

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

**ТОМ XIV, № 2, 2024**

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 осн.  
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 государст-  
венный университет им. Х.М. Бербекова

**Телефоны:** (88662) 722313

**E-mail:** [rio@kbsu.ru](mailto:rio@kbsu.ru), <http://izvestia.kbsu.ru>

© Авторы, 2024

© Кабардино-Балкарский государственный  
университет им. Х.М. Бербекова, 2024

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

Editor in chief **S.Yu. KHASHIROVA**  
The 1<sup>st</sup> 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](mailto:rio@kbsu.ru), <http://izvestia.kbsu.ru>

© Authors, 2024

© Kabardino-Balkarian State University, 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

### ФИЗИКА

<b>Долбин И.В., Кудрова Е.Г., Губанов Н.Н., Савин А.В.</b> Тепловое расширение нанокомпози- тов поликарбонат/2D-нанонаполнитель: структурная модель.....	5
<b>Мусуков Р.А., Хуболов Б.М., Багов А.М., Жабоев Ж.Ж., Махов И.Р.</b> Процессы элек- тронного и ионного переноса на межфазной границе сложный оксид переходного металла – жидкий электролит.....	10
<b>Пшуков А.М., Кокоева А.А., Якуба Ю.Ф., Блиева О.З.</b> Низкофононовый детектор на основе синтина для исследований в области нейтринной физики.....	15
<b>Сосунов А.М., Комлев А.Е., Алтынников А.Г., Платонов Р.А., Кудрявцева Д.А.</b> Иссле- дование электрофизических и механических свойств композитного материала на основе ПТФЭ матрицы с добавлением диоксида титана различной кристаллической структуры.....	22
<b>Черкесова Н.В., Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г.</b> Снижение влияния инжекции горячих носителей акцепторным легированием поликремниевых электродов затвора КМДП структур	27
<b>Калажоков З.Х.</b> К обоснованию уравнения изотермы поверхностного натяжения.....	33
<b>Калажоков З.Х.</b> Применение метода фотоэлектронной эмиссии для изучения адсорбцион- ных свойств квазимолекулярных образований в бинарных системах Hg-K И Hg-Rb.....	35
<b>Кяров А.Х., Савинцев А.П., Дышеков А.А., Унежева Ф.Х., Озрокова Е.М., Пшихачева А.А., Тохтамышева Ф.М.</b> Ван-Дер-Ваальсовы силы в модифицированной модели.....	40
<b>Хоконов М.Х., Ломаносов В.С.</b> Влияние излучения на движение ультрарелятивистских электронов в аксиально ориентированных кристаллах.....	45
<b>Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Узденов Э.М., Хаджиева М.Т.</b> Анализ методов синтеза ин- терметаллидов и особенностей механизма их зарождения и роста.....	49

### ХИМИЯ

<b>Вивтоненко А.С., Таксимбаева Д.А., Петров П.А., Шмакова Н.С., Чмутин И.А.</b> Ис- следование электрических свойств SBS-пластика после 3d-печати.....	56
<b>Грехнева Е.В., Ванина А.С., Кондратова А.Н., Воробьев В.И., Нижникова Е.В., Ефанов С.А.</b> Возможности получения коллагеновых губчатых имплантов на основе альтернативного сырья	66
<b>Евфорицкий А.С., Котенко Н.П., Данилова-Волковская Г.М.</b> Получение асфальтобе- тонных смесей улучшенными структурно-механическими свойствами за счет введения по- лимерных добавок и нанотрубок.....	71
<b>Захаров М.С., Тертышная Ю.В.</b> Химическая и физическая иммобилизация порфиринов в матрице полимеров.....	75
<b>Калганова С.Г., Кадыкова Ю.А., Щелкунова А.Ю., Прохорова И.Е.</b> Изучение возмож- ности использования модифицированного белого шлака в качестве наполнителя полимеров	80
<b>Мурзаканова М.М., Байказиев А.Э., Мамхегов Р.М., Паштова Л.Р., Кочетков А.С., Хаширова С.Ю.</b> Изучение влияния тетрабутоксититана на концевые карбоксильные груп- пы полиэтилентерефталата.....	85
<b>Попова Е.И., Карезин К.И., Лазарева О.Л., Невский Р.Е., Соковишин А.В.</b> Методы спек- трального и термического анализа полимерных материалов в анализе несоответствий РЭА	92
<b>Попок В.Н.</b> Особенности отверждения 1,3-динитрилоксид-2,4,6-триэтилбензолом полимер- ных композиций с высокой неопределенностью полимеров.....	98
<b>Рохманка Т.Н., Голубев Г.С., Василевский В.П., Грушевенко Е.А.</b> Сополимер полиперфто- роктилметилсилоксан-полидецилметилсилоксан: синтез и свойства.....	103
<b>Тептина А.И., Тимошина Ю.А., Вознесенский Э.Ф.</b> Нанокомпозиционный слой с поли- мерной матрицей, наполненной глиной, для гибких упаковочных материалов.....	109
<b>Точиев Дж.С., Сапаев Х.Х., Давыдова В.В., Долбин И.В.</b> Роль анизотропии наполнителя в формировании свойств полимерных композитов.....	113
<b>Фазылова Д.И., Вафина А.Р.</b> Полимерные композиционные материалы на основе силокса- нового каучука медицинского назначения.....	119
<b>Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Ка- бардино-Балкарского государственного университета» .....</b>	123

## CONTENTS

### PHYSICS

<b>Dolbin I.V., Kudrova E.G., Gubanov N.N., Savin A.V.</b> The heat expansion of nanocomposites polycarbonate/2d-nanofiller: the structural model.....	5
<b>Musukov R.A., Khubolov B.M., Bagov A.M., Zhaboev Zh.Zh., Makhov I.R.</b> Processes of electron and ion transfer on interface boundary complex oxide of transient metal – liquid electrolyte.....	10
<b>Pshukov A.M., Kokoeva A.A., Yakuba Yu.F., Blieva O.Z.</b> Low-background detector based on sintin for research in the field of neutrino physics.....	15
<b>Sosunov A.M., Komlev A.E., Altynnikov A.G., Platonov R.A., Kudryavtseva D.A.</b> Investigation of the electrophysical and mechanical properties of a composite material based on a ptfе matrix with an addition of titanium dioxide of various crystal structure.....	22
<b>Cherkesova N.V., Mustafaev G.A., Mustafaev A.G.</b> Reducing the effect of injection of hot carriers by acceptor alloying of polysilicon gate electrodes of the mis structures.....	27
<b>Kalazhokov Z.Kh.</b> On the justification of the surface tension isotherm equation.....	33
<b>Kalazhokov Z.Kh.</b> Application of the photoelectron emission method to study the adsorption properties of quasimolecular formations IN Hg-K AND Hg-Rb binary systems.....	36
<b>Kyarov A.Kh., Savintsev A.P., Dyshekov A.A., Unezheva F.Kh., Ozroкова E.M., Pshikhacheva A.A., Tochtamysheva F.M.</b> Van der waals forces in a modified model.....	40
<b>Khokonov M.Kh., Lomanosov V.S.</b> Influence of radiation on the motion of ultrarelativistic electrons in axially oriented crystals.....	45
<b>Akhkubekov A.A., Akhkubekova S.N., Uzdenov E.M., Khadjieva M.T.</b> Methods of synthesis of intermetallides and features of the mechanism of their origin and growth .....	49

### CHEMISTRY

<b>Vivtonenko A.S., Taksimbayeva D.A., Petrov P.A., Shmakova N.S., Chmutin I.A.</b> Research into the electrical properties of the SBS plastic after 3d-printing.....	56
<b>Grekhnyova E.V., Vanina A.S., Kondratova A.N., Vorobyev V.I., Nizhnikova E.V., Efanov S.A.</b> Possibilities of obtaining collagen sponge implants based on alternative raw materials.....	66
<b>Evforitsky A.S., Kotenko N.P., Danilova-Volkovskaya G.M.</b> Production of asphalt concrete mixtures with improved structural and mechanical properties due to the introduction of polymer additives and nanotubes.....	71
<b>Zakharov M.S., Tertyshnaya Yu.V.</b> Chemical and physical immobilization of porphyrins in a polymer matrix.....	75
<b>Kalganova S.G., Kadykova Yu.A., Shchelkunova A.Yu., Prokhorova I.E.</b> Studying the possibility of using modified white slag as a polymer filler.....	80
<b>Murzakanova M.M., Baikaziev A.E., Mamkhegov R.M., Pashtova L.R., Kochetkov A.S., Khashirova S.Yu.</b> Studying the influence of tetrabutoxitanе on the terminal carboxy groups of polyethylene terephthalate.....	85
<b>Popova E.I., Karezin K.I., Lazareva O.L., Nevskij R.E., Sokovishin A.V.</b> Spectral and thermal analytical techniques for polymer materials while analyzing faults in electronics.....	92
<b>Popok V.N.</b> Features of curing 1,3-dinitrile oxide-2,4,6-triethylbenzole polymer compositions with high unsaturated polymers.....	98
<b>Rokhmanka T.N., Golubev G.S., Vasilevsky V.P., Grushevenko E.A.</b> Polyperfluorooctylmethylsiloxane-polydecylmethylsiloxane copolymer: synthesis and properties.....	103
<b>Teptina A.I., Timoshina Yu.A., Voznesensky E.F.</b> Development of polymer clay nanocomposite for flexible packaging materials.....	109
<b>Tochiev D.S., Sapaev Kh.Kh., Davydova V.V., Dolbin I.V.</b> The role of filler anisotropy in formation of polymer composites properties.....	113
<b>Fazylova D.I., Vafina A.R.</b> Polymeric composite materials based on siloxane rubber for medical purpose.....	119
<b>The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceedings of the Kabardino-Balkarian State University» .....</b>	123

---

---

# ФИЗИКА

---

---

УДК 541.64: 539.2: 546.26-162

## ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИКАРБОНАТ/2D-НАНОПОЛНИТЕЛЬ: СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ

<sup>1</sup>Долбин И.В.\*, <sup>2</sup>Кудрова Е.Г., <sup>2</sup>Губанов Н.Н., <sup>2</sup>Савин А.В.

<sup>1</sup>*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*  
<sup>2</sup>*Российский государственный университет туризма и сервиса*

\*i\_dolbin@mail.ru

*Предложена структурная модель теплового расширения полимерных нанокomпозитов, наполненных 2D-нанонаполнителем, использующая представления фрактального анализа. Показано, что линейный коэффициент теплового расширения этих наноматериалов линейно зависит от обратной величины наиболее общего показателя полимерных нанокomпозитов – их степени усиления. Это означает, что тепловое расширение полимерных нанокomпозитов определяется двумя параметрами – содержанием нанонаполнителя и структурой его агрегатов в полимерной матрице, характеризующей их фрактальной размерностью, что делает эту модель предельно простой и ясной с физической точки зрения. Такой подход к моделированию позволяет количественное описание и прогнозирование коэффициента теплового расширения полимерных нанокomпозитов, что очень важно с практической точки зрения.*

**Ключевые слова:** нанокomпозит, 2D-нанонаполнитель, тепловое расширение, структура, агрегация, фрактальная размерность.

## THE HEAT EXPANSION OF NANOCOMPOSITES POLYCARBONATE/2D-NANOFILLER: THE STRUCTURAL MODEL

<sup>1</sup>Dolbin I.V., <sup>2</sup>Kudrova E.G., <sup>2</sup>Gubanov N.N., <sup>2</sup>Savin A.V.

<sup>1</sup>*Kabardino-Balkarian State University*  
<sup>2</sup>*Russian State University of Tourism and Service*

*The structural model of heat expansion of polymer nanocomposites, filled with 2D-nanofiller, using the fractal analysis notions was proposed. It has been shown that linear coefficient of thermal expansion of these materials depends linearly on reciprocal of the most general characteristic of polymer nanocomposites, namely, their reinforcement degree. This means, that the heat expansion of polymer nanocomposites is defined by two parameters – nanofiller content and structure of its aggregates in polymer matrix, characterizing by their fractal dimension, that makes this model maximally simple and clear from the physical point of view. Such approach to simulation allows quantitative description and prediction of heat expansion coefficient of polymer nanocomposites, that is very important from the practical point of view.*

**Keywords:** nanocomposite, 2D-nanofiller, heat expansion, structure, aggregation, fractal dimension.

## **Введение**

Как хорошо известно, полимеры обладают очень высоким тепловым расширением, намного превосходящим этот показатель для большинства других конструкционных материалов [1]. Это несоответствие приводит к большим затруднениям, особенно в случае применения их в сочетании с другими материалами, например, металлами, бетоном и т. д. Тепловое расширение также играет важную роль при использовании полимерных материалов в качестве клеев [1].

Введение в полимеры разного рода наполнителей является хорошо известным и эффективным способом снижения коэффициента теплового расширения [1]. Недостатком такого способа в случае использования микрочастиц в качестве наполнителя является необходимость их большого содержания для реализации существенного снижения коэффициента теплового расширения. Для полимерных нанокompозитов также наблюдалось снижение указанного показателя, причем эквивалентное его снижение реализуется при гораздо меньших содержаниях нанонаполнителя [2].

Практическая важность процесса теплового расширения полимерных композитов предопределила разработку большого числа теоретических моделей, позволяющих описать изменение коэффициента теплового расширения при вариации характеристик их фаз и содержания наполнителя [1]. Однако все упомянутые модели не дают представления о влиянии структурных факторов на этот показатель. В настоящее время предложена перколяционная модель усиления полимерных нанокompозитов [3], которая предполагает, что степень усиления этих наноматериалов, кроме обязательного в случае композитов содержания наполнителя, определяется только его структурой. Такие же корреляции получены и для других свойств полимерных нанокompозитов, например, температуры термодеструкции [4] или массового фрикционного износа [5]. Поэтому целью настоящей работы является определение факторов, включая структурные, которые контролируют коэффициент теплового расширения полимерных нанокompозитов, наполненных 2D-нанонаполнителем (графитом и графеном) [6].

## **Результаты и обсуждение**

В настоящей работе выполнен теоретический анализ экспериментальных данных для нанокompозитов поликарбонат/графит (ПК/Гф) и поликарбонат/графен (ПК/Гр), полученных в работе [6]. В качестве матричного полимера использован ПК марки Calibre 201-22 производства фирмы Dow Chemical (США), имеющий показатель текучести расплава 22 г/10 мин. при температуре 573 К и плотность 1200 кг/м<sup>3</sup>. Среднечисловая и средневесовая молекулярные массы этого сорта ПК, определенные методом массовой газовой хроматографии с калибровкой по полистиролу, были равны 27,1 и 50,4 кг/моль, соответственно. Графит в виде хлопьев с улучшенной поверхностью марки 3775 получен от фирмы Asbury Carbons (США) и имел удельную поверхность  $29 \times 10^3$  м<sup>2</sup>/кг. Термически восстановленный оксид графена с удельной поверхностью  $\sim 8 \times 10^5$  м<sup>2</sup>/кг был получен от фирмы Vorbeck Materials (США) [6].

Нанокompозиты ПК/Гф и ПК/Гр приготовлены смешиванием в расплаве на двухшнековом микроэкструдере DACA при температуре 503–523 К и скорости вращения шнека 110 об./мин. Содержание графита в нанокompозитах составляло 1–15 масс. % и графена – 0,25–3,0 масс. %. Образцы для испытаний получены методом экструзии на этом же микроэкструдере при температуре 538 К и имели размеры  $1 \times 1 \times 20$  мм<sup>3</sup> [6].

Модуль упругости образцов измерен методом динамического механического анализа (ДМА) на приборе Rheometrics Solid Analyzer при скорости закручивания 1 Рад/с. Коэффициент линейного теплового расширения нанокompозитов  $\beta_T$  измерен на этом же приборе при последовательном изменении температуры от 338 до 323 К, 308 и 298 К в его камере под током азота [6].

По аналогии с результатами работ [4, 5] была построена зависимость  $\beta_T$  от обратной величины степени усиления  $E_n/E_m$  (где  $E_n$  и  $E_m$  – модули упругости нанокompозита и матричного полимера, соответственно), показанная на рис. 1. Как следует из графика этого рисунка, наблюдается линейная зависимость  $\beta_T$  от  $(E_n/E_m)^{-1}$ , которая аналитически описывается следующим уравнением:

$$\beta_T = \frac{7,6 \times 10^{-5}}{(E_n / E_m)}, \quad \text{К}^{-1}. \quad (1)$$

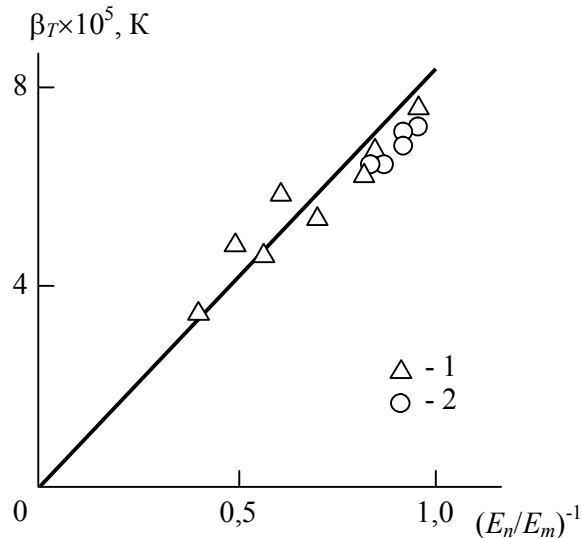


Рис. 1. Соотношение между линейным коэффициентом теплового расширения  $\beta_T$  и обратной величиной степени усиления  $(E_n/E_m)$  для нанокompозитов ПК/Гф (1) и ПК/Гр (2)

Это уравнение демонстрирует, что увеличение жесткости нанокompозита, характеризуемой его модулем  $E_n$  (величина  $E_m = \text{const}$ ) приводит к снижению линейного коэффициента теплового расширения. Такое соотношение модуля упругости твердых тел  $E$  и  $\beta_T$  хорошо известно [1]. Так, в соответствии с работой Баркера [7] величины  $E$  и  $\beta_T$  связаны следующим эмпирическим уравнением:

$$E\beta_T^2 \approx 15, \text{ Па/К}^2. \quad (2)$$

Отметим, что уравнение (2) может дать погрешность примерно в 2 раза и использовано только для приближенных расчетов и ограниченного круга материалов. Предполагается [1], что между этими параметрами могут быть установлены и другие соотношения, примером которых служит уравнение (1).

Величину степени усиления  $E_n/E_m$  можно определить согласно следующему уравнению [8]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 17D_f^2\varphi_n, \quad (3)$$

где  $D_f$  – фрактальная размерность агрегата нанонаполнителя в полимерной матрице нанокompозита,  $\varphi_n$  – объемное содержание нанонаполнителя.

Значения параметров  $D_f$  и  $\varphi_n$  можно оценить следующим образом. Поскольку образцы для испытаний рассматриваемых нанокompозитов получены методом инъекционной экструзии [6], то следует предположить, что они формируются в одномерном евклидовом пространстве с размерностью  $d=1$ . Как известно [3], агрегаты 2D-нанонаполнителя (графита и графена) в полимерной матрице представляют собой фрактальные объекты, чья размерность  $D_f$  является функцией размерности евклидова пространства  $d$ , в котором они формируются, и соотношение указанных размерностей дается уравнением [9]

$$D_f(d) = \frac{d^2 + 1}{d + 1}. \quad (4)$$

Согласно уравнению (4), при  $d=1$  получим  $D_f=1,0$ .

Величину  $\varphi_n$  можно оценить согласно хорошо известной формуле [3]

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (5)$$

где  $W_n$  и  $\rho_n$  – массовое содержание и плотность нанонаполнителя, соответственно. Для рассматриваемых нанонаполнителей  $\rho_n=1600 \text{ кг/м}^3$  [10].

