяров А.Х., Озрокова Е.М., Савинцев А.П.** № 2, с. 46–53
Вариационная модель дисперсионных взаимодействий
- Унежева Ф.Х.**, см. Бицуев А.Б.
- Унежева Ф.Х.**, см. Озрокова Е.М.
- Успенская М.В.**, см. Снетков П.П.

Ф

- Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н.** № 4, с. 118–123
Размерные кинетические эффекты при химических превращениях в спрее
- Федосеева Е.Н.**, см. Федосеев В.Б.

Х

- Хакяшева Э.В.**, см. Цурова А.Т.
- Халиков Д.Х.**, см. Мухиддинов Д.С.
- Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Парчиева М.М., Ялхороева М.А., Инаркиева З.И., Бесланеева З.Л., Хараева Р.А.** № 3, с. 105–109
Галогенсодержащие ароматические сополиариленэфиркетоны
- Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Парчиева М.М., Ялхороева М.А., Инаркиева З.И., Бесланеева З.Л.** № 3, с. 110–115
Сополиэфиркетоны на основе гидрохинона и 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена
- Хараев А.М.**, см. Бегиева М.Б.

Хараев А.М., см. Шаов А.Х., Борукаев Т.А.		
Хараева З.Ф., см. Виндижева А.С.		
Хараева Р.А., см. Хараев А.М.		
Хасбулатова З.С., Джамбулатов Р.С.	№ 3,	с. 116–118
Методы исследования свойств полиэфиров		
Хаширов А.А., см. Виндижева А.С.		
Хаширова С.Ю., см. Беев А.А.		
Хаширова С.Ю., см. Беева Д.А.		
Хаширова С.Ю., см. Виндижева А.С.		
Хаширова С.Ю., см. Ржевская Е.В.		
Хаширова С.Ю., см. Тлупов А.Ф.		
Хаширова С.Ю., см. Мусов Х.В.		
Хаширова С.Ю., см. Цурова А.Т.		
Хаширова С.Ю., см. Беев А.А.		
Хашхожева Д.А., см. Бегиева М.Б.		
Хибиев А.Х., см. Алчагиров Б.Б.		
Хоконов М.Х., см. Бекулова И.З.		
Хуболов Б.М., Багов А.М., Жабоев Ж.Ж.	№ 3,	с. 45–49
Структурные и кинетические особенности аморфных тонких пленок оксидных вольфрамовых бронз		
Хуболов Б.М., см. Багов А.М.		
Худоян М.В., см. Темираев К.Б.		
Худоян М.В., см. Темираев К.Б.		

Ц

Ципинова А.Х., Карданова З.И., Шебзухова М.А.	№ 1,	с. 16–20
Дисперсионный анализ микрокристаллов галогенида серебра в фотоэмульсии		
Цурова А.Т., Хакяшева Э.В., Микитаев М.А., Ужахова Л.Я., Долбин И.В., Давыдова В.В., Хаширова С.Ю.	№ 1,	с. 102–108
Свойства слоистосиликатных нанокompозитов на основе полиамида-6 и органоимодифицированного монтмориллонита		

Ч

Чаудхари С., Яценко Е.А., Гольцман Б.М., Ткаченко В.Д.	№ 4,	с. 124–126
Физико-химические свойства геополлимерных материалов на основе топливных отходов в зависимости от вида порообразующей добавки		
Черкесова Н.В., Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г.	№ 4,	с. 67–71
Влияние движения зарядов в оксиде на деградацию характеристик структур металл – диэлектрик – полупроводник		
Черкесова Н.В., Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г.	№ 3,	с. 50–54
Влияние на структуры «кремний-на-изоляторе» накопленной дозы гамма излучения		
Черкесова Н.В., Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г.	№ 3,	с. 55–58
Исследование возможности снижения сопротивления контактов и межсоединений формированием двухслойных W/WSiX электродов		
Черкесова Н.В., Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г.	№ 4,	с. 72–75
Свойства пленок силицида титана, полученных методом химического газофазного плазмоактивированного осаждения		

Ш

Шаов А.Х., Хараев А.М., Борукаев Т.А.	№ 1,	с. 109–113
Исследование влияния олигосульфокетона на физико-механические свойства полиэтилена высокой плотности		

Шебзухова М.А., см. Афашагов А.А.		
Шебзухова М.А., см. Ципинова А.Х.		
Шетов Р.А., см. Темираев К.Б.		
Шишкина Н.Н., Закирова Л.Ю.	№ 1,	с. 114–118
Исследование упруго-прочностных свойств резин с добавками на основе блокированных изоцианатов		
Шляпцева М.Д., Гордеева И.В., Горбатова В.Н., Пшихачева М.С., Зверева У.Г., Наумова Ю.А.	№ 1,	с. 119–124
О роли серы как модификатора пбв при анализе кривых течения битумных материалов		
Шокумова М.У., см. Беев А.А.		
Шокумова М.У., см. Беев А.А.		
Шульга Ю.М., см. Кичигина Г.А.		
Шустов Г.Б., см. Темираев К.Б.		
Я		
Ялхороева М.А., см. Хараев А.М.		
Ялхороева М.А., см. Хараев А.М.		
Якубова Л.Ю., Селезнева Л.Д., Дмитриенко А.О., Подзорова М.В.	№ 3,	с. 119–124
Изменение структуры биоразлагаемых полимеров под влиянием агрессивных факторов окружающей среды		
Яхьяева Х.Ш., Оракова С.М., Джамалова С.А.	№ 1,	с. 5–9
Теоретический анализ формирования межфазных областей в дисперсно-наполненных нанокомпозитах на основе бутадиен-стирольного каучука (БСК)		
Яценко Е.А., см. Чаудхари С.		

ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

PROCEEDINGS OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

ТОМ XIII, № 4 2023

Редактор *Л.М. Хакулова*
Компьютерная верстка *Е.Л. Шериевой*
Корректор *Л.А. Скачкова*

В печать 22.12.2023. Формат 60х84 ¹/₈.
11,62 усл.п.л. 12,0 уч.-изд.л.
Дата выхода в свет 27.12.2023.

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

Печать трафаретная. Бумага офсетная.
Тираж 1000 экз. Заказ № 643

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