На рис. 2 приведено сравнение полученных экспериментально и рассчитанных согласно уравнениям (1) и (3) при условии  $D_f=1,0$  зависимостей  $\beta_T(\varphi_n)$  для нанокompозитов ПК/Гф и ПК/Гр, которое показало их хорошее соответствие (среднее расхождение теории и эксперимента составляет менее 10 %). Такое соответствие означает, что кроме обязательного в случае полимерных композитов вообще

параметра  $\varphi_n$ , величина линейного коэффициента теплового расширения  $\beta_T$  определяется только структурой агрегатов нанонаполнителя в полимерной матрице нанокомпозита, характеризуемой их размерностью  $D_f$ . Следует также отметить, что влияние  $D_f$  на величину  $\beta_T$  сильнее, чем  $\varphi_n$ , в силу квадратичной зависимости  $E_n/E_m$  от  $D_f$  (уравнение (3)).

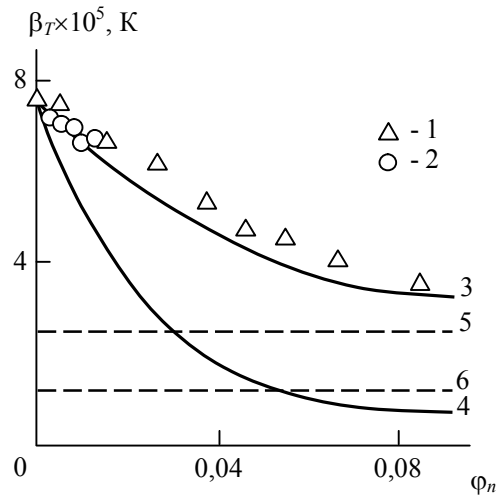


Рис. 2. Зависимости линейного коэффициента теплового расширения  $\beta_T$  от объемного содержания нанонаполнителя  $\varphi_n$ , полученные экспериментально для нанокомпозитов ПК/Гф (1) и ПК/Гр (2), а также рассчитанные согласно уравнениям (1) и (3) при  $D_f=1,0$  (3) и  $D_f=2,5$  (4).

Горизонтальные штриховые линии указывают величины  $\beta_T$  для алюминия (5) и железа (6)

В работе [6] для оценки параметра  $\beta_T$  было использовано следующее уравнение, основанное на микромеханических моделях

$$\beta_T = \beta_m + \frac{K_f (\alpha_n - \alpha_m) J_3 \varphi_n}{K_m (2I_1 J_3 + J_1 I_3)}, \quad (6)$$

где  $\alpha_i$  и  $K_i$  – объемный коэффициент теплового расширения и объемный модуль нанонаполнителя  $f$  и полимерной матрицы  $m$ , соответственно,  $I_j$  и  $J_j$  ( $j=1$  или  $3$ ) – функции  $\alpha_i$ ,  $K_i$  и модуля сдвига  $G_i$  каждого компонента, объемного содержания нанонаполнителя  $\varphi_n$  и компонент тензора Эшелби.

Сравнение уравнений (1) и (3), с одной стороны, и уравнения (6), с другой, наглядно демонстрирует преимущества сочетания первых двух уравнений и уравнения (6). С теоретической точки зрения гораздо более физически понятны и просты. С практической точки зрения регулирование коэффициента теплового расширения в полимерных нанокомпозитах требует разработки методов управления только одним параметром  $D_f$ , тогда как уравнение (6) включает большое число управляющих параметров.

Пример такого возможного регулирования размерности  $D_f$  и, следовательно, величины  $\beta_T$  приведен на рис. 2 (кривая 4). Если предположить, что формирование структуры агрегатов нанонаполнителя происходит в трехмерном евклидовом пространстве (например, в растворе), то согласно уравнению (4) получим  $D_f=2,5$ , а уравнения (1) и (3) позволяют рассчитать теоретическую зависимость  $\beta_T(\varphi_n)$  для этого случая. На рис. 2 также указаны значения  $\beta_T$  для алюминия и железа (штриховые горизонтальные линии 5 и 6, соответственно). Как следует из данных рис. 2, равенство величин  $\beta_T$  для указанных металлов и рассматриваемых нанокомпозитов достигается при относительно небольших содержаниях нанонаполнителя – для алюминия при  $\varphi_n=0,030$  ( $W_n=4,8$  масс. %) и для железа при  $\varphi_n=0,056$  ( $W_n=9,0$  масс. %), что, как отмечалось выше, важно при использовании полимерных нанокомпозитов совместно с указанными конструкционными материалами [1].

Авторы [1] выделили три класса материалов по величине их линейного коэффициента теплового расширения: материалы с высокими  $(5-30) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , средними  $(1-5) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  и низкими  $(0-1) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  значениями  $\beta_T$ . Исходный ПК имеет величину  $\beta_T=7,8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  [6] и относится к материалам с высокими значениями  $\beta_T$ . При условии  $D_f=2,5$  (или  $d=3$ ) введение нанонаполнителя (графита или графена) только



с  $\varphi_n=0,012$  (~ 2 масс. %) приводит к переходу ПК во второй класс (средние  $\beta_T$ ), а введение  $\varphi_n=0,075$  (~ 12 масс. %) этих нанонаполнителей – к переходу в третий класс (низкие  $\beta_T$ ). И в заключение отметим, что в настоящее время существуют технологические методы, позволяющие получать нанокompозиты с  $D_f \rightarrow 3$  [11, 12].

### **Выводы**

Следовательно, в настоящей работе предложена простая структурная модель, использующая представления фрактального анализа и позволяющая описание и прогнозирование величины линейного коэффициента теплового расширения полимерных нанокompозитов. Показано, что кроме обязательного для всех полимерных композитов параметра (объемного содержания нанонаполнителя), коэффициент теплового расширения определяется только структурой агрегатов нанонаполнителя в полимерной матрице нанокompозитов, характеризуемой их фрактальной размерностью. Такой подход имеет предельно ясный физический смысл с теоретической точки зрения и технологичен с практической. Показано, что именно структура агрегатов нанонаполнителя, а не его содержание, оказывает наиболее сильное влияние на коэффициент теплового расширения полимерных нанокompозитов.

### **Библиография**

1. Холлидей Л., Робинсон Дж. Тепловое расширение полимерных композиционных материалов // Промышленные полимерные композиционные материалы / под ред. М. Ричардсона. М.: Химия, 1980. С. 241–283.
2. Paul D.R., Robeson L.M. Polymer nanotechnology: nanocomposites // Polymer. 2008. V. 49, N 9. P. 3187–3204.
3. Козлов Г.В., Долбин И.В. Механизмы роста и структура кластеров 2D-нанонаполнителя в полимерных средах // ФТТ. 2019. Т. 61, № 1. С. 178–181.
4. Козлов Г.В., Языев С.Б., Долбин И.В. Термостабильность нанокompозитов полимер/органоглина: структурный анализ // ТВТ. 2021. Т. 59, № 2. С. 277–279.
5. Козлов Г.В., Долбин И.В., Давыдова В.В. Зависимость трибологических характеристик нанокompозитов полиэфиркетон/графен от фрактальной размерности наполнителя // Трение и износ. 2020. Т. 41, № 2. С. 235–240.
6. Kim H., Macosko C.W. Processing-property relationships of polycarbonate/grapheme composites // Polymer. 2009. V. 50, N 22. P. 3797–3809.
7. Barker R.E. An approximate relation between elastic moduli and thermal expansivities // J. Appl. Phys. 1963. V. 34, N 1. P. 107–116.
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. Tokuyama M., Kawasaki K. Fractal dimensions for diffusion-limited aggregation // Phys. Lett. 1984. V. 100, N 7. P. 337–340.
10. Xu Y., Hong W., Bai H., Li Ch., Shi G. Strong and ductile poly(vinyl alcohol)/grapheme oxide composite films with layered structure // Carbon. 2009. V. 47, N 15. P. 3538–3543.
11. Kozlov G.V., Dolbin I.V. Influence of carbon nanotube interactions on mechanical properties of high-modulus polymer nanocomposites // Fibre Chem. 2021. V. 53, N 4. P. 237–239.
12. Козлов Г.В., Долбин И.В. Условия получения высокомодульных нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки // ЖТФ. 2021. Т. 91, № 3. С. 440–443.

## ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОННОГО И ИОННОГО ПЕРЕНОСА НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ СЛОЖНЫЙ ОКСИД ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА – ЖИДКИЙ ЭЛЕКТРОЛИТ

Мусуков Р.А., Хуболов Б.М., Багов А.М.\*, Жабоев Ж.Ж., Махов И.Р.

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

\*vegros@rambler.ru

*Представлены результаты измерений вольтамперных (ВАХ) и вольтэтансных (ВЭХ) характеристик при изменении характера взаимодействия аморфных тонких пленок сложных оксидов вольфрама – оксидных вольфрамовых бронз (ОВБ), и для сравнения монокристаллов ОВБ с электромагнитным излучением. Характер изменения такого взаимодействия определяется для аморфных тонких пленок температурой подложки при их вакуумной конденсации, а для монокристаллов воздействием на структуру приповерхностного слоя. Дана отличная от общепринятой модель физических процессов, происходящих в приповерхностных областях данных оксидов и на границе ОВБ/ жидкий электролит.*

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

## PROCESSES OF ELECTRON AND ION TRANSFER ON INTERFACE BOUNDARY COMPLEX OXIDE OF TRANSIENT METAL – LIQUID ELECTROLYTE

Musukov R.A., Khubolov B.M., Bagov A.M., Zhaboev Zh.Zh., Makhov I.R.

*Kabardino-Balkarian State University*

*The results of the measurements of the volt-ampere and volt-estance characteristics for the changing nature of interaction between the amorphous thin films of complex tungsten oxides (tungsten oxide bronzes, TOB), as well as the monocrystals of TOB, and electromagnetic radiation have been presented. The nature of the alteration of such interaction is determined by the temperature of the substrate at vacuum condensation in case of amorphous thin films and by the influence on the structure of the near-surface layer in case of monocrystals. The distinguishing from the general model of the physical processes occurring in the near-surface areas of the given oxides and on the boundary TOB – liquid electrolyte has been given.*

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

### Введение

Результаты экспериментального исследования методами динамических вольтамперных характеристик (ВАХ) и вольтэтансных характеристик (ВЭХ) процессов адсорбции, электронного и ионного переноса на межфазной границе сложный оксид переходного металла (оксидная вольфрамовая бронза) – жидкий электролит, по нашему мнению, однозначно указывают на то, что электрохромный эффект является не электрохимическим а чисто физическим эффектом, происходящим в наномасштабном приповерхностном слое твердого тела (ОВБ), эффектом чисто твердотельным и по своему «характеру» являющимся, как нам представляется, «обратным» эффекту фотопроводимости.

Анализ вольтамперных (ВАХ) и вольтэтансных (ВЭХ) характеристик монокристаллов  $\text{Na}_{0,9}\text{WO}_3$ ,  $\text{Na}_{0,6}\text{WO}_3$ ,  $\text{Na}_{0,3}\text{WO}_3$  и аморфных тонких пленок  $\text{Na}_{0,3}\text{WO}_3$  однозначно указывает на то, что электронная подсистема монокристаллов может быть приближена по своим функциональным свойствам – измене-

нию взаимодействия с электромагнитным излучением этой подсистемы при изменении ее кинетических характеристик – к электронной подсистеме аморфной тонкой пленки ( $\alpha$ -ТП) при определенном физическом воздействии не только на поверхность, но и на объем кристалла. С другой стороны, анализ температурной зависимости проводимости [1] на переменном и постоянном токах указывает на определяющее (или по крайней мере преобладающее) влияние объема на кинетические свойства электронной подсистемы  $\alpha$ -ТП ОВБ. И мы просто вынуждены сделать вывод о том, что в  $\alpha$ -ТП ОВБ, как и в монокристалле ОВБ, основные функциональные свойства этих материалов определяются, именно объемом и в меньшей степени тем, что является или может быть принято за межфазные или межкристаллитные границы.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Динамические вольтамперные характеристики (ВАХ) для монокристаллов и аморфных тонких пленок оксидных вольфрамовых бронз ( $\alpha$ -ТП ОВБ) снимаются, как правило, при подаче пилообразного потенциала на рабочий электрод в интервале значений  $\varphi_{\text{раб.эл.}}$  от +1,6 В до –0,6 В относительно электрода сравнения (хлорсеребряного) и с помощью вспомогательного платинового электрода, помещенных в однонормальный раствор серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . ВАХ монокристаллов  $\text{Na}_{0,9}\text{WO}_3$  неспособных окрашиваться (рис. 1а) и способных окрашиваться (рис. 1б) отличаются отсутствием и наличием пиков на катодных и анодных ветвях тока. Причем ВАХ неокрашивающихся образцов не имеют пиков тока при любых скоростях изменения потенциала, скажем от  $0,001 \text{ В} \times \text{с}^{-1}$  до  $1 \text{ В} \times \text{с}^{-1}$ . ВАХ окрашивающихся образцов имеют пики токов, появляющиеся при значениях  $V_{\Delta\varphi} \sim 0,01 \text{ В} \times \text{с}^{-1}$  и увеличивающиеся по своей высоте с ростом  $V_{\Delta\varphi}$  до значения  $1 \text{ В} \times \text{с}^{-1}$ .

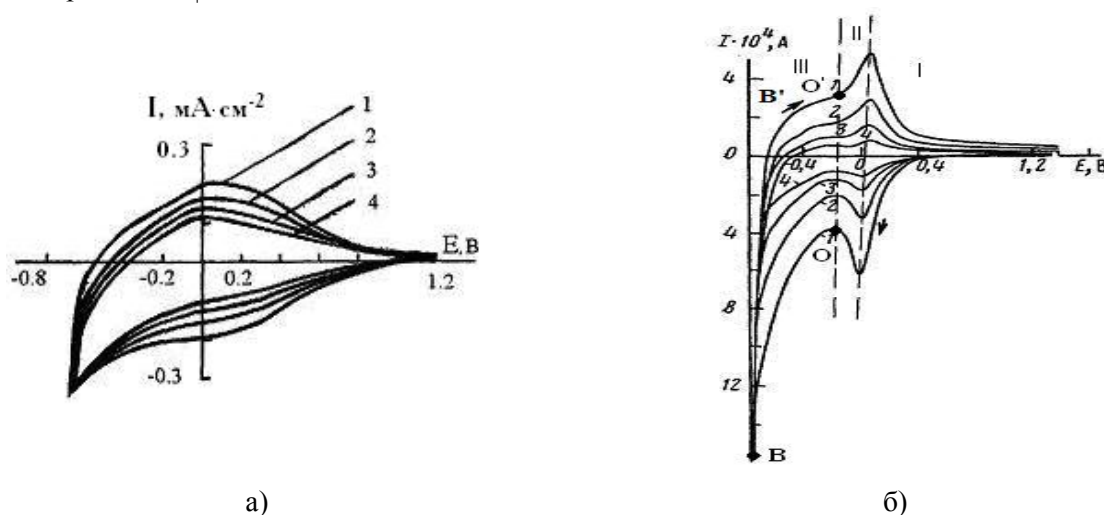


Рис. 1. Вольтамперные характеристики монокристаллов натрий-вольфрамовой бронзы состава  $\text{Na}_{0,9}\text{WO}_3$  при различных скоростях развертки потенциала, В/с: 1 – 0,08; 2 – 0,04; 3 – 0,02; 4 – 0,01:  
а – анодно необработанный монокристалл; б – анодно обработанный монокристалл.

Динамические ВАХ как монокристаллов, так и  $\alpha$ -ТП ОВБ, погруженных в жидкий электролит, дают гистерезисную петлю, т. е. токи катодной и анодной ветвей не совпадают. Природа такого различия практически не обсуждается в работах по электрохромизму, мы также не будем на этом останавливаться, так как это выходит за рамки данной работы, но немного затронем этот вопрос. Так как пики на ВАХ появляются только на окрашивающихся монокристаллах и  $\alpha$ -ТП ОВБ, возникло достаточно много моделей объясняющих эти пики и связывающих их с процессом окрашивания. Согласно одной из ранних работ по данному вопросу [2], пики на катодных и анодных ветвях ВАХ обусловлены адсорбционно – десорбционными процессами для водорода на поверхности бронз. Однако нам удалось показать что этот процесс идет либо с близким к омическому режиму прямым дырочным током через границу ОВБ/ электролит при снятии ВАХ неанодированных предварительно и потому не окрашивающихся монокристаллов  $\text{Na}_{0,9}\text{WO}_3$ , либо с нелинейным инжекционным режимом прямого дырочного тока через эту же границу для предварительно анодированного и потому окрашивающегося монокристалла ОВБ.

Рассмотрим подробнее вольтэстансные характеристики монокристаллов неспособных электрохромно окрашиваться (тип А), монокристаллов способных электрохромно окрашиваться (тип В) и  $\alpha$ -ТП ОБВ. Монокристаллы типа А – это монокристаллы, полученные электролизом из расплава и не подвергавшиеся никаким физическим, электрохимическим или химическим воздействиям. Вольтамперные и вольтэстансные характеристики этих образцов представлены на рис. 3, 4 кривыми а. Такие монокристаллы неспособны окрашиваться. Для того, чтобы их привести к монокристаллам типа В их необходимо электрохимически тренировать циклическим изменением потенциала на них. Причем тренировка может носить только анодный характер, только катодный, анодно-катодный и даже статическую выдержку при том или ином потенциале. Для перевода монокристалла типа А к монокристаллу типа В нами проводилась предварительная циклическая поляризация исходного монокристалла  $\text{Na}_{0,9}\text{WO}_3$  пилообразным изменением потенциала рабочего электрода (монокристалла) от  $\varphi_{\text{о.р.э.}} = +1,2$  В до  $\varphi_{\text{о.р.э.}} = 0$  В и обратно. Потенциал измерялся относительно электрода сравнения (хлорсеребряного), погруженного, как и рабочий электрод, в однонормальный раствор серной кислоты (1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) с помощью платинового противоиэлектрода большой площади, также погруженного в данный электролит. Подобная обработка изменяет приповерхностный объем монокристалла его поверхность. В плане изменения функциональных свойств – монокристалл обретает способность изменять цвет своей поверхности от желтого, через зеленый и синий, до красного при изменении потенциала на нем от +1,2 В до -0,6 В.

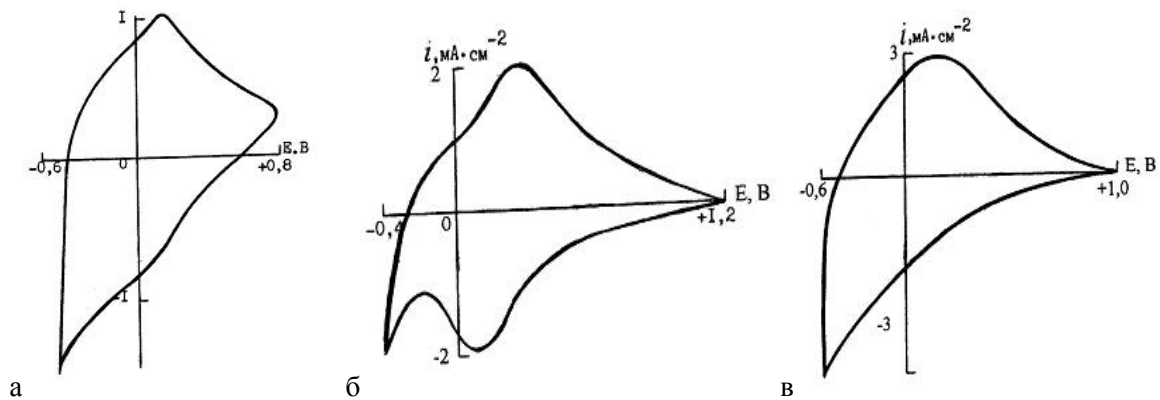


Рис. 3. ВАХ монокристаллов и тонких пленок натрий-вольфрамовых бронз: а – монокристалл типа А; б – монокристалл типа В; в – тонкая пленка состава  $\text{Na}_{0,3}\text{WO}_3$

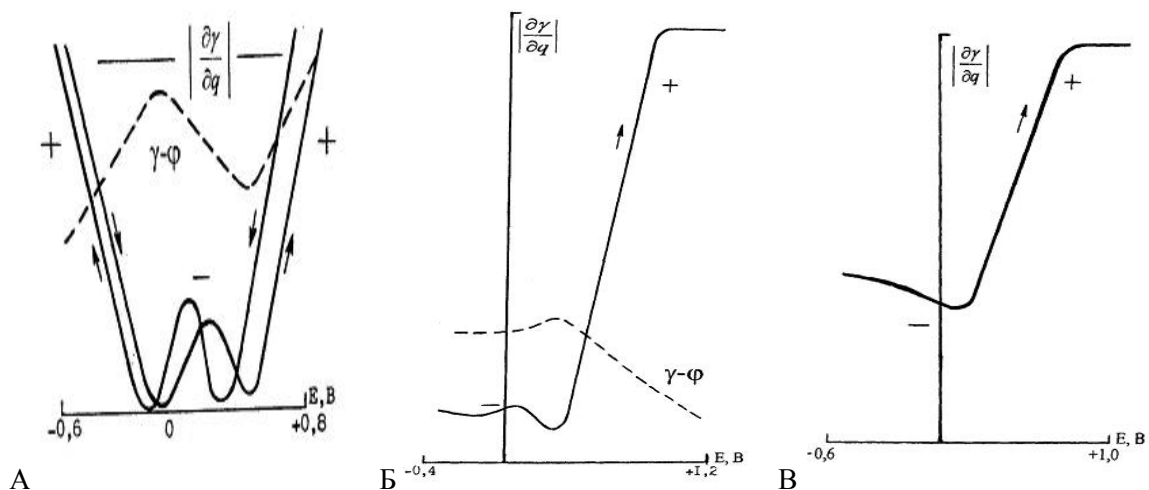


Рис. 4. ВЭХ монокристаллов и тонких пленок натрий-вольфрамовых бронз: а – монокристалл типа а; б – монокристалл типа в; в – тонкая пленка состава  $\text{Na}_{0,3}\text{WO}_3$

В плане изменения свойств электронной подсистемы, которое мы видим на ВАХ (рис. 3б) катодная ветвь изменения тока с потенциалом представляет нам картину инжекции дырок [4] в монокри-

сталл, причем на дырочные ловушки двух типов, заполняющиеся при изменении потенциала от +1,2 В до -0,1 В и от -0,2 В до -0,6 В.

Пик на катодной ветви в интервале от -0,1 В до -0,2 В является интервалом, в котором заполнение ловушек первого типа спадает довольно резко и начинается рост заполнения ловушек второго типа. Справедливость такой модели находит довольно неожиданное подтверждение на вольтэстансных характеристиках, снимаемых параллельно с вольтамперными. Схематические изображения ячеек для снятия ВАХ и ВЭХ представлены на рис. 5 и 6.

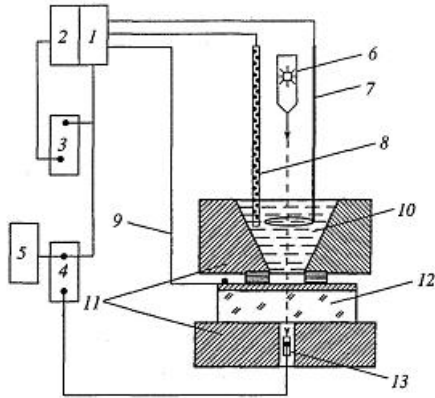


Рис. 5. Блок-схема установки для исследования вольтамперных, вольтооптических и вольтфарадных характеристик тонких пленок сложных оксидов вольфрама  $M_{0.3}WO_3$  (M-Na, K, Li, Cs): 1 – потенциостат/гальваностат; 2 – кулонометрический анализатор; 3, 4 – двухкоординатные регистрирующие приборы; 5 – генератор Г6-26; 6 – источник света (лазер); 7 – платиновый вспомогательный электрод; 8 – электрод сравнения; 9 – контактный проводник к проводящему слою; 10 – электролит; 11 – второпластовые резервуар и пластина; 12 – образец; 13 – фотодиод

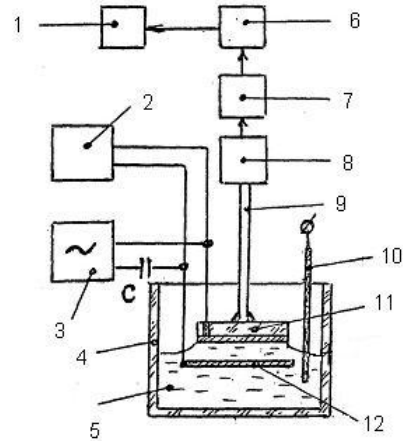


Рис. 6. Блок-схема установки для исследования вольтэстансных характеристик тонких пленок сложных оксидов вольфрама  $M_{0.3}WO_3$  (M-Na, K, Li, Cs): 1 – осциллограф; 2 – потенциостат; 3 – генератор; 4 – стакан; 5 – электролит; 6 – избирательный усилитель; 7 – предварительный усилитель; 8 – блок преобразования сигнала; 9 – звуковод; 10 – электрод сравнения; 11 – образец; 12 – вспомогательный электрод

Сравнение ВЭХ для неанодированного монокристалла (тип А) – кривая **а** рис. 4, и анодированного (тип В) – кривая **б** рис. 4, – позволяет сделать вывод о том, что для монокристаллов типа А при катодном изменении потенциала от +0,2 В до -0,6В адсорбция водорода из электролита на поверхность ОВБ происходит в заряженной форме, что ведет к значительному изменению поверхностного натяжения  $\gamma$ , проявляющемуся в резком росте дифференциальной характеристики  $\gamma$ -эстанса:  $\partial\gamma/\partial q$  – вследствие значительного кулоновского взаимодействия адсорбирующихся на поверхности ионов водорода  $H^+$ . ВЭХ анодированного монокристалла (тип В) имеет в области катодного изменения потенциала от + 0,2 В до -0,4 В слабое изменение  $\partial\gamma/\partial q$  – дифференциальной характеристики поверхностного натяжения  $\gamma$ , что возможно лишь при адсорбции водорода в атомарной форме  $H^0$  [5]. Это возможно лишь в том случае, если элементарный акт перехода электрона [6] на ион водорода  $H^+$  не затруднен и идет реакция



Но ВАХ, как мы уже сказали выше, уточняет эту картину, указывая на инжекцию дырок в валентную или, вернее всего, примесную зону в ОВБ по реакции



Подчеркнем, ВАХ уточняет эту картину инжекции дырок, а вместе ВАХ и ВЭХ дают согласованную модель инжекции дырок в ОВБ при электрохромном окрашивании, но не инжекцию протонов. Сравнение с вышеуказанными экспериментальными кривыми ВАХ и ВЭХ (кривые с рис. 3, 4) аморф-

ных тонких пленок  $\text{Na}_{0.3}\text{WO}_3$  подчеркивает единство происходящих изменений кинетических характеристик электронной подсистемы в объеме ОВБ и на границе раздела ОВБ/электролит. В функциональном плане аморфная тонкая пленка ОВБ окрашивается при этом от прозрачного состояния с коэффициентом пропускания  $T \sim 90\text{--}95\%$  до темно-синего с  $T \sim 5\text{--}10\%$  при изменении потенциала от  $+1,0\text{В}$  до  $-0,6\text{В}$  (рис. 3б). Исследования такого рода, при участии электропереноса в бинарных металлических системах при контактном плавлении методом электрокристаллизации также представляет интерес для сравнительного анализа [7–9]. Методами протонографии, как другими авторами [3], так и нами [10], установлен факт ухода атомов натрия из приповерхностного слоя на глубины от 1 нм до 30 нм в зависимости от времени предварительного анодного циклирования. Однако по непроверенным нами данным других исследований, выход натрия в электролит не обнаружен. В этом случае не следует исключать не выход натрия из монокристалла ОВБ, а изменение положения натрия в ячейке ОВБ с уходом из октаэдрической пустоты. То, что предварительное анодное циклирование приближает функциональные свойства наноразмерного приповерхностного слоя монокристалла к таковым же свойствам неупорядоченной тонкой пленки ОВБ ( $\alpha$ -ТП  $\text{Na}_{0.3}\text{WO}_3$ ,  $\text{K}_{0.3}\text{WO}_3$ ,  $\text{Li}_{0.3}\text{WO}_3$ ,  $\text{Cs}_{0.3}\text{WO}_3$ ), по нашему мнению, указывает, с одной стороны, на внесение определенной неупорядоченности в дальний и ближний порядок монокристалла, что ведет к появлению новых функциональных свойств материала, вследствие изменения характера взаимодействия электромагнитного излучения с электронной подсистемой материала, а с другой стороны, указывает на определяющую степень некоторой структурированности в неупорядоченности в ближнем и дальнем порядке аморфных тонких пленок сложных оксидов вольфрама (ОВБ), которая определяет такие же особенности функциональных свойств, как и в монокристаллах. Но если для монокристаллов требуются специальные физические, электрохимические или химические методы воздействия на материал, приводящим к определенным наноразмерным структурным изменениям, то в  $\alpha$ -ТП ОВБ это происходит спонтанно в процессе формирования такой пленки методами вакуумной конденсации.

### Библиография

1. Хуболов Б.М., Подлинов В.П. Влияние кислородных вакансий на процессы переноса в аморфных тонких пленках сложных оксидов вольфрама // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2004. № 9. С. 86–90.
2. Weber M.F., Shanks H.R., Bevolo A.J., Danielson G.C. Surface properties of sodium tungsten bronzes // *J. Electrochem. Soc.* 1980. V. 127. P. 329–333.
3. Randin J.P. Alternating current impedance characteristics of reduced and oxidised sodium-tungsten bronze electrodes // *Electrochim. Acta*. 1974. V. 19. P. 87.
4. Као К., Хуанг В. Перенос электронов в твердых телах. М.: Мир, 1984. Ч. 1. 352 с.
5. Гохштейн А.Я. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. М.: Наука, 1976. 400 с.
6. Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М. Кинетика и катализ. М.: Мир, 1978. Т. 5. 224 с.
7. Ахкубеков А.А., Савинцев А.П., Багов А.М. Кинетика формирования расплава, образующегося в результате контактного плавления, в условиях замедляющего действия электропереноса // *Расплавы*. 2005. № 1. С. 54–58.
8. Bagov A.M., Akhkubekov A.A., Akhkubekova S.N., Kumukova T.Zh. The effect of doping of lead with lithium and zinc with strontium on the kinetics and phase formation in a number of low-melting eutectic systems user in electronics and heat-transfer agents // *Nano Hybrids and Composites*. 2020. V. 28. P. 26–30.
9. Ахкубеков А.А., Савинцев А.П., Багов А.М. Влияние электропереноса на кристаллизацию и макроскопическое течение при контактном плавлении металлов // *Металлы*. 2004. № 4. С. 33–36.
10. Хуболов Б.М., Арбузов В.Я. Исследование приповерхностного слоя монокристаллов натрий-вольфрамовых бронз методами протонографии и ядерных реакций // *Вестник КБГУ. Серия «Физические науки»*. 2002. № 7. С. 23–25.

## НИЗКОФОНОВЫЙ ДЕТЕКТОР НА ОСНОВЕ СИНТИНА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ НЕЙТРИННОЙ ФИЗИКИ

Пшуков А.М., Кокоева А.А.\*, Якуба Ю.Ф., Блиева О.З.

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

\*al-aneta@mail.ru

*В работе проведены измерения образцов жидкого сцинтиллятора синтина на содержание изотопа  $^{14}\text{C}$ . Показана, что трудность в измерении потока  $pp$ -нейтрино и его спектра с помощью детектора на основе жидкого органического сцинтиллятора во многом зависит от содержания изотопа  $^{14}\text{C}$ . Изучены оптические свойства жидкого органического сцинтиллятора, проведен хроматографический анализ.*

**Ключевые слова:** жидкий органический сцинтиллятор, синтин, изотоп  $^{14}\text{C}$ , низкофоновые измерения, синтез Фишера-Тропша, хроматографический анализ.

## LOW-BACKGROUND DETECTOR BASED ON SINTIN FOR RESEARCH IN THE FIELD OF NEUTRINO PHYSICS

Pshukov A.M., Kokoeva A.A., Yakuba Yu.F., Blieva O.Z.

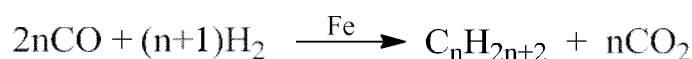
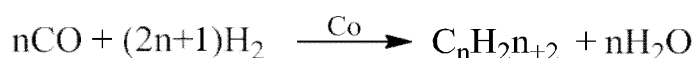
*Kabardino-Balkarian State University*

*In the work, measurements of samples of the liquid scintillator sintin for the content of the isotope  $^{14}\text{C}$  were carried out. The difficulty in measuring the  $pp$  neutrino flux and its spectrum using a detector based on a liquid organic scintillator is shown to depend largely on the content of the  $^{14}\text{C}$  isotope. The optical properties of a liquid organic scintillator have been studied, and chromatographic analysis has been performed.*

**Keywords:** liquid organic scintillator, syntin, isotope  $^{14}\text{C}$ , low-background measurements, Fischer-Tropsch synthesis, chromatographic analysis.

Одной из наиболее актуальных задач астрофизики является исследование нейтрино. В связи с этим активно обсуждается ряд проектов по созданию больших сцинтилляционных жидких детекторов для регистрации крайне редких событий, в частности, нейтринных потоков от различных природных источников [1–5]. При этом особое внимание уделяется как внешнему, так и внутреннему фону установок. Внутренний фон детектора главным образом определяется содержанием примесей радиоактивных элементов в жидком органическом сцинтилляторе. Так, трудность в измерении потока  $pp$ -нейтрино и его спектра с помощью детектора на основе жидкого органического сцинтиллятора во многом связана с радиоактивностью изотопа  $^{14}\text{C}$ , присутствующего в молекулах углеводородов нефтяного происхождения. При этом собственная концентрация  $^{14}\text{C}$  в жидкости становится основным источником фона при очень низких энергиях в жидкостных сцинтилляционных детекторах высокой чистоты. Конечная энергия  $\beta$ -распада  $^{14}\text{C}$  довольно мала,  $Q=156$  кэВ, и скорость счета часто можно снизить, установив соответствующую пороговую энергию. Однако слишком высокая концентрация  $^{14}\text{C}$  в жидкости может привести к подавлению сигнала от  $pp$ -нейтрино. Надо отметить, что для сцинтиллятора детектора Bogexino содержание изотопа  $^{14}\text{C}$  составляет  $(1,94\pm 0,09)\times 10^{-18}$  ( $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) [6, 7], а для сцинтиллятора детектора KamLAND –  $(3,98\pm 0,94)\times 10^{-18}$  ( $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) [8]. Целью работы является исследование жидкого органического сцинтиллятора на основе синтина, с пониженным содержанием  $^{14}\text{C}$ .

Известно, что синтин может быть получен из каменного угля на основе синтез-газа по методу Фишера–Тропша, который был открыт в 1920 г. Ф. Фишером и Г. Тропшем. При использовании кобальта в качестве катализатора реакция идет с образованием воды, если же использовать железо, то с образованием диоксида углерода:



В промышленности синтезом Фишера–Тропша получают линейные длинноцепные алканы, которые далее подвергают реакциям гидрокрекинга и гидроизомеризации и целью получения изо-алканов – высокооктановых компонентов моторных топлив. Прямой синтез изо-парафинов возможен при использовании бифункциональных катализаторов.

В промышленности синтезом Фишера–Тропша получают линейные длинноцепные алканы, которые далее подвергают реакциям гидрокрекинга и гидроизомеризации и целью получения изо-алканов – высокооктановых компонентов моторных топлив. Прямой синтез изо-парафинов возможен при использовании бифункциональных катализаторов.

Необходимым условием при получении синтина из каменного угля с содержанием углерода  $^{14}\text{C}$  до  $10^{-18}$ , является поиск месторождений каменного угля с пониженным содержанием углерода.

### Экспериментальная часть

Для исследования концентрации  $^{14}\text{C}$  в жидких сцинтилляторах на уровне ниже  $10^{-15}$ , что в настоящее время является нижним пределом, достигаемым методом ускорительной масс-спектрометрии (АМС) [9, 10].

В рамках разработки проекта по созданию большого сцинтилляционного детектора на БНО создана установка по измерению содержания радиоуглерода  $^{14}\text{C}$  в образцах жидкого сцинтиллятора. На нем проведены первые измерения со сцинтилляторами. Предполагается исследовать образцы сцинтилляторов с основой из растворителей, полученных из различной нефти, чтобы определить влияние месторождения на содержание  $^{14}\text{C}$ . Также будут исследованы растворители, полученные из каменного угля. В связи с последним был предложен сцинтиллятор на основе синтина.

Синтин – разработанное в СССР синтетическое высокоэнергетическое углеводородное ракетное топливо. Бесцветная, крайне текучая жидкость с лёгким приятным запахом. Синтин получают из окиси углерода и водорода, образующихся при переработке твердого топлива. В отличие от большинства других вариантов высокоэффективного углеводородного топлива, синтин является химически устойчивым и может храниться неограниченно долго. Синтин представляет собой углеводород с формулой 1-метил-1,2-дициклопропилциклопропан  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , плотностью 0,773 г/л и температурой вспышки 120 °С, температурой самовоспламенения 210 °С.

Для измерения фона был использован образец сцинтиллятора на основе синтина объемом 1340 мл. Состав смеси: шифтера РОРОР (фенилоксазол бензол) – 0,03 г/л, и сцинтиллирующей добавки РРО (2,5-дифенилоксазол) – 1 г/л.

Основные характеристики синтина, приведенные в паспорте, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Паспортные данные продукта «Синтин»

№	Наименование показателей	Норма
1	Плотность при 200 °С, кг/м <sup>3</sup> , не более	0,740–0,760
2	Фракционный состав: 10 % перегоняется при температуре, 0 °С, не ниже; 90 % перегоняется при температуре, 0 °С, не выше;	115 270
3	Зольность, в %, не более	0,005
4	Испытание на медной пластине	Выдерживает испытания
5	Кислотность, мг КОН на 100 см <sup>3</sup> продукта, не более	5,0
6	Наличие механических примесей и воды (H <sub>2</sub> O)	Отсутствие



Исследование хроматографического анализа проводилось на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000 м», капиллярной колонки Petroscol DH производитель Supelco, длина 100 метров, диаметр 0.25 мм стартовая температура 70 °С, конечная 170 °С, Объем, 1 мкл. Хроматограф оснащен модулем ПИД/ПИД, который предназначен для анализа методом газовой хроматографии большинства органических соединений, в том числе углеводородных топлив и газов, спиртосодержащих соединений и так далее. Модуль содержит два независимых канала разделения, каждый из которых состоит из испарителя, хроматографической колонки и пламенно-ионизационного детектора (ПИД). Принцип действия ПИД основан на ионизации анализируемых соединений, происходящей при их сгорании в водородном пламени, за счет окисления углерода.

Исследование оптических свойств синтина и сцинтилляторов на его основе проводилось на спектрофотометре ПЭ-3000УФ, со спектральным диапазоном от вакуумного ультрафиолетового (УФ) излучения 190 нм, до инфракрасного (ИК) излучения 1100 нм, спектральной полосой пропускания 1,8 нм, разрешением 0,1 нм.

## Обсуждение результатов

*1. Хроматографический анализ синтина.* Поскольку прилагаемый к продукту «Синтин» паспорт не содержит сведений о его составе как количественном, так и качественном, а для дальнейшей исследовательской работы необходимы эти сведения, то решение подобной задачи возможно путем хроматографического анализа, позволяющего идентифицировать составные компоненты и определить их количественное содержание. Результат анализа приведен на рис. 1.

Судя по хроматограмме, синтин это четырехкомпонентный раствор, время удерживания первого наиболее летучего компонента ~96 с, второго компонента ~119 с, третьего компонента ~153 с, четвертого компонента ~202 с.

Возможно, синтин является продуктом синтеза, и идентификация пиков, которая осуществима лишь при наличии эталонных образцов органических соединений, позволит продублировать этот раствор в лабораторных условиях. В случае подтверждения возможности использования сцинтиллятора на основе предлагаемого синтина будет продолжена работа по идентификации компонентов и получению продукта в собственных лабораторных условиях.

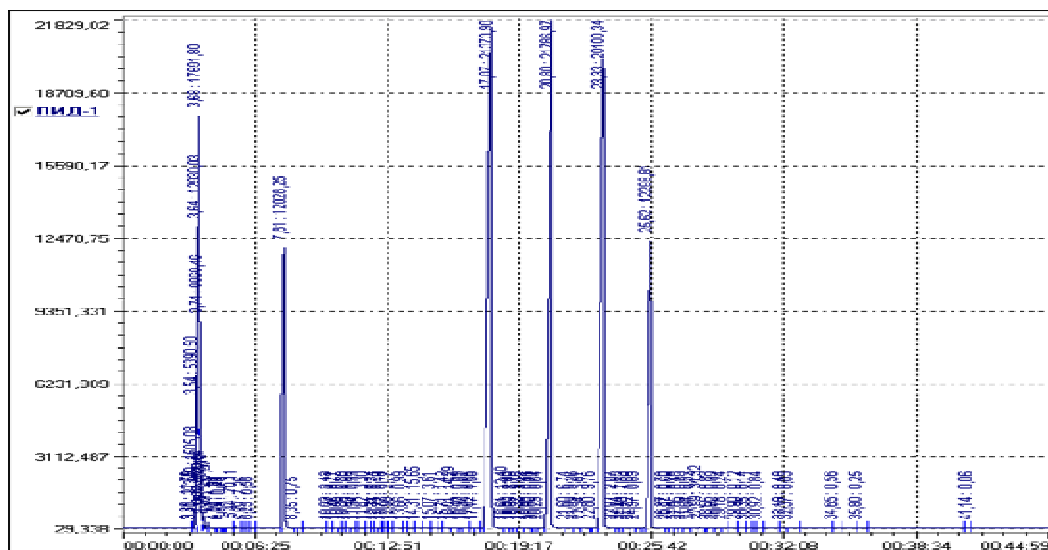


Рис. 1. Хроматограмма синтина

*2. Оптические и люминесцентные свойства синтина.* Определение максимума поглощения собственн синтина проводилось в диапазоне 190–340 нм в кварцевой кювете 1 см и составило около 262 нм (ширина на полувысоте 241–272 нм). Результат измерения приведен на рис. 2.

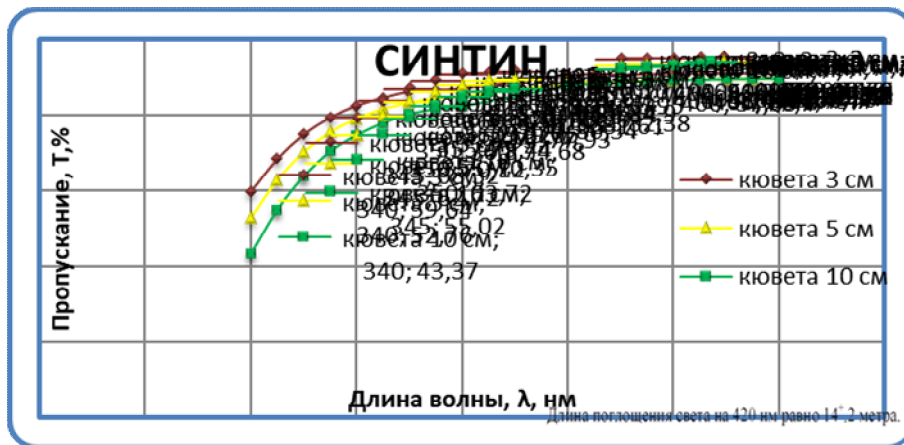


Рис. 2. Спектр поглощения синтина в диапазоне длин волн 190–340 нм

Для получения информации об оптической стабильности исследуемого синтиллятора, авторами был приготовлен синтиллятор с обозначенным выше содержанием основных компонентов и снят спектр поглощения в диапазоне 190–1100 нм. Через 2 года был снова получен спектр поглощения приготовленного ранее синтиллятора. Результаты представлены на рис. 3.

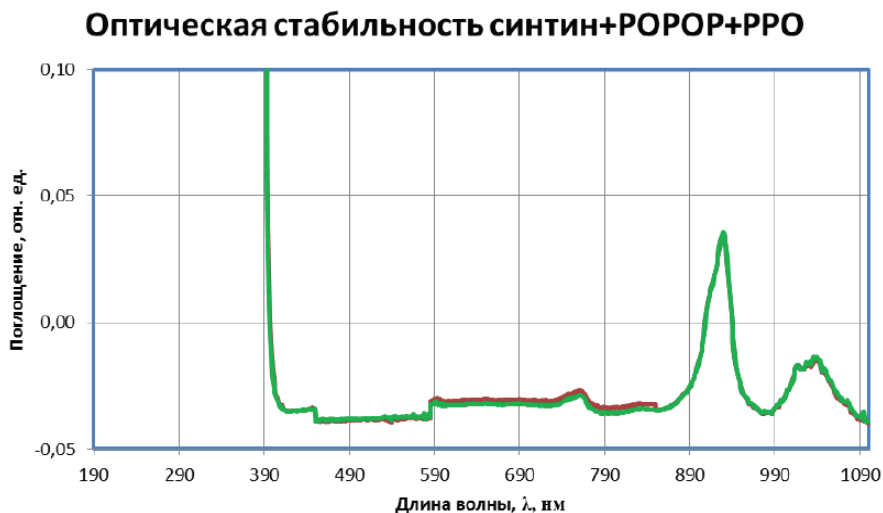


Рис. 3. Спектры поглощения раствора синтин+РРО+РОРОР, снятые с разницей в 2 года

Спектры поглощения, снятые с разницей в два года для одного и того же раствора синтиллятора, имеют практически идентичный рисунок, что дает возможность предположить наличие оптической стабильности синтиллятора за выбранный отрезок времени.

3. Низкофоновые измерения. Создание синтиллятора с пониженным содержанием изотопа  $^{14}\text{C}$ , является актуальным. В этой связи, наряду с оптическими и люминесцентными свойствами будущего синтиллятора, содержание изотопа  $^{14}\text{C}$  является определяющим критерием. Измерение содержания  $^{14}\text{C}$  в образце синтин+РРО+РОРОР объемом 1340 мл проводилось с помощью детектора малого объема в низкофоновой камере в БНО ИЯИ РАН. Центральная часть детекторной установки на котором проводились измерения состоит из двух низкорadioактивных ФЭУ (3" ET 9302B), двух акриловых световодов и кварцевого (или акрилового) сосуда. Сосуд и световоды обернуты светоотражающей пленкой VM2000.

Защита от  $\gamma$ - и нейтронного фона дополняется толстыми слоями (10–15 см) меди и свинца вокруг центральной части. Слой парафина (около 10 см, как внешний слой) также можно использовать для термализации нейтронов из породы.

Провели 6 сеансов измерения содержания изотопа  $^{14}\text{C}$  с калибровками между сеансами. Результаты измерения индивидуальных сеансов представлены в табл. 2. Видно, что среднее значение величины

отношения  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  лежит в интервале от  $4,9 \times 10^{-18}$  до  $1,6 \times 10^{-17}$ . Это сравнимо с приведенными выше результатами детектора Bogehino.

Таблица 2

Измерения содержания изотопа  $^{14}\text{C}$  с калибровками

№	Дата	Время измерения, часы	Содержание $^{14}\text{C}$
1	24–27 июля	66,03 часа	$4,97 \times 10^{-18}$
2	27–29 июля	41,83 часа	$3,23 \times 10^{-17}$
3	29–30 июля	21,83 часа	$8,58 \times 10^{-17}$
4	30–31 июля	15,24 часа	$1,74 \times 10^{-17}$
5	2–4 августа	43,48 часа	$4,04 \times 10^{-17}$
6	4–12 августа	183,58 часа	$1,64 \times 10^{-17}$

На рис. 4 представлены спектры суммарного измерения фона детектора за время измерения 371,99 часов. После вычитания бета-спектра  $^{14}\text{C}$  получается гамма-фон, приведенный на рис. 5.

Окончательный результат по измерению величины  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  по всем данным приведен в табл. 3.

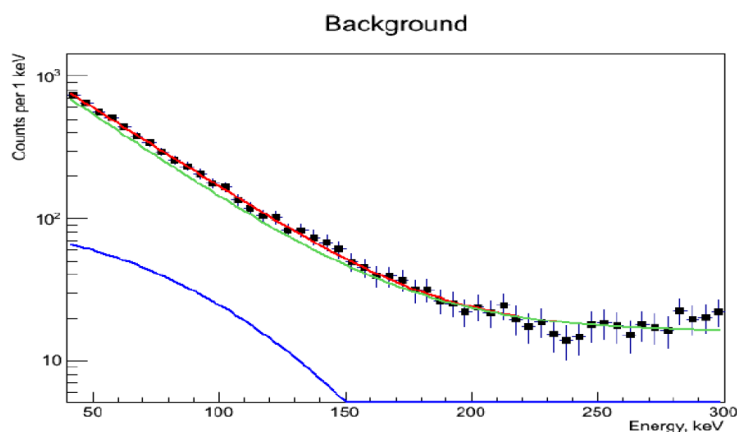


Рис. 4. Спектр фона в логарифмической шкале с вычленным бета-спектром  $^{14}\text{C}$

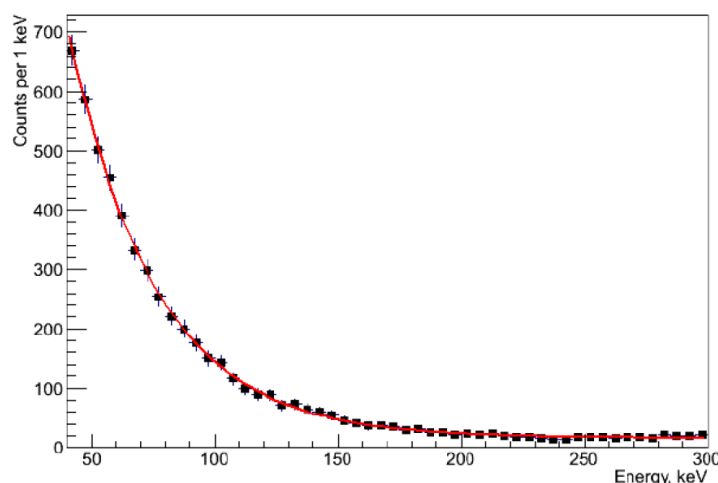


Рис. 5. Спектр гамма-фона после вычитания бета-спектра  $^{14}\text{C}$

Результаты измерений  $^{14}\text{C}$  в сцинтилляторах

Вещество	Время измерения, часы	Объем, мл	$^{14}\text{C}/^{12}\text{C} \times 10^{-17}$
Синтин	370,87	1340	2,5±2,1
ЛАБ	135,53	1360	4,7±3,3
Ксилол (уголь)	319,0	1370	24,5±4,2
Ксилол (нефть)	208,07	1360	13,2±3,5

Данное исследование образца является ориентировочным и не окончательным, поскольку время проведения эксперимента ничтожно мало для того, чтобы делать заключительные выводы по данному образцу, однако, вполне достаточно, чтобы судить о возможности и целесообразности, как увеличения времени эксперимента, так и устранения сопутствующих систематических ошибок.

### Заключение

Полученные результаты показали, что содержание  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  в синтине промышленного производства превышает значения, полученные в сцинтилляторе детектора Borexino. Среднее значение  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  за период измерений в 371,99 часов составило  $(2,5 \pm 2,1) \times 10^{-17}$ .

Дальнейшие планы включают изучение месторождений каменного угля на содержание  $^{14}\text{C}$ , с целью получения из них органического растворителя синтина с использованием технологии синтеза Фишера–Тропша.

Этот синтин будет использоваться в качестве жидкого органического сцинтиллятора для детекторов нейтрино. Для повышения чувствительности установки для измерения содержания радиоурана  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  в образцах жидкого сцинтиллятора на основе синтина требуется новый детектор с уменьшенным фоном и увеличенным объемом. Такой детектор объемом 4 литра уже разработан. Для достижения поставленных целей необходимо провести дополнительные исследования, включая определение содержания изотопа углерода  $^{14}\text{C}$  в синтинах различного происхождения, нефтяные и каменноугольные отложения.

### 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. Wurm Michael, Beacom John F., Bezrukov Leonid et al. The next-generation liquidsцинтиллятор neutrino observatory LENA. White Paper ArXiv: 1104.5620 [astro-ph. IM].
3. Learned John G., Dye Stephen T. and Pakvasa Sandip, Hano-Hano. A deep ocean antineutrino detector for unique neutrino physics geophysics studies. arXiv: 0810.4975 [hep-ex].
4. 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.
5. Adam T., An F., An G., An Q., Anfimov N., Antonelli V., Baccolo G., Baldoncini M., Baussan E., Bellato M., Bezrukov L., Djuric D.Z. JUNO Conceptual Design Report. // *Phys. Rev. Lett.* 2015. V. 75, N 6. P. 328.
6. Arpesella C., Back H.O., Balata M., Bellini G.B. Direct Measurement of the Be-7 Solar Neutrino Flux with 192 Days of Borexino Data // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 39, N 12. P. 101.
7. Angelo D.D., Bellini G., Benziger J. et al., Recent Borexino results and prospects for near future. arXiv: 1405.1779 [hep-ex].
8. Abe S., Ebihara T., Enomoto S., Furuno K., Gando Y., Ichimura K., Ikeda H., Inoue K., Kibe Y., Kishimoto Y., Koga M., Kozlov A., Minekawa Y., Mitsui T., Nakajima K., Nakajima K., Nakamura K., Nakamura M., Owada K., Shimizu I., Shimizu Y., Shirai J., Suekane F., Suzuki A., Takemoto Y., Tamae K., Terashima A., Watanabe H. Precision Measurement of Neutrino Oscillation Parameters with KamLAND // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 1, N 1. P. 52-61.

9. Пшуков А.М., Умеров Ш.И. Жидкий сцинтиллятор на основе синтина // Препринт ИЯИ РАН 1442/2019. М., 2019. 18 с.

10. Varabanov I., Bezrukov L., Resconi E., Schonert S., The  $^{14}\text{C}$  abundance in liquid organic scintillators and oil. Препринт ИЯИ РАН 1316/2012. М., 2019. 9 с.

11. Барабанов И.Р., Новикова Г.Я., Синев В.В., Янович Е.А., Исследование природных потоков нейтрино при помощи сцинтилляционного детектора большого объема на Баксане. Препринт ИЯИ РАН 1228/2009. М., 2009. 12 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПТФЭ МАТРИЦЫ С ДОБАВЛЕНИЕМ  
ДИОКСИДА ТИТАНА РАЗЛИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ**

**Сосунов А.М.\*, Комлев А.Е., Алтынников А.Г., Платонов Р.А., Кудрявцева Д.А.**

**Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»  
им. В.И. Ульянова (Ленина)**

**\*3xempl@gmail.com**

*Технология печатных плат является наиболее распространённой в современном электронном приборостроении. Платы для СВЧ диапазона частот изготавливают на основе фольгированных композитных материалов, в частности, на основе политетрафторэтилена. В данный момент отечественное производство подобного класса материалов отсутствует. Информация, касающаяся зарубежной технологии изготовления материала и влияния наполнителя на характеристики композитного материала, является закрытой. Поэтому актуальной задачей является поиск и исследование свойств композитных материалов для СВЧ применения со свойствами аналогичными зарубежным аналогам.*

**Ключевые слова:** СВЧ материалы, диэлектрический композит, политетрафторэтилен, диоксид титана.

**INVESTIGATION OF THE ELECTROPHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES  
OF A COMPOSITE MATERIAL BASED ON A PTFE MATRIX WITH AN ADDITION  
OF TITANIUM DIOXIDE OF VARIOUS CRYSTAL STRUCTURE**

**Sosunov A.M., Komlev A.E., Altynnikov A.G., Platonov R.A., Kudryavtseva D.A.**

**Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»**

*The technology of printed circuit boards is the most common in modern electronic instrumentation. Manufacturing of microwave frequency range boards is based on foil composite materials, in particular, polytetrafluoroethylene. At the moment, there is no local production of such materials. Information about foreign manufacturing technology of this material and the influence of the filler on the characteristics of the composite material is closed. Therefore, an actual task is to search and study properties of composite materials for microwave applications with properties similar to foreign analogues.*

**Keywords:** microwave materials, dielectric composite, polytetrafluoroethylene, titanium dioxide.

**Введение**

Диэлектрические материалы находят широкое применение в различных областях науки и техники [1–3]. С точки зрения микроэлектроники композиционные диэлектрические материалы являются одним из базовых материалов в технологии изготовления печатных плат СВЧ диапазона [4–7]. В виду специфики разработки СВЧ устройств возникает ряд требований к электрофизическим параметрам (в частности, диэлектрическая постоянная ( $\epsilon_r$ ), тангенсам угла диэлектрических потерь ( $\operatorname{tg} \delta$ ), проводимости металлизированной поверхности и т. д.) композитных диэлектриков. Большая часть фольгированных диэлектрических ламинатов, доступных на мировом рынке, изготавливается на основе политетрафторэтилена (фторопласт-4, ПТФЭ). В качестве диэлектрической матрицы композитного материала, как правило, используются различные смолы и полимерные диэлектрики. В частности, широкое применение находит политетрафторэтилен (ПТФЭ), благодаря таким свойствам как высокая температура плавления,

что позволяет проводить технологические операции поверхностного монтажа электронных элементов и компонентов на печатную плату устройства, а также низкие значения тангенса угла диэлектрических потерь в широком диапазоне частот. Подтверждением этому является использование ПТФЭ в сериях СВЧ ламинатов, выпускаемых компаниями Rogers Inc. и Taconic, являющихся крупнейшими производителями материалов для изготовления СВЧ печатных плат [8–10]. Одним из способов изменения величины  $\epsilon_r$  является введение керамических порошков с более высокой диэлектрической постоянной в матрицу ПТФЭ, в частности диоксид титана, титанат стронция, диоксид кремния и т. д.

В данной работе проведено исследование свойств композитного материала на основе ПТФЭ с добавками порошков  $TiO_2$  различной кристаллической структуры, а именно рутил и анатаз при различной концентрации. В частности, исследованы диэлектрическая постоянная и уровень диэлектрических потерь на частотах 8–12 ГГц, а также механические свойства композитного материала на основе ПТФЭ. Отмечено различие механических свойств и диэлектрической постоянной в зависимости от кристаллической структуры вводимой добавки.

### **Изготовление экспериментальных образцов**

Неметаллизированные образцы композитного материала для проведения исследований были изготовлены блочным способом по технологии холодного прессования. Для изготовления был использован фторопласт Ф-4Т25 производства АО «ГаллоПолимер Пермь» с размером частиц 25 мкм и порошок оксида титана типа ОСЧ-7-3 различной кристаллической модификации с размером частиц 45–46 мкм.

В процессе транспортировки и хранения исходного материала на поверхности частиц порошка ПТФЭ может конденсироваться влага, поэтому порошок перед смешиванием и прессованием должен быть или термостатирован при температуре не ниже 21 °С в течение 24 ч или высушен в сушильном шкафу. В рамках данной работы при изготовлении образцов компоненты подготавливались в сушильном шкафу АРСМЗ 009.000 при температуре (150±10) °С до достижения уровня влажности не более 0,02 %.

Композицию Ф-4ТМ и оксида титана готовили на лабораторном смесителе из нержавеющей стали. Смеситель представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат вместимостью 2 л с трёхъярусной пропеллерной мешалкой верхнеприводного типа. Частота вращения вала 800 об/мин. Компоненты смеси порциями загружали в смеситель при вращающейся мешалке через верхние лючки. Перед смешением необходимые навески фторопласта и наполнителя захлаживали до температуры минус 20 °С. Для снятия статического заряда, возникающего при перемешивании, аппарат заземляли. Время смешивания составляло 20 мин.

Из полученной композиции на холоде прессовали пластину. Для этого навеску композиции массой 55 г пропускали через рыхлитель с сеткой 2Н. Затем равномерно распределяли в пресс-форме с внутренними размерами (130×100×50) мм<sup>3</sup> и прессовали при давлении (300±25) кгс/см<sup>2</sup> с выдержкой 1 минута на гидравлическом прессе ГМС-50. Полученную пластину размерами (130×100×2) мм<sup>3</sup> загружали в термопечь с циркуляцией воздуха при температуре 200 °С, затем температуру поднимали со скоростью

1 °С/мин до 360 °С, и выдерживали в течении 6 ч. с последующим медленным охлаждением (не более 1 °С/мин) до 200 °С. После этого пластину выгружали в асбестовое одеяло и охлаждали на воздухе до комнатной температуры. В рамках работы был изготовлен целый ряд образцов с различным содержанием добавок керамического наполнителя, фотографии которых, сделанные с помощью сканирующего электронного микроскопа, представлены на рис. 1).

Исследовались поперечные срезы экспериментальных образцов композитного материала. Структура образцов равномерная, поры отсутствуют. Видно, что с увеличением концентрации диоксида титана начинает проявляться мозаичность структуры, приводящая к ухудшению механических свойств.

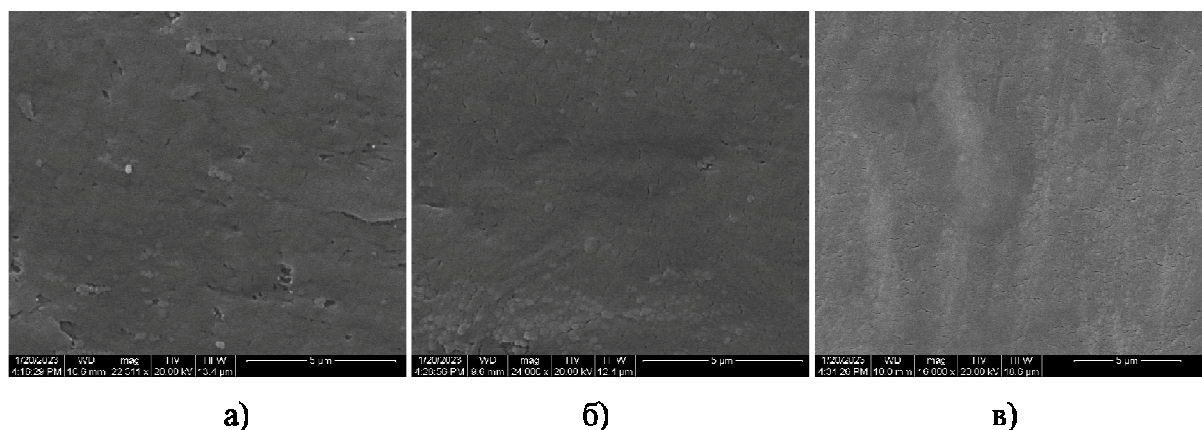


Рис. 1. Структура среза изготовленных экспериментальных образцов с содержанием диоксида титана: а) 5 %; б) 10 %; в) 15 %

### Методика измерений

Исследование электрофизических параметров материалов осуществлялось при помощи метода Николсона–Росса–Вейра [11, 12]. Этот метод предполагает измерение S-параметров волноводной линии передачи, включающей исследуемый материал. С помощью пересчета S-параметров была получена диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь.

Измеренные параметры рассеяния линии передачи могут быть записаны как функция коэффициента отражения ( $\Gamma$ ), который содержит импеданс неизвестной среды, и как функция коэффициента передачи ( $T$ ), содержащий постоянную распространения неизвестной среды:

$$S_{11} = \frac{\Gamma(1-\Gamma^2)}{1-\Gamma^2\Gamma^2}, S_{21} = \frac{T(1-\Gamma^2)}{1-\Gamma^2\Gamma^2} \quad (1)$$

Коэффициент отражения может быть выражен следующим выражением:

$$\Gamma = K \pm \sqrt{K^2 - 1}, \quad (2)$$

где параметр  $K = (S_{11}^2 - S_{21}^2 + 1) / 2S_{11}$  – является функцией S-параметров. Стоит отметить, что знак в формуле (2) характеризуется неоднозначностью знака и определяется из значения модуля коэффициента отражения  $|\Gamma| \leq 1$ . Если необходимо оценить только диэлектрическую и магнитную проницаемость, то выбор знака неважен, поскольку эти параметры являются произведением импеданса среды, а также ее постоянной распространения, и правильный знак всегда восстанавливается [13].

Коэффициент передачи вычисляется исходя из следующего выражения:

$$T = \frac{S_{11} + S_{21} - \Gamma}{1 - (S_{11} - S_{21})\Gamma} \quad (3)$$

Магнитная проницаемость вычисляется, согласно выражению:

$$\mu_r = \frac{1 + \Gamma}{\Lambda(1 - \Gamma) \sqrt{\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda_c^2}}}, \quad (4)$$

где  $\lambda_0$  – длина волны в свободном пространстве,  $\lambda_c$  – критическая длина волны в волноводе,  $\Lambda$  – постоянная распространения, которая может быть получена путем применения натурального логарифма к комплексной переменной коэффициента передачи  $T$ .

$$\frac{1}{\Lambda^2} = \left( \frac{\mu_r \epsilon_r}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda_c^2} \right) = - \left[ \frac{1}{2\pi L} \ln \left( \frac{1}{T} \right) \right]^2, \quad (5)$$

где  $L$  – длина исследуемого образца,  $\epsilon_r$  – диэлектрическая проницаемость исследуемого материала.

Выражение для диэлектрической проницаемости принимает вид:

$$\epsilon_r = \frac{\lambda_0^2}{\mu_r} \left( \frac{1}{\lambda_c^2} - \left[ \frac{1}{2\pi L} \ln \left( \frac{1}{T} \right) \right]^2 \right). \quad (6)$$

Алгоритм расчета комплексной диэлектрической и магнитной проницаемости был реализован в среде MatLab.



Измерительный стенд на основе ВАЦ Планар Кобальт С4420 использовался для определения электрофизических параметров материалов в рабочем диапазоне волновода стандарта WR90 с поперечным размером  $22,90 \times 10,16$  мм<sup>2</sup>. В состав макета входит пара коаксиально-волноводных переходов и измерительная ячейка, представляющая собой отрезок волновода четверть длины волны, в которую помещается исследуемый образец.

### Анализ результатов

В природе диоксид титана встречается в трех различных кристаллических модификациях, соответствующих трем разным кристаллическим структурам, стабильным при обычных температурах: рутил, анатаз (или октаэдрит) и брукит. Данные модификации отличаются между собой такими параметрами как плотность, коэффициент преломления, диэлектрическая постоянная и т. д. В связи с этим целесообразно провести исследования свойств композитных материалов, изготовленных с использованием различных кристаллических модификаций. Был изготовлен ряд экспериментальных образцов с 5 %, 15 % и 20 % содержанием диоксида титана с кристаллической структурой рутил и анатаз. Результаты измерения диэлектрической постоянной данных образцов приведены на рис. 2. Экспериментальные исследования показывают, что величина диэлектрической постоянной у композита на основе ПТФЭ и анатаза значительно выше, чем у композита, изготовленного с рутилом.

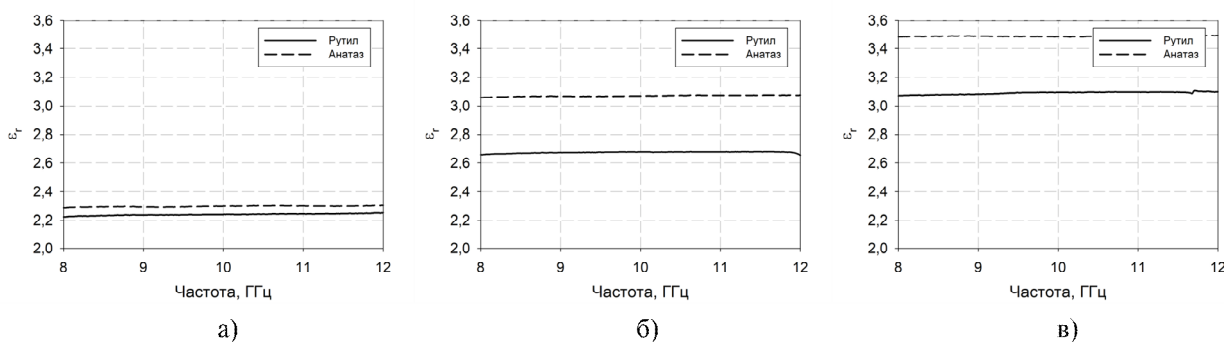


Рис. 2. Частотные зависимости величины диэлектрической постоянной образцов композитного материала с 5 % (рис. а), 15 % (рис. б) и 20 % (рис. в) с содержанием диоксида титана с различной кристаллической фазой

Результаты исследования механических свойств исследуемых материалов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Механические свойства исследуемых материалов

Кристаллическая структура TiO <sub>2</sub>	Процентное содержание TiO <sub>2</sub> в композите, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %
Рутил	5	2,129	21,4	287
Анатаз	5	2,2	31,3	337
Рутил	15	2,087	19,3	273
Анатаз	15	2,273	25,5	307
Рутил	20	2,065	18,2	280
Анатаз	20	2,293	21,8	300

Анализ экспериментальных результатов показывает, что использование керамической добавки диоксида титана модификации анатаз позволило достичь больших значений диэлектрической постоянной без существенного ухудшения механических свойств.

### **Заключение**

В ходе работы были изготовлены экспериментальные образцы диэлектрического композитного материала на основе ПТФЭ с добавлением диоксида титана различной кристаллической структуры. Методом Николсона-Росса-Вейра было проведено экспериментальное исследование электрофизических параметров изготовленных образцов, а именно диэлектрической постоянной и величин тангенса угла диэлектрических потерь в диапазоне частот 8–12 ГГц. Помимо этого, было исследовано влияние добавок диоксида титана на механические свойства композитного материала. Показано, что при одинаковых процентных содержаниях, добавление  $\text{TiO}_2$  с кристаллической структурой анатаз ведет к большему увеличению значения диэлектрической проницаемости композитного материала по сравнению с использованием добавки диоксида титана с кристаллической структурой рутил. Отмечено, что при малом процентном содержании добавки диоксида титана (5–10 %) наблюдается отличие в механических свойствах композитного материала в зависимости от кристаллической структуры добавки. При большем увеличении (до 20 %) разница в механических свойствах исследованных образцов была минимальна.

*Исследование выполнено в рамках государственного задания № 075-01438-22-07 от 28 октября 2022 года (FSEE-2022-0019).*

### **Библиография**

1. Zou K. et al. Recent advances in lead-free dielectric materials for energy storage // *Materials Research Bulletin*. 2019. V. 113. P. 190–201.
2. Shi R. et al. Flexible and transparent capacitive pressure sensor with patterned microstructured composite rubber dielectric for wearable touch keyboard application // *Science China Materials*. 2018. V. 61, N 12. P. 1587-1595.
3. Xie J. et al. Research progress of high dielectric constant zirconia-based materials for gate dielectric application // *Coatings*. 2020. V. 10, N 7. P. 698.
4. Belous A. et al. Microwave composite dielectrics based on magnesium titanates // *Journal of the European Ceramic Society*. 2007. V. 27, N 8-9. P. 2963–2966.
5. Castles F. et al. Microwave dielectric characterisation of 3D-printed BaTiO<sub>3</sub>/ABS polymer composites // *Scientific reports*. 2016. V. 6, N 1. P. 1–8.
6. Peng R. et al. High-performance microwave dielectric composite ceramics sintered at low temperature without sintering-aids // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. V. 831. P. 154878.
7. Nikitin A.A. et al. Electromagnonic crystals based on ferrite–ferroelectric–ferrite multilayers // *IET Microwaves, Antennas & Propagation*. 2020. V. 14, N 12. P. 1304–1309.
8. Paillard M. et al. Multilayer RF PCB for space applications: technological and interconnections trade-off // *2005 European Microwave Conference. IEEE*. 2005. V. 3. P.1642.
9. Ye Y., Guo T. L. Hole metallisation technology for microwave printed circuit board // *Transactions of the IMF*. 2009. V. 87, N 4. P. 217–220.
10. Fuscaldo W. et al. Broadband Dielectric Characterization of High-Permittivity Rogers Substrates via Terahertz Time-Domain Spectroscopy in Reflection Mode // *Applied Sciences*. 2022. V. 12, N 16. P. 8259.
11. Luukkonen O., Maslovski S.I., Tretyakov S.A. A stepwise Nicolson–Ross–Weir-based material parameter extraction method // *IEEE antennas and wireless propagation letters*. 2011. V. 10. P. 1295–1298.
12. Rothwell E.J. et al. Analysis of the Nicolson-Ross-Weir method for characterizing the electromagnetic properties of engineered materials // *Progress In Electromagnetics Research*. 2016. V. 157. P. 31–47.
13. Arslanagić S. et al. A Review of the Scattering-Parameter Extraction Method with Clarification of Ambiguity Issues in Relation to Metamaterial Homogenization. *IEEE Antennas Propag. Mag.* 2013. V. 55. P. 91–106.

## СНИЖЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИНЖЕКЦИИ ГОРЯЧИХ НОСИТЕЛЕЙ АКЦЕПТОРНЫМ ЛЕГИРОВАНИЕМ ПОЛИКРЕМНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ЗАТВОРА КМДП СТРУКТУР

<sup>1</sup>Черкесова Н.В.\*, <sup>1</sup>Мустафаев Г.А., <sup>2</sup>Мустафаев А.Г.

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

<sup>2</sup>Дагестанский государственный университет народного хозяйства

\*natasha07\_2002@mail.ru

*Разработана технология формирования КМДП структур, в котором оба типа полевых транзисторов имеют  $p^+$ -легирование поликремниевых электродов затвора. Проведено исследование предпороговых характеристик и ВАХ стока для полевых транзисторов со скрытым  $n$ -каналом и затвором из  $p^+$ -поликремния и зависимости тока стока и динамической проводимости от длины канала полевых транзисторов со скрытым  $n$ -каналом. Показано, что эти приборы характеризуются снижением порогового напряжения при уменьшении толщины окисла затвора от 17,5 до 11 нм и возрастанием динамической проводимости. Показано, что высокие значения эффективной подвижности электронов, тока стока в насыщении и динамической подвижности для полевых транзисторов со скрытым  $n$ -каналом и затвором из  $p^+$ -поликремния обусловлены уменьшением рассеяния электронов на поверхности раздела  $Si/SiO_2$ , а небольшое увеличение глубины пика поля в структуре полевых транзисторов уменьшает скорость деградации под воздействием горячих электронов, инжектируемых через поверхность раздела  $Si/SiO_2$ .*

**Ключевые слова:** имплантация примесей, поликремний, эффекты короткого канала, концентрация примеси, инъекции горячих носителей, изолирующий слой, динамическая проводимость, пороговое напряжение, длина канала.

## REDUCING THE EFFECT OF INJECTION OF HOT CARRIERS BY ACCEPTOR ALLOYING OF POLYSILICON GATE ELECTRODES OF THE MIS STRUCTURES

<sup>1</sup>Cherkesova N.V., <sup>1</sup>Mustafaev G.A., <sup>2</sup>Mustafaev A.G.

<sup>1</sup>Kabardino-Balkarian State University named after Kh.M. Berbekov

<sup>2</sup>Dagestan State University of National Economy

*A technique for forming CMIS structures has been devised, in which both types of field-effect transistors contain polysilicon gate electrodes doped with  $p^+$ -doping. The pre-threshold and flow characteristics of field-effect transistors with a hidden  $n$ -channel and a gate made of  $p^+$ -polysilicon were investigated, as well as the dependence of the drain current and dynamic conductivity on the channel length of field-effect transistors with a hidden  $n$ -channel. It is demonstrated that these devices have a lower threshold voltage as the thickness of the gate oxide is reduced from 17.5 to 11 nm, as well as an improvement in dynamic conductivity. It is demonstrated that the high values of effective electron mobility, saturation drain current, and dynamic mobility for field-effect transistors with a hidden  $n$ -channel and a gate made of  $p^+$ -polysilicon are due to a decrease in electron scattering at the  $Si/SiO_2$  interface, and a slight increase in the depth of the field peak in the structure of field-effect transistors reduces the rate of degradation under the influence of hot electrons injected through the  $Si/SiO_2$  interface.*

**Keywords:** implantation process, polysilicone, short-channel effect, dopant concentration, hot-carrier injection, insulating course, dynamic conductivity, voltage threshold, channel length.

## **Введение**

Многие технологии КМДП ИС с субмикронными размерами элементов используют легирование поликремния в процессе имплантации для создания областей истока/стока, т. е.  $n^+$ -легирование для  $n$ -канальных полевых транзисторов (ПТ) и  $p^+$ -легирование для  $p$ -канальных ПТ [1–4]. Это позволяет компенсировать эффекты короткого канала (для  $p$ -канальных ПТ), однако, создает ряд технологических сложностей. Во-первых, из-за различия значений работы выхода для двух типов ПТ приходится также различным образом проводить имплантацию примесей для коррекции пороговых напряжений; вдобавок, по меньшей мере для одной из этих операций необходимо предварительно формировать маску. Во-вторых, легирование электрода затвора одновременно с областями истока/стока неудобно в том отношении, что для активных областей требуется малая глубина перехода, а для затвора необходима максимальная концентрация примеси на поверхности раздела с диэлектриком, чтобы в дальнейшем исключить обеднение поликремния и снижение тока истока. С уменьшением длины затвора это расхождение становится все более выраженным. Нередко эту проблему решают путем уменьшения толщины слоя поликремния для создания затворов, но в результате уменьшается также толщина слоя окисла на боковой поверхности электродов затвора и ухудшаются возможности формирования слаболегированного переходного участка стока, для ослабления инжекции горячих носителей [5–7].

## **Результаты и обсуждение**

В работе исследован вариант технологии КМДП ИС, в котором оба типа ПТ имеют  $p^+$ -легирование поликремниевых электродов затвора. При этом используются преимущества ПТ с поверхностным  $p$ -каналом и исключаются проблемы, обсуждавшиеся выше. В результате  $p^+$ -легирования поликремниевых затворов создаются ПТ со скрытым  $n$ -каналом, чувствительные к эффектам короткого канала; однако эти эффекты легче компенсировать, чем в случае ПТ со скрытым  $p$ -каналом – имплантация ионов As и Sb для создания мелкозалегающих переходов истока/стока и коррекции порогового напряжения осуществляется проще, чем имплантация бора В [8]. В работе исследованы преимущества процесса  $p^+$ -легирования без использования маски для создания приборов с длиной затворов 0,5 мкм.

Экспериментальная технология КМДП ИС предусматривает создание  $n$ - и  $p$ -карманов с поверхностной концентрацией примесей в области канала  $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ; изоляция приборов обеспечивается по методу локального окисления [4]. Перед выращиванием окисла затвора, чтобы исключить радиационные дефекты, проводят имплантацию As (10 кВ) либо Sb (12 кВ) с дозами  $1,4 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$  для задания порогового напряжения. При этом, согласно данным моделирования по программе SUPREMO, глубина перехода между формируемым таким образом слоем и  $p$ -карманом определяется в основном диффузией примеси на этапе поверхностного окисления электрода затвора и для обеих названных примесей составляет 30 нм. После выращивания толстого слоя полевого окисла проводят имплантацию бора В (180 кВ,  $4 \times 10^{12}$  либо  $8 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ) для создания стоп – области. Толщину слоя окисла затвора варьировали от 11,0 до 17,5 нм. Слой поликремния толщиной 0,35 мкм легируют бором В с дозой  $10^{16} \text{ см}^{-2}$  до операции литографии для формирования электродов затвора. Для создания слаболегированных переходных участков истока/стока проводят имплантацию фосфора Р (20 кВ) и бора В (10 кВ) с дозами  $10^{13} \text{ см}^{-2}$  [2].

Проверены два варианта структур – с обычным окислом толщиной 200 нм на боковой поверхности электрода и слоем поликремния толщиной 100 нм, который дополняется слоем окисла той же толщины. Перед травлением слой поликремния для создания изоляции на боковой поверхности электродов легируют путем имплантации бора В. Этот изолирующий слой на 100 нм увеличивает перекрытие областей истока/стока электродом затвора при имплантации. Сильнолегированные области истока-стока формируют путем имплантации As (60 кВ) либо В (10 кВ). Единственной существенной термообработкой после поверхностного окисления электродов затвора является операция быстрого термического отжига, при 1050 °С в течение 5 с. Малое суммарное воздействие высоких температур необходимо для предотвращения диффузии бора В через тонкий окисел затвора; отсутствие такой диффузии установлено при проверке вариаций порогового напряжения с толщиной окисла затвора.

Экспериментальные приборы, имеющие затворы из  $p^+$ -поликремния (примесь – В), и контрольные приборы, имеющие затворы из  $n^+$ -поликремния (примесь – Р), характеризуются снижением порогового напряжения на 200 мВ при уменьшении толщины окисла затвора от 17,5 до 11 нм. Диффузия бора В через окисел затвора в случае приборов с затвором из  $p^+$ -поликремния должна привести к более сильному снижению порогового напряжения. На кривых ВФХ не обнаружены какие-либо проявления обеднения в поликремнии. При напряжении обратного смещения 5 В утечки между переходами (исток/сток) и приборными карманами составляют всего 1–5 нА/см<sup>2</sup>, что указывает на существенно полный отжиг дефектов после имплантации примесей.

Контакты приборов создавали с помощью формирования слоев силицида титана  $TiSi_2$  и «пробок» из вольфрама W, также с малым термическим воздействием [9, 10]. Размеры определяли с помощью растрового электронного микроскопа на шлифах приборных структур. Электрическая длина канала ПТ при этом считается близкой к длине электрода, ввиду малых доз при создании слабелегированных переходных участков стока и минимального термического воздействия при создании областей истока/стока.

На рис. 1 показаны предпороговые характеристики (а) и ВАХ стока (б) для ПТ со скрытым  $n$ -каналом и затвором из  $p^+$ -поликремния, с длиной электрода затвора 0,35 мкм. При напряжении питания 5 В достигается ток насыщения – 700 мкА/мкм. Даже при столь малой длине затвора эффекты короткого канала незначительны, что и обеспечило возможность работы прибора при напряжении питания 5 В. Эти приборы характеризуются снижением порогового напряжения при уменьшении толщины окисла затвора от 17,5 до 11 нм; а динамическая проводимость возрастает. Измеренная величина подвижности электронов в скрытом канале составила 650 см<sup>2</sup>/В с; для контрольных ПТ с поверхностным каналом и затвором из  $n^+$ -поликремния этот параметр равен 550 см<sup>2</sup>/В с.

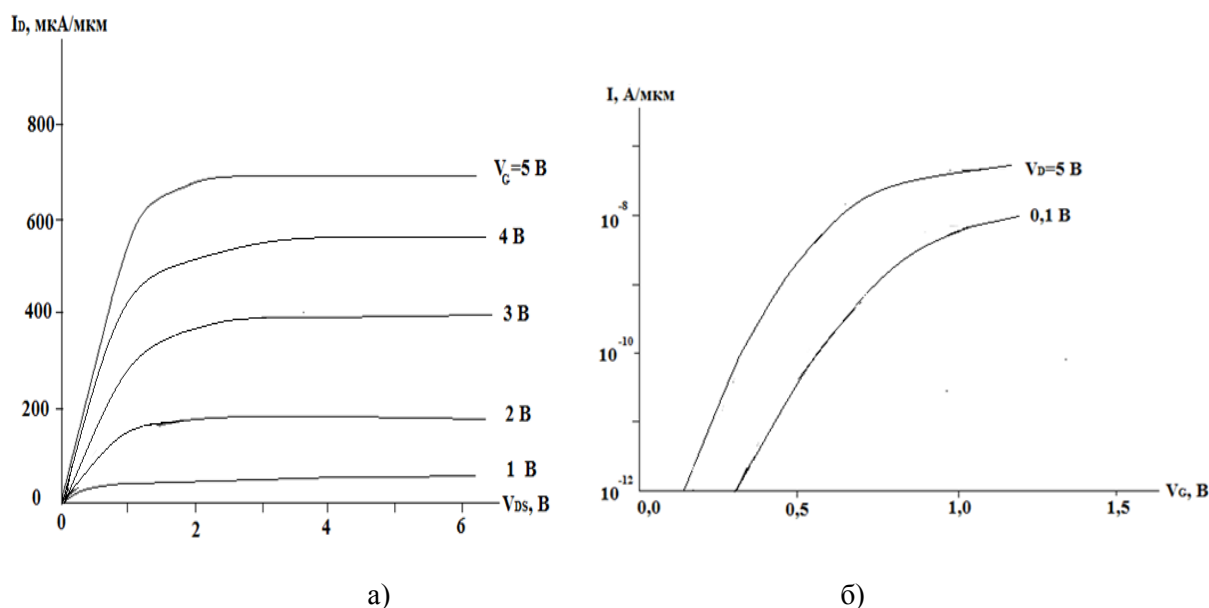


Рис. 1. Предпороговые характеристики (а) и ВАХ стока (б) для ПТ со скрытым  $n$ -каналом и затвором из  $p^+$ -поликремния

На рис. 2 показаны зависимости тока стока при насыщении и динамической проводимости от длины канала в ПТ со скрытым  $n$ -каналом. Видно, что при длине затвора менее 0,5 мкм ток стока снижается быстрее, что обусловлено более ранним снижением порогового напряжения в приборах с коротким каналом и малой дозой легирования стоп-области. В приборах с большой длиной канала пик концентрации примеси в стоп-области располагается существенно глубже слоя канала и менее слабо влияет на величину рабочего тока.

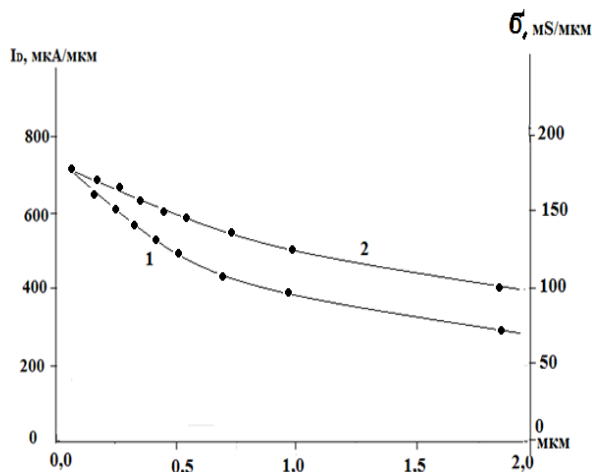


Рис. 2. Зависимости тока стока (1) и динамической проводимости (2) от длины канала в ПТ со скрытым n-каналом

На рис. 3 показаны, зависимости размаха напряжения для предпороговой области (1) при напряжении питания 5 В и порогового напряжения (2) от длины затвора в ПТ со скрытым n-каналом; при длине затвора 0,38 мкм, предпороговые характеристики резко ухудшаются.

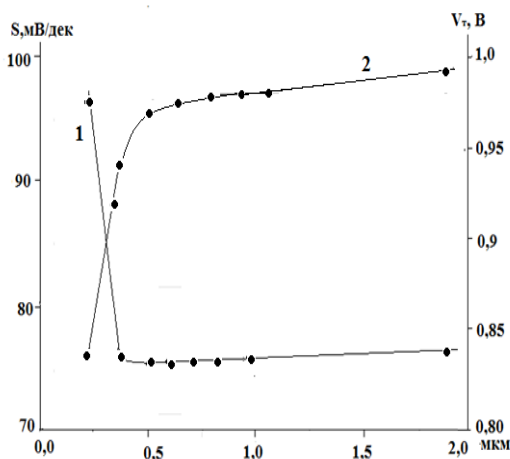


Рис. 3. Зависимости размаха напряжения для предпороговой области (1) и порогового напряжения (2) от длины затвора в ПТ со скрытым n-каналом

Изготовленные образцы ПТ с поверхностным p-каналом имеют обычные характеристики, с хорошо контролируруемыми эффектами короткого канала. Измеренная на тестовых структурах подвижность носителей в канале составляет  $125 \text{ см}^2/\text{В с}$ , контрольные приборы со скрытым каналом имеют подвижность носителей  $225 \text{ см}^2/\text{В с}$ .

Высокие значения эффективной подвижности электронов, тока стока в насыщении и динамической подвижности для экспериментальных ПТ со скрытым n-каналом и затвором из  $p^+$ -поликремния можно объяснить уменьшением рассеяния электронов на поверхности раздела  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ . Хотя приповерхностная плотность электронов сначала возрастает с напряжением  $V_{GS}$ , однако, если  $V_{GS}$  превышает пороговое напряжение на 1 В, то пик плотности электронов находится на поверхности. В ПТ со скрытым каналом поперечное электрическое поле слабее, чем в ПТ с поверхностным каналом, при одинаковых условиях смещения, и это может быть причиной возрастания эффективной подвижности электронов. Напротив, относительно низкую эффективную подвижность дырок в ПТ с поверхностным p-каналом можно объяснить более сильным поперечным полем в области канала, чем в структуре со скрытым каналом. Подвижность носителей ухудшается также в результате сильного поверхностного легирования ( $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) в сочетании с неглубокой имплантацией примеси для задания порогового напряжения.

Возможный недостаток процесса изготовления КМДП структур с затворами из  $p^+$ -поликремния состоит в увеличенной асимметрии рабочих токов между  $n$ - и  $p$ -канальными ПТ. Однако такая асимметрия может найти применение в некоторых логических схемах [2].

Слабое проявление эффектов короткого канала (см. рис. 1 и 3) свидетельствует о возможности контроля этих эффектов, при условии неглубокой имплантации примеси для задания порогового напряжения в сочетании с правильным выбором дозы для создания стоп-области. Сравнительно несложно выполнить неглубокую имплантацию As либо Sb при формировании структур с затвором из  $p^+$ -поликремния – то, что с трудом достигается с помощью имплантации бора В при формировании структур ПТ с затвором из  $n^+$ -поликремния.

Пиковая напряженность поля в области отсечки для ПТ со скрытым каналом при условии насыщения располагается глубже, чем в соответствующей структуре ПТ с поверхностным каналом. Поскольку средняя длина свободного пробега электронов с большой энергией, генерируемых в области пика поля, составляет всего 10–20 нм, небольшое увеличение глубины пика поля в структуре ПТ может существенно уменьшить скорость деградации под воздействием горячих электронов, инжектируемых через поверхность раздела Si/SiO<sub>2</sub> [5–7]. Этим и объясняется стабильность изготовленных образцов ПТ со скрытым  $n$ -каналом и затвором из  $p^+$ -поликремния. Деградация снижается благодаря применению тонкого слоя поликремния в боковой изоляции электродов затвора, что обеспечивает уменьшение пикового напряжения и тока в подложку, в сочетании с повышением напряжения обратного пробоя. Дополнительный выигрыш от тонкого слоя поликремния в структуре боковой изоляции электродов затвора состоит в улучшении управляемости заполнением быстрых поверхностных состояний (от радиационных дефектов), снижении их способности обеднять нижележащую  $n^-$ -область и ухудшать токовые характеристики прибора. Комбинация скрытого  $n$ -канала и дополнительного слоя поликремния в структуре боковой изоляции на электроде затвора из  $p^+$ -поликремния позволяет создавать МДП ПТ с длиной затвора менее 0,5 мкм, способные работать в наихудших условиях смещения при напряжении питания 5 В и при столь малой длине затвора эффекты короткого канала незначительны

### Выводы

Проведено исследование предпороговых характеристик и ВАХ стока для полевых транзисторов со скрытым  $n$ -каналом и затвором из  $p^+$ -поликремния, тока стока и динамической проводимости от длины канала полевых транзисторов со скрытым  $n$ -каналом, а также размах напряжения для предпороговой области и порогового напряжения от длины затвора в ПТ со скрытым  $n$ -каналом. Показано, что эти приборы характеризуются снижением порогового напряжения при уменьшении толщины окисла затвора, а высокие значения эффективной подвижности электронов, тока стока в насыщении и динамической подвижности для полевых транзисторов со скрытым  $n$ -каналом и затвором из  $p^+$ -поликремния обусловлены уменьшением рассеяния электронов на поверхности раздела Si/SiO<sub>2</sub>. Показано, что при длине затвора менее 0,5 мкм эффекты короткого канала незначительны, ток стока снижается быстрее, что обусловлено более ранним снижением порогового напряжения в приборах с коротким каналом и малой дозой легирования стоп-области, а в приборах с большой длиной канала пик концентрации примеси в стоп-области располагается существенно глубже слоя канала и менее слабо влияет на величину рабочего тока, а небольшое увеличение глубины пика поля в структуре полевых транзисторов уменьшает скорость деградации под воздействием горячих электронов, инжектируемых через поверхность раздела Si/SiO<sub>2</sub>.

### Библиография

1. Красников Г.Я. Конструктивно-технологические особенности субмикронных МОП-транзисторов. М.: Техносфера, 2011. 800 с.
2. Мустафаев Г.А, Черкесова Н.В. Проектирование элементов цифровых МДП-схем устойчивых к воздействию дестабилизирующих факторов: учебное пособие. Нальчик, 2020. 95 с.
3. Зятьков И.И. Базовые процессы планарной технологии [Электронный ресурс]: электронное учебное пособие. 2018. 1 эл. опт. диск (CD-ROM).
4. Зи С. Технология СБИС. М.: Мир, 1986. 404 с.

5. Takeda E., Suzuki N., Hagiwara T. Device Performance Degradation to Hot-Carrier Injection at Energies Below the Si-SiO<sub>2</sub> Energy Barrier // Proc. Intl. Electron Devices Meeting. 1983. P. 396–399.
6. Guerin C., Huard V., Bravaix A. The Energy-Driven Hot-Carrier Degradation Modes of nMOSFETs IEEE // Transactions on Device and Materials Reliability. 2007. V. 7, N 2. P. 225–235.
7. Ioannou D.P., Ioannou D.E. Some issues of hot-carrier degradation and negative bias temperature instability of advanced SOI CMOS transistors // Solid State Electron. 2007. V. 51, N 2. P. 268–277.
8. Патент РФ № 2757539. Способ изготовления мелкозалегающих переходов / Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Черкесова Н.В., Мустафаев А.Г.
9. Черкесова Н.В., Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г. Исследование возможности снижения сопротивления контактов и межсоединений формированием двухслойных W/WSi<sub>x</sub> электродов затвора // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2023. Т. 13, № 3. С. 55–58.
10. Патент РФ № 2757177. Способ изготовления полупроводникового прибора с многослойными проводниками / Мустафаев Г.А., Хасанов А.И., Мустафаев А.Г., Черкесова Н.В., Мустафаев А.Г. Оpubл. 11.10.2021 г. Бюл. № 29.



## К ОБОСНОВАНИЮ УРАВНЕНИЯ ИЗОТЕРМЫ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Калажоков З.Х.\*

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

\*z-kalazh@yandex.ru

*На основе расчета изменений поверхностного натяжения бинарного расплава при переходе свежееобразованной поверхности от неравновесного к равновесному состоянию и сравнения адсорбции поверхностноактивного компонента с полученными результатами установлена связь между ними. Анализ экспериментальных данных по изучению изотерм поверхностного натяжения показывает, что установленная корреляция между указанными параметрами поверхности выполняется с высокой точностью для всей области составов бинарных растворов.*

**Ключевые слова:** изотерма, поверхностное натяжение, работа выхода электрона, адсорбция, бинарная система, компонент, жидкое, равновесное состояние.

## ON THE JUSTIFICATION OF THE SURFACE TENSION ISOTHERM EQUATION

Kalazhokov Z.Kh.

*Kabardino-Balkarian State University*

*Based on the calculation of changes in the surface tension of a binary melt during the transition of a freshly formed surface from a nonequilibrium to an equilibrium state and a comparison of the adsorption of the surfactant component with the results obtained, a connection between them was established. Analysis of experimental data on the study of surface tension isotherms shows that the established correlation between the indicated surface parameters is carried out with high accuracy for the entire range of compositions of binary solutions.*

**Keywords:** isotherm, surface tension, electron work function, adsorption, binary system, component, liquid, equilibrium state.

### Введение

В [1], из решения модельной задачи, было получено уравнение изотермы работы выхода электрона (РВЭ,  $\varphi(x)$ ) бинарной системы:

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

где  $\varphi_A$  и  $\varphi_B$  – РВЭ чистых компонентов бинарной системы А-В,  $\alpha_0$  и  $F$  – параметры уравнения (1),  $x$  – концентрация второго компонента системы А-В.

Применение уравнения (1) на практике в течение 12 лет показало положительные результаты: оно весьма удобно для практического использования и дает удовлетворительные результаты как в жидком, так и в твердом состоянии сплава бинарной системы.

Обзор литературы по изучению концентрационной зависимости ПН показывает, что одной из проблем является аналитическое описание экспериментальных изотерм ПН и их использование на практике для расчетов других характеристик растворов [2–4]. Для решения данного вопроса было предложено более 40 уравнений [3]. К сожалению, целая группа бинарных систем А-В, со значительными разностями поверхностных активностей, не описывается известными уравнениями [3]. Ознакомившись с

проблемой и изучив характер изменения РВЭ и ПН в зависимости от состава  $x$ , допустив, что РВЭ и ПН являются энергетическими параметрами одной и той же поверхности и, имея ввиду, что РВЭ и ПН изменяются одинаковым образом [5]? в зависимости от происходящих на поверхности процессов, нами было предложено по аналогии с [1] уравнение изотермы ПН бинарных систем [7]

$$\sigma(x) = \beta_0 \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x} + \sigma_A(1-x) + \sigma_B x. \quad (2)$$

Здесь  $\sigma_A$  и  $\sigma_B$  – ПН чистых компонентов,  $\beta_0$  и  $F$  – параметры уравнения (2).

Использование этих уравнений показало вполне удовлетворительные результаты. Главное преимущество этих уравнений перед известными состоит в том, что постоянные  $\alpha_0$ ,  $\beta_0$  и  $F$  можно вычислить с использованием данных наиболее надежных экспериментов [8,9]. Однако по сегодняшний день остается не достаточно обоснованным уравнение (2), или выражение

$$\Delta\sigma(x) \sim \Delta x^{\sigma}_{adc}, \quad (3)$$

из которого выводится уравнение (2). Здесь  $\Delta\sigma(x)$  – параметр, равный изменению ПН свежесформированной поверхности раствора до адсорбционной релаксации, ПН которого определяется аддитивным законом ( $\sigma_{add}(x)$ ), а  $\sigma(x)$  – ПН поверхности расплава, пришедшей в равновесное состояние после адсорбционной релаксации.

В настоящей работе сделана попытка обоснования выражения (3).

### Решение поставленной задачи

Отмеченную выше задачу решим следующим образом. Вычислим по методике [10] величину

$$\Delta\sigma(x) = \sigma(x) - \sigma_A(1-x) - \sigma_B x \quad (4)$$

для нескольких наиболее надежно изученных экспериментально бинарных систем, концентрации, которых равны:  $x_i=0.1, 0.2, 0.3$  и т. д.

Далее, вычислим значения выражения [2,11]

$$a_{adc}(x) = a_0 \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x}, \quad (5)$$

где  $a_0$  – масштабный множитель,  $F$  – постоянная величина для рассматриваемой бинарной системы.

Подбирая произвольно значения  $a_0$  и  $F$  убедимся, что при определенных значениях параметров  $a_0$  и  $F$  результаты расчетов  $|\Delta\sigma(x_i)|$  (точки) и  $a_{adc}(x)$  (сплошные линии) совпадают наилучшим образом (рис. 1).

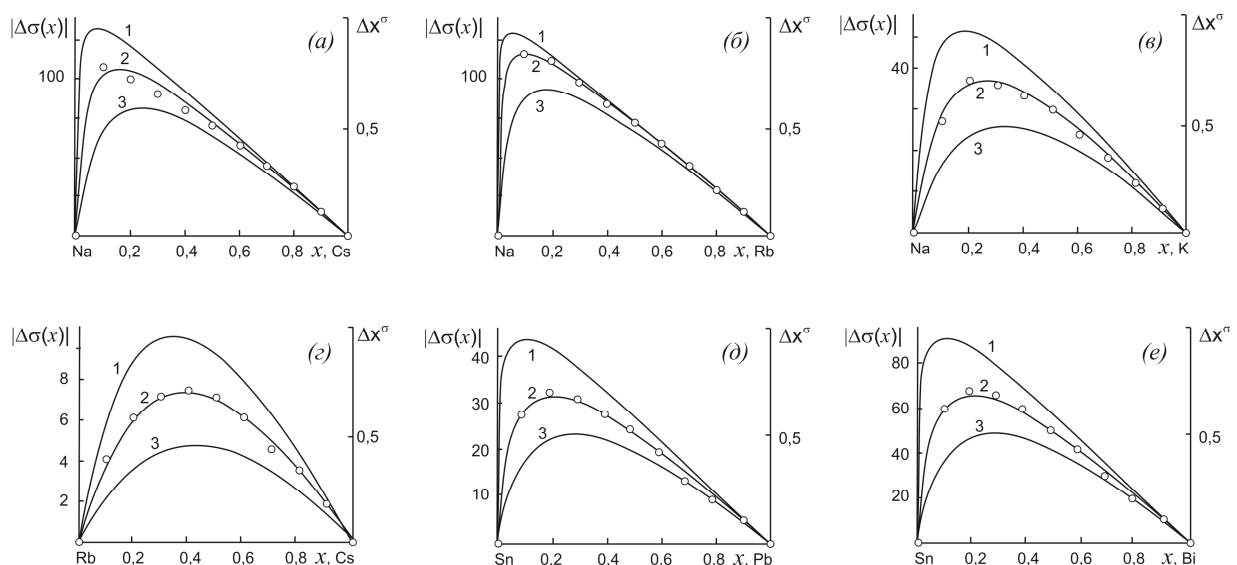


Рис. 1. Концентрационная зависимость изменений поверхностного натяжения  $|\Delta\sigma(x_i)|$  и адсорбции (избыточных концентраций)  $\Delta x^{\sigma}(x)$  поверхности жидких бинарных расплавов

### Некоторые примеры

Ниже приведены полученные результаты для систем щелочных металлов (рис. 1а, б, в, г) и для некоторых систем р-металлов (рис. 1д, е, по оси  $x$  – концентрация добавляемого компонента).

Итак, из рис. 1 видно, что при определенных значениях параметров  $\beta_0$  и  $F_i$  точки  $|\Delta\sigma(x_i)|$  описываются кривыми  $a_{адс}(x)$  а-е (5) вполне удовлетворительно. Это означает, что выражение (3) справедливо с точностью до постоянного множителя, то есть

$$\Delta\sigma(x) = \beta_0 (x^\sigma - x), \quad (6)$$

где  $\beta_0$  – постоянный для данной системы А-В множитель.

### Заключение

Таким образом, нами доказана справедливость выражения (3) для бинарных систем s- и р-металлов. Дальнейшее использование уравнения (2) показало также справедливость (5) для систем различных сочетаний металлов [6, 7, 12]: s-p, s-d и s-f-типов.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Внутреннего гранта КБГУ.*

*The study was conducted with the financial support of an Internal grant from KBSU.*

### Библиография

1. Калажоков З.Х., Зихова К.В., Калажоков Заур Х., Калажоков Х.Х., Хоконов Х.Б. Расчет концентрационной зависимости работы выхода электрона бинарных сплавов // Известия вузов. Сев.-Кав. Регион. Серия Физические науки. 2010. № 6. С. 47–48.
2. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: Гос. изд-во технико-теоретической литературы, 1957. 491 с.
3. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 440 с.
4. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений: монография. М.: Физматлит, 2007. 280 с.
5. 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.
6. Калажоков З.Х. Расчет поверхностного натяжения и адсорбции сплавов бинарных систем р-металлов / З.Х. Калажоков., К.В. Зихова, Заур Х. Калажоков, Х.Х. Калажоков, Х.Б. Хоконов // Теплофизика высоких температур. 2012. Т. 50, № 6. С. 781–784.
7. Калажоков З.Х., 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.
8. Алчагиров Б.Б., Афаунова Л.Х., Таова Т.М., Архестов Р.Х., Коков З.А., Алчагирова Л.Г., Тлупова М.М. Расчет адсорбции калия в сплавах натрий-калий: учет активности компонентов // Вестник КБГУ. Сер. Физические науки. 2009. Вып. 12. С. 9–11.
9. Ибрагимов Х.И., Покровский Н.Л., Пугачевич П.П., Семенченко В.К. Исследование поверхностного натяжения систем: олово-висмут и олово свинец // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: КБГУ, 1965. С. 269–276.
10. Калажоков З.Х., Калажоков З.Х., Калажоков Х.Х., Карамурзов Б.С., Хоконов Х.Б. Уравнение изотермы поверхностного натяжения бинарных сплавов металлических систем // Вестник Казанского технологического университета. 2014г. Т. 17, № 21. С. 104–107.
11. Семенченко И.К. Избранные главы теоретической физики. М.: Просвещение, 1966. 396 с.
12. Калажоков З.Х., Калажоков Заур Х., Барагунова З.В., Калажоков Х.Х., Квашин В.А., Реуцкая Н.С., Хоконов М.А. Поверхностные свойства расплавов бинарных систем щелочных металлов // ТВТ. 2019. Т. 57, № 3. С. 377–382.

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ  
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ КВАЗИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ  
В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ Hg-K И Hg-Rb**

**Калажоков З.Х.\***

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

**\*z-kalazh@yandex.ru**

*В работе выполнен расчет адсорбции квазимолекулярных образований (КМО) в бинарных расплавах твердых растворов. Показана адсорбционная способность КМО, установлено, что величина адсорбции и ее знак зависят от размера КМО и величины параметра  $F$ .*

**Ключевые слова:** изотерма, работа выхода электрона, адсорбция, бинарная система, компонент, жидкое, состояние твердое, квазимолекулярное.

**APPLICATION OF THE PHOTOELECTRON EMISSION METHOD  
TO STUDY THE ADSORPTION PROPERTIES OF QUASIMOLECULAR  
FORMATIONS IN Hg-K AND Hg-Rb BINARY SYSTEMS**

**Kalazhokov Z.Kh.**

*Kabardino-Balkarian State University*

*In this work, we calculated the adsorption of quasi-molecular formations in binary melts of solid solutions. The adsorption capacity of the quasi-molecular formations was shown, and it was found that the magnitude of adsorption and its sign depend on the size of the quasi-molecular formations and the value of the parameter  $F$ .*

**Keywords:** isotherm, electron work function, adsorption, binary system, component, liquid, solid state, quasi-molecular.

**Введение**

В [1, 2] приводятся результаты изучения бинарных систем Hg-K и Hg-Rb методом фотоэмиссии. Построены изотермы работы выхода электрона (РВЭ,  $\varphi(x)$ ), на изотермах видны особенности изменений РВЭ, связанные с появлением в исходной бинарной системе А-В квазимолекулярных образований (КМО) типа  $A_mB_n$ . Другой информации, к сожалению, из кривых изотерм РВЭ  $\varphi(x)$  не получено. Настоящая работа посвящена выявлению наиболее полезной информации из данных таких экспериментов.

**Методика решения поставленной задачи**

Для решения поставленной задачи приемлемым было бы измерение поверхностного натяжения (или построение изотермы ПН) и расчет свойств компонентов по хорошо отработанной методике [3, 4] с использованием термодинамики Гиббса [3]. К сожалению, такая методика не подходит для описания поверхностных характеристик растворов в твердом состоянии в связи с тем, что к настоящему времени нет достаточно точных способов определения ПН раствора в твердом состоянии [5]. Для выхода из создавшегося положения будем использовать результаты измерений работы выхода электрона (РВЭ,  $\varphi(x)$ ),

в зависимости от состава или содержания второго компонента  $x$  – В или С. Тем более, что для описания изотерм РВЭ в [6] было предложено уравнение изотермы РВЭ

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

где  $\alpha_0$  и  $F$  – постоянные параметры для рассматриваемой системы А-В,  $\varphi_A$  и  $\varphi_B$  – РВЭ чистых металлов.

Применение уравнения (1) к данной системе по методике [6] позволяет найти значения  $\alpha_0$  и  $F$  из данных измерений РВЭ сплавов в жидком и твердом состоянии.

Результаты обработки данных экспериментов [1, 2] по изучению РВЭ сплавов бинарных систем Hg-K и Hg-Rb представлены на рис. 1.

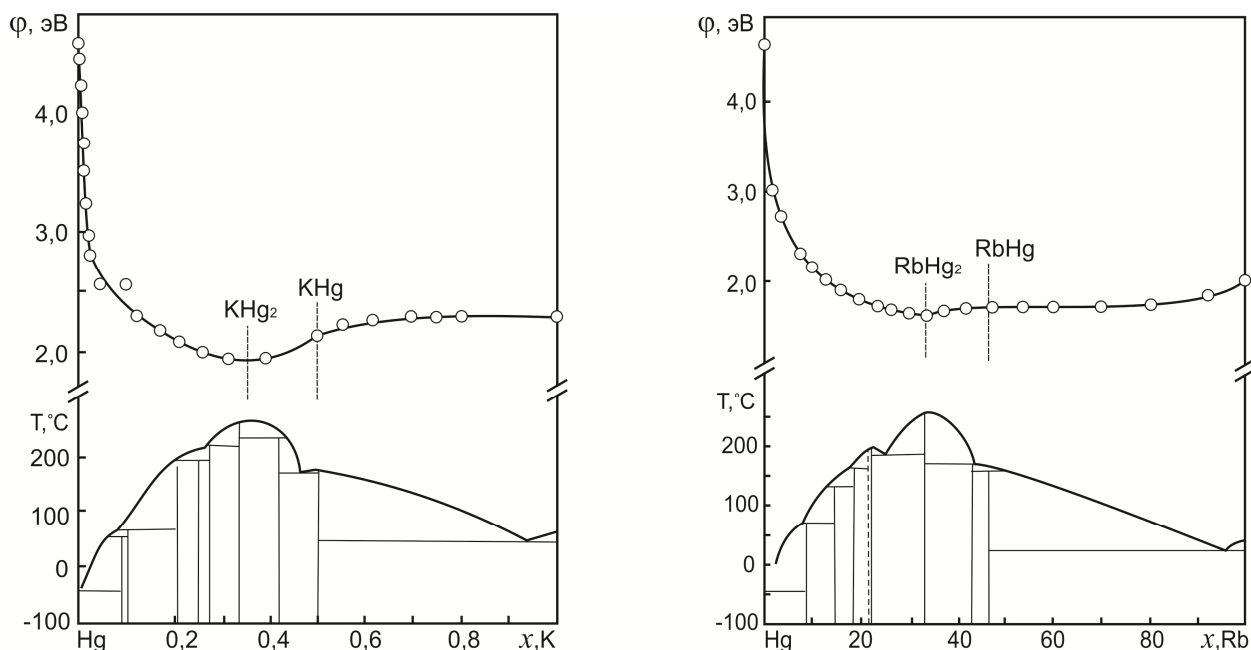


Рис. 1. Экспериментальные изотермы работы выхода электрона ( $\varphi(x)$ ) бинарных систем Hg-K и Hg-Rb и их диаграммы плавкости

### Аналитическое описание изотерм РВЭ бинарных систем Hg-K и Hg-Rb.

Экспериментальные изотермы РВЭ бинарных систем Hg-K и Hg-Rb приведены в [1, 2] при температуре 25°C в твердом состоянии (рис. 1).

Как видно из рис. 1 (а и б), в системе Hg-K, в результате взаимодействия компонентов (Hg и K) образуются устойчивые химические соединения  $Hg_2K$  и  $HgK$ . Наличие этих соединений позволяет нам разделить ее на составляющие вторичные системы: Hg- $Hg_2K$ ;  $Hg_2K$ - $HgK$  и  $HgK$ -K. Анализ изотермы  $\varphi(x)$  бинарной системы Hg-K и сравнение наблюдаемых на изотерме РВЭ особенностей с диаграммой плавкости показывает, что эти особенности (минимум на  $\varphi(x)$ ) в области 0.33 атомных единиц вызваны появлением в системе устойчивых КМО, как  $Hg_2K$  и  $HgK$ . Поэтому данную систему будем считать состоящей из вторичных систем: Hg- $Hg_2K$ ;  $Hg_2K$ - $HgK$  и  $HgK$ -K. То же самое происходит и в системе Hg-Rb.

### Аналитическое описание экспериментальных изотерм РВЭ бинарных систем Hg-K и Hg-Rb

Для аналитического описания экспериментальных изотерм РВЭ бинарных систем Hg-K и Hg-Rb нами использовано уравнение (1).

Значения РВЭ химсоединений брали из [1, 2]. Данные параметров  $\alpha_{0i}$  и  $F_i$  были найдены по методике [7].

Результаты обработки экспериментальных изотерм РВЭ систем Hg-K и Hg-Rb приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты обработки экспериментальных изотерм РВЭ системы Hg-K и Hg-Rb при 25°C

Система	$\varphi_A$	$\varphi_B$	$\alpha_0$	F	Система	$\varphi_A$	$\varphi_B$	$\alpha_0$	F
Hg – Hg <sub>2</sub> K	4,6	1,96	-2,63	20	Hg – Hg <sub>2</sub> Rb	4,6	1,6	-2,7	19,5
Hg <sub>2</sub> K – HgK	1,96	2,14	0,56	0,63	Hg <sub>2</sub> Rb – HgRb	1,6	1,7	0,4	3,5
HgK – K	2,14	2,23	0,36	12	HgRb – Rb	1,7	2,0	0,83	0,5

**Расчет адсорбции КМО**

Необходимые данные для расчетов адсорбции КМО приведены в табл. 2.

Таблица 2

Молярная площадь и плотность сплавов [8, 9]

Система	Hg	Hg <sub>2</sub> K	KHg	K	Hg <sub>2</sub> Rb	HgRb	Rb
$\rho_i, \text{кг/м}^3$	1360	7900	5470	856	8560	6000	1560
$\omega_{mi} \cdot 10^{-4}$	23,56	12,3	10,5	10,95	13,2	11,8	18,2

Адсорбций добавляемых чистых компонентов Hg, K и Rb, также КМО определяли по формулам

$$\Gamma_B^N(x) = \frac{x^\sigma - x}{\omega_m(x)}, \tag{2}$$

$$\omega_m(x) = \omega_{mA}(1-x) + \omega_{mB}x, \tag{3}$$

где  $\omega_{mA}$  и  $\omega_{mB}$  – мольные площади пограничных фаз.

Мольную площадь i-ой фазы определяли по формуле

$$\omega_m = N_A^{1/3} \cdot \left( \frac{M_i}{\rho_i} \right)^{2/3} \tag{4}$$

в приближении жесткого раствора [3].

**Результаты расчетов адсорбции КМО в системах Hg-K и Hg-Rb**

Полученные результаты представлены на рис. 2.

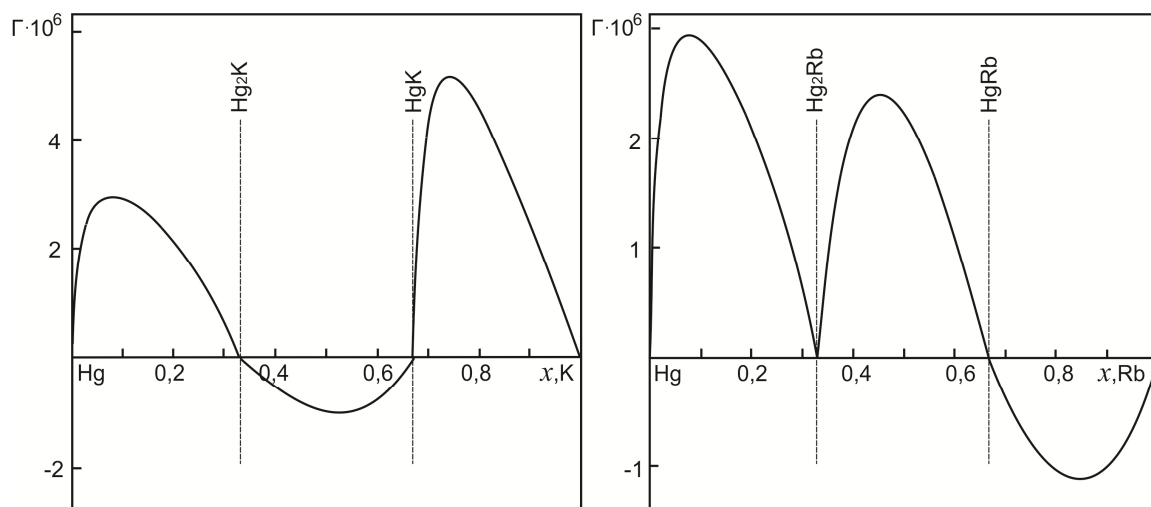


Рис. 2. Результаты расчетов адсорбций компонентов бинарных систем Hg, K и Rb, а также КМО Hg<sub>2</sub>K, HgK, Hg<sub>2</sub>Rb, HgRb T≈300 К

### Описание полученных результатов

Из анализа полученных нами результатов видно, что молекулы  $\text{Hg}_2\text{K}$  и  $\text{Hg}_2\text{Rb}$  ведут себя как самостоятельные компоненты и ПА вещества – адсорбируются на поверхности ртути, причем в одинаковых количествах. Молекулы  $\text{Hg}_2\text{K}$  и  $\text{Hg}_2\text{Rb}$  ведут себя по-разному – первые уходят в объем, а вторые выходят на поверхность расплавленных химсоединений  $\text{Hg}_2\text{K}$  и  $\text{Hg}_2\text{Rb}$ . Причем величина адсорбции  $\text{Hg}_2\text{K}$  по абсолютной величине значительно меньше, чем адсорбция  $\text{Hg}_2\text{Rb}$ , которая адсорбируется положительно на поверхности сплава  $\text{Hg}_2\text{Rb}$ . В случае адсорбции калия на поверхности сплава  $\text{Hg}_2\text{K}$  и  $\text{Rb}$  на поверхности  $\text{Hg}_2\text{Rb}$  – все наоборот: калий выходит на поверхность сплава  $\text{Hg}_2\text{K}$  тогда, как рубидий уходит в объем раствора  $\text{Hg}_2\text{Rb}$ .

### Выводы

1. Знак адсорбции добавляемого компонента зависит от величины параметра  $F$ : при  $F > 1$  адсорбция положительная, а при  $F < 1$  адсорбция отрицательная. Так, адсорбционную активность проявляют во вторичных системах КМО:  $\text{Hg}_2\text{K}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Rb}$  и  $\text{Hg}_2\text{Rb}$ , тогда, как неактивными являются  $\text{Hg}_2\text{K}$  и  $\text{Rb}$ .
2. Величина адсорбции определяется значением параметра  $F$ : при больших  $F$  адсорбция добавляемого компонента высокая, а при  $F$ , близком к единице, адсорбция добавляемого компонента низкая;
3. Разработанная методика изучения адсорбционных процессов компонентов бинарных растворов с использованием данных работы выхода электронов может быть эффективно применена для изучения адсорбций компонентов растворов в твердом состоянии.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Внутреннего гранта КБГУ.*

*The study was conducted with the financial support of an Internal grant from KBSU.*

### Библиография

1. Алчагиров Б.Б. Поверхностное натяжение щелочных металлов и сплавов с их участием // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: ИВТАН, ТФЦ. 1991. № 3/4. 180 с.
2. Pohl R., Pringsheim P. Photoemission from binary melts  $\text{Hg-Rb}$ ,  $\text{Cs}$ ,  $\text{K}$ // Verh. dt. Phys Ges. 1913. P. 431.
3. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы: пер. с англ. М.-Л.: 1950. 492 с.
4. Попель С.И., Кожурков В.Н., Жуков А.А. Поверхностные свойства расплавов  $\text{Fe-Al-Ag}$  // Изв. АН СССР. Металлы. 1975. № 5. С. 69–73.
5. Хоконов Х.Б., Таова Т.М., Шебзухова И.Г., Кумыков В.К., Алчагиров Б.Б. Поверхностные энергия и натяжение металлов и двойных металлических сплавов в твердом состоянии // Тр. Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы. 2018. № 8. С. 5–12.
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. г. Ростов-на-Дону. 2010. № 6. С. 47–48.
7. Калажоков З.Х., Калажоков Заур 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.
8. Kozin L.F., Hansen S.C. Mercury Handbook: Chemistry, Applications and Environmental Impact // Royal Society of Chemistry. 1st edition. 2013. 324 p.
9. Nalimova V.A., Udod I.A., Semenko K.N., Avdeev V.V. Volume properties and compressibility of the graphite-potassium-mercury compounds // High Pressure Research. 1992. V. 8. N4. P. 557–565.

## ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫЕ СИЛЫ В МОДИФИЦИРОВАННОЙ МОДЕЛИ

Кяров А.Х., Савинцев А.П., Дышеков А.А., Унежева Ф.Х.\*,  
Озрокова Е.М., Пшихачева А.А., Тохтамышева Ф.М.

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

\*funiezhieva@mail.ru

*В работе рассмотрены Ван-дер-Ваальсовы константы в рамках модифицированной модели дисперсионных взаимодействий. Рассчитаны мультипольные константы для атомов инертных газов.*

**Ключевые слова:** Ван-дер-Ваальсовы силы, дисперсионные силы, поляризуемость, константы взаимодействия атомов.

## VAN DER WAALS FORCES IN A MODIFIED MODEL

Kyarov A.Kh., Savintsev A.P., Dyshekov A.A., Unezheva F.Kh.,  
Ozrokov E.M., Pshikhacheva A.A., Tochtamysheva F.M.

*Kabardino-Balkarian State University*

*Van der Waals constants are considered within the framework of a modified model of dispersion interactions. Multipole constants for atoms of inert gases are calculated.*

**Keyword:** Van der Waals forces, dispersion forces, polarizability, atomic interaction constants.

Ван-дер-Ваальсово взаимодействие между макроскопическими телами допускает непосредственное экспериментальное изучение. Сведения же о силах между отдельными атомами и молекулами получают по их косвенным проявлениям в различных физических процессах и эффектах. В некоторых задачах Ван-дер-Ваальсовы силы целиком определяют характер рассматриваемых эффектов. В большинстве случаев, однако, силы Ван-дер-Ваальса проявляются совместно с другими взаимодействиями. В молекулярных газах и жидкостях, жидких кристаллах и твердых телах Ван-дер-Ваальсовы силы представляют лишь часть межмолекулярного взаимодействия. Так, например, коэффициенты переноса и вириальные коэффициенты для инертных газов, энергия связи и другие свойства димеров и кристаллов инертных атомов обусловлены в основном совместным действием Ван-дер-Ваальсова притяжения и сил отталкивания обменного происхождения.

Квантовая природа межмолекулярного взаимодействия связана в первую очередь с квантовым характером поведения электронной подсистемы атомов и молекул. Так, например, согласно квантовой механике дипольный момент атома в основном состоянии испытывает квантовые флуктуации. Хотя среднее значение дипольного момента при этом равно нулю, но, например, среднее значение для квадрата дипольного момента уже не равно нулю. Учет этого обстоятельства приводит к новому, имеющему флуктуационное происхождение механизму возникновения Ван-дер-Ваальсова взаимодействия – к так называемым диполь-дипольным дисперсионным силам. Взаимодействие между невозбужденными инертными атомами на далеких расстояниях целиком обусловлено дисперсионными силами.

К Ван-дер-Ваальсову взаимодействию относят все силы, имеющие флуктуационное электромагнитное происхождение. В 1954 г. Е.М. Лифшиц показал [1–3], каким образом, основываясь на флуктуационном электромагнитном происхождении Ван-дер-Ваальсовых сил, можно прийти к единому, учитываю-



щему коллективные эффекты описанию Ван-дер-Ваальсовых сил между находящимися в вакууме макроскопическими конденсированными телами с произвольными диэлектрическими проницаемостями.

Флуктуационное происхождение сил Ван-дер-Ваальса позволило при их описании воспользоваться флуктуационно – диссипационной теоремой.

И.Е. Дзялошинский и Л.П. Питаевский получили имеющие широкую область применимости общие формулы, описывающие вклад Ван-дер-Ваальсовых сил в термодинамические характеристики неоднородных конденсированных сред [4].

В данной работе под решением задачи будет подразумеваться следующее:

1) для какой-то пары нейтральных атомов (или любых малых нейтральных, сферически симметричных частичек конденсированной среды) известен потенциал парного взаимодействия вблизи его минимума. При этом совершенно безразлично то, откуда получен данный потенциал – теоретически или из эксперимента. Важное значение в данном случае имеют минимальные погрешности, по сравнению с точными значениями;

2) используя численные значения данного парного потенциала надо решить задачу определения отдельных вкладов в энергию взаимодействия.

Очевидно, что не все эти вклады одинаково интересны с физической точки зрения. Но некоторые из них очень важны для понимания структуры и физических закономерностей в конденсированных средах и поэтому задача их определения чрезвычайно важна и актуальна.

Существуют, конечно, и другие пути определения параметров парных потенциалов. Однако на сегодняшний день сложности, возникающие при решении подобных задач, не позволяют получить сколько-либо удовлетворительные результаты.

Существует общее и последовательное описание сил атом-атомного взаимодействия в рамках квантово-механического подхода, однако расчеты для многоэлектронных систем вызывают значительные затруднения.

Сложности теоретического исследования конденсированных сред во многом обусловлены проблемой построения физически обоснованных и близких к эксперименту потенциалов взаимодействия структурных единиц рассматриваемой системы.

Для конкретных расчетов в различных моделях с использованием парных потенциалов необходимо также иметь возможность получения с хорошей точностью производных от парных потенциалов в точке минимума до пятого порядка включительно. Однако не аналитическая, табличная форма полученных из первых принципов парных потенциалов вызывает ряд вопросов, требующих детального осмысления и разрешения.

Следовательно, первым шагом в решении поставленной задачи является поиск физически обоснованной аналитической формы парного потенциала, интерполирующей таблично заданный потенциал вблизи его минимума.

От выбранной схемы интерполяции зависит точность тех физических величин, которые используют значения парных потенциалов, особенно – значения производных от них. Погрешность двух различных схем интерполяции потенциала в 0,1 % может привести более чем 10 % погрешности в определении производной от нее.

Столкнувшись с этой проблемой при расчете потенциалов гомо и гетероатомных пар атомов инертных газов, и рассматривая возможность их интерполяции различными эмпирическими потенциалами в аналитической форме, были выявлены некоторые нетривиальные закономерности, а именно: выяснена возможность расчета параметров потенциала с хорошей точностью по известным значениям парного потенциала вблизи точки его минимума.

Модифицированный потенциал Леннарда-Джонса для удобства мы выписали в несколько другой форме, используя обозначения: энергия диссоциации  $E_0$  и равновесный радиус  $r_{\min}$  [5].

$$U_L = E_0 \left( \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right).$$

Расчеты показывают, что практически для всех пар атомов дисперсионная константа, равная в этом случае

$$C_6 = 2E_0 r_0^6, \quad (1)$$

далека от ее экспериментальных значений.

Кроме того, использование потенциала Леннарда-Джонса для определения теплофизических характеристик конденсированных сред также приводит к значительному отклонению от эксперимента [6–7].

В данной публикации представлены результаты, являющиеся продолжением расчетов, начатых в [8–11].

Поставим задачу модификации потенциала  $\bar{U}_{LJ}$  таким образом, чтобы с одной стороны сохранить преимущества модели, а с другой стороны – улучшить его с целью более точного описания области вблизи точки минимума и асимптотики при  $r \gg r_0 = r_{\min}$ .

Используем следующую форму потенциала (модифицированный потенциал Леннарда-Джонса с учетом диполь-октупольного и квадруполь-квадрупольного вклада):

$$U_M = E_0 \left( \alpha \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - \beta \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 - \gamma \left( \frac{r_0}{r} \right)^8 - \delta \left( \frac{r_0}{r} \right)^{10} \right). \quad (2)$$

При этом очевидно, что

$$C_6 = \beta E_0 r_0^6, \quad C_8 = \gamma E_0 r_0^8, \quad C_{10} = \delta E_0 r_0^{10}. \quad (3)$$

Из условий

$$U_M(r_0) = E_0 = E_0(\alpha - \beta - \gamma - \delta), \quad U'_M(r_0) = -12\alpha + 6\beta + 8\gamma + 10\delta = 0$$

следует:

$$\alpha - \beta - \gamma - \delta = -1, \quad 6\alpha + 3\beta + 4\gamma + 5\delta = 0. \quad (4)$$

Выпишем значение потенциала вблизи равновесного радиуса

$$U_M(r+h) = E_0 \left( \alpha \left( \frac{r_0}{r_0+h} \right)^{12} - \beta \left( \frac{r_0}{r_0+h} \right)^6 - \gamma \left( \frac{r_0}{r_0+h} \right)^8 - \delta \left( \frac{r_0}{r_0+h} \right)^{10} \right).$$

Считая, что  $h \ll r_0, h = r_0 \varepsilon, \varepsilon \ll 1, h \ll 1$ , а также  $U'_M(r_0) = 0$ , с точностью до второго порядка по  $\varepsilon$  получим:

$$\alpha = 1.5; \beta = 1.2; \gamma = 1.1; \delta = 0.2. \quad (5)$$

С учетом (3) и (5), используя табличные данные [5], были рассчитаны константы  $C_6$  и  $C_8$ .

Результаты расчетов по формуле (3), полученных в предлагаемой модели, и экспериментальные данные приведены в табл. 1–4. Заметим, что результаты для  $C_6$ , полученные в новой модели (для пар атомов инертного газа), не отличаются от представленных в [12], однако, для других пар атомов и для  $C_8$  получены гораздо более близкие к экспериментальным данным значения.

Таблица 1

Результаты расчетов  $C_6$  (в атомных единицах)

Атом/атом	Ne	Ar	Kr	Xe
Li	335.15	166.3	208.8	319.3
	558.59	277.17	347.95	532.157
	272–325	171–177	255–262	402–414
Na	44.5	150.6	239.0	361.3
	74.18	251.02	398.4	602.24
	46–137	184–508	273–737	430–1130
K	175.7	175.7	282.4	516.1
	292.86	292.86	470.66	860.23
	73.8–83.9	292–318	432–469	680–737

Rb	169.4	222.3	405.0	578.6
	282.4	370.56	675.06	964.38
	78–94.2	310–352	460–518	725–813
Cs	139.0	230.3	458.1	647.3
	261.48	383.79	763.48	1078.8
	86–99.2	345–379	515–561	814–886

Верхние значения – наши расчеты, вторая строка  $C_6 = 2r_m^6 \epsilon$  – Леннард – Джонсовская Ван-дер-Ваальсовская константа, третья строка – экспериментальные данные.

Таблица 2

Результаты расчетов  $C_8$  (в атомных единицах)

Атом/атом	He	Ne	Ar	Kr	Xe
He	36.7 13.9–14.2	89.5 28.3–37.0	325.4 129–185	534 208–301	1155 377–570
Ne		196.3 55.5–96.5	858 202–441	1317 422–698	1125 765–1290
Ar			3202 1180–1880	3912 1870–2930	7871 3310–5250
Kr				7325 2940–4540	14594 5150–8030
Xe					21236 8900–13900

Верхние значения – наши расчеты, вторая строка – экспериментальные данные.

Таблица 3

Результаты расчетов  $C_8$  (в атомных единицах)

Атом/атом	Ne	Ar	Kr	Xe
Li	$2.8 \cdot 10^4$ 2000–2200	$1.36 \cdot 10^4$ 8630–9490	$1.58 \cdot 10^4$ 13400–14800	$2.41 \cdot 10^4$ 23000–25400
Na	4091 2400–3190	$1.23 \cdot 10^4$ 10300–15300	$1.88 \cdot 10^4$ 15900–24800	$2.8 \cdot 10^4$ 27100–45200
K	$1.44 \cdot 10^4$ 4570–5040	$1.44 \cdot 10^4$ 19500–21600	$2.31 \cdot 10^4$ 30100–33300	$4.57 \cdot 10^4$ 50700–56400
Rb	$1.38 \cdot 10^4$ 5330–5990	$1.97 \cdot 10^4$ 22700–25600	$3.72 \cdot 10^4$ 35000–39300	$5.3 \cdot 10^4$ 58700–66300
Cs	$1.14 \cdot 10^4$ 6450–7990	$2.04 \cdot 10^4$ 27600–33800	$4.37 \cdot 10^4$ 42600–51900	$6.18 \cdot 10^4$ 71500–86700

Верхние значения – наши расчеты, вторая строка – экспериментальные данные.

Результаты расчетов  $C_{10}$  (в атомных единицах)

Атом/атом	He	Ne	Ar	Kr	Xe
He	212 181–184	600 386–534	2608 2860–4350	5047 5550–7750	$1.27 \cdot 10^4$ $1.26 \cdot 10^4$ – $1.77 \cdot 10^4$
Ne		1235.1 826–1520	6880 6080– $1.1 \cdot 10^4$	$1.188 \cdot 10^4$ $1.17 \cdot 10^4$ – $1.88 \cdot 10^4$	$1.06 \cdot 10^4$ $2.63 \cdot 10^4$ – $4.13 \cdot 10^4$
Ar			$2.96 \cdot 10^4$ $3.49 \cdot 10^4$ – $6.09 \cdot 10^4$	$3.89 \cdot 10^4$ $6.24 \cdot 10^4$ – $1.02 \cdot 10^5$	$8.66 \cdot 10^4$ $1.30 \cdot 10^5$ – $2.1 \cdot 10^5$
Kr				$7.67 \cdot 10^4$ $1.09 \cdot 10^5$ – $1.70 \cdot 10^5$	$1.77 \cdot 10^5$ $2.2 \cdot 10^5$ – $3.45 \cdot 10^5$
Xe					$2.69 \cdot 10^5$ $4.28 \cdot 10^5$ – $6.75 \cdot 10^5$

Верхние значения – наши расчеты, вторая строка – экспериментальные данные.

Особенно стоит отметить хорошее согласие рассчитанных в новой модели Ван-дер-Ваальсовой константы  $C_{10}$  с экспериментом [13].

### Выводы

Итак, в работе впервые, на основе модельного потенциала (2) получена формула для определения Ван-дер-Ваальсовой константы и указана возможность корректного описания дальнедействующей части потенциала взаимодействия кристаллов отвердевших инертных газов.

Используя модифицированный потенциал Леннарда-Джонса и экспериментальные данные по энергии диссоциации  $E_0$  и равновесному радиусу  $r_{min}$ , определены дисперсионные константы систем пар атомов инертного газа и щелочной металл-инертный газ.

### Библиография

1. Лифшиц Е.М. Теория молекулярных сил притяжения // ДАН СССР. 1954. Т. 97, № 4. С. 643–657.
2. Лифшиц Е.М. Теория молекулярных сил притяжения между твердыми телами // ЖЭТФ. 1955. Т. 29, № 1. С. 94–100.
3. Дерягин Б.В., Абрикосова И.И., Лифшиц Е.М. Молекулярное притяжение конденсированных тел // УФН. 1958. Т. 64. С. 493–528.
4. Дзялошинский И.Е., Питаевский Л.П. Ван-дер-ваальсовы силы в неоднородном диэлектрике // ЖЭТФ. 1959. Т. 36, № 6. С. 1797–1805.
5. Радциг А.А., Смирнов В.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.
6. Меликян А.О., Погосян Л.А., Саакян С.М. Расчет теплофизических характеристик решеток инертных газов в высокотемпературном приближении // ФТТ. 1992. Т. 34, № 2. С. 611–617.
7. Кяров А.Х., Темроков А.И., Хаев Б.В. Теплофизические характеристики кристаллов инертных газов // ТВТ. 1997. Т. 35, № 3. С. 386–390.
8. Кяров А.Х., Савинцев А.П. Статическая поляризуемость атомов // Известия КБГУ. 2011. Т. 1, № 3. С. 54–59.
9. Кяров А.Х., Савинцев А.П. Поляризуемость в теории функционала плотности // Известия КБГУ. 2014. Т. 4, № 1. С. 98–103.
10. Кяров А.Х., Савинцев А.П. Дисперсионное взаимодействие атомов инертных газов // Известия КБГУ. 2014. Т. 4, № 3. С. 35–43.
11. Унежева Ф.Х., Бицуев А.Б., Дышеков А.А., Кяров А.Х., Озрокова Е.М., Савинцев А.П. Вариационная модель дисперсионных взаимодействий // Известия КБГУ. 2023. Т. 13, № 2. С. 46–53.
12. Kyarov A.Kh., Savintsev A.P. Crystal potentials and dispersion forces in additive approximation // Journal of Physics: Conference Series. 2020. V. 1556. Art. Num. 012047.
13. Бараш Ю.С. Силы Ван-дер-Ваальса. М.: Наука. Гл. ред. Физ.-мат. лит., 1988. 433 с.

## ВЛИЯНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ДВИЖЕНИЕ УЛЬТРАРЕЛЯТИВИСТСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ В АКСИАЛЬНО ОРИЕНТИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Хоконов М.Х., Ломаносов В.С.\*

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

\*slavaloman@bk.ru

*Теоретически изучена классическая сила радиационного трения для релятивистских электронов, проходящих через ориентированные кристаллы. Получены выражения для радиационного изменения поперечной энергии и углового момента, а также проведено их квазиклассическое обобщение. Приводятся численные расчеты для энергий 150 ГэВ – 4 ТэВ для кристалла германия.*

**Ключевые слова:** ориентированные кристаллы, излучение при каналировании, радиационный демпинг.

## INFLUENCE OF RADIATION ON THE MOTION OF ULTRARELATIVISTIC ELECTRONS IN AXIALLY ORIENTED CRYSTALS

Khokonov M.Kh., Lomanosov V.S.

*Kabardino-Balkarian State University*

*The classical radiative damping force for relativistic electrons passing through oriented crystals is studied theoretically. Expressions for the radiative change in the transverse energy and angular momentum are obtained, and their semiclassical generalizations are presented. Numerical calculations have been performed for energies of 150 GeV – 4 TeV for a germanium crystal.*

**Keywords:** oriented crystals, channeling radiation, radiative damping.

Вопрос о классической силе электромагнитного действия электрона на самого себя изучается более 100 лет, однако, в последнее время появилась возможность её экспериментального изучения [1] на примере движения электронов в кристаллах, ориентированных своими главными кристаллографическими направлениями вдоль вектора скорости электронов. Тема влияния излучения на движения электронов в таком режиме изучалась ещё в самом начале развития теории излучения при каналировании [2] и в более поздних работах [3], однако, развитие точности измерений делают эту задачу актуальной и сейчас. Другая возможность для экспериментального изучения силы радиационного трения открывается в связи с появлением сверхмощных петаваттных лазеров (см. ссылки в [3]). Между процессами в полях кристаллов и лазеров существует глубокая аналогия [4], однако, как справедливо отмечено авторами работы [1], ожидаемый эффект должен наиболее значимо проявиться именно при каналировании.

Принципиальное отличие лазеров от кристаллов заключается в том, что параметр недипольности излучения  $\nu = \beta_{\perp}\gamma$  для лазерной волны не зависит от энергии движущейся в ней частицы и определяется отношением напряжённости лазерного поля к его частоте, тогда как в кристаллах  $\nu \approx \theta_L\gamma$  и растёт с ростом энергии пропорционально  $\gamma^{1/2}$ ; здесь  $\gamma = E/(mc^2)$  – Лоренц-фактор электрона с энергией  $E$  и массой покоя  $m$ ,  $c$  – скорость света,  $\theta_L = (4Ze^2/dE)^{1/2}$  – критический угол Линдхарда,  $Z$  – атомный номер кристалла,  $d$  – расстояние между атомами в атомной цепочке вдоль выбранного направления в кристалле,  $\beta_{\perp}$  – поперечная по отношению к кристаллографическому направлению скорость электрона (в единицах скорости света). Это приводит к тому, что в полях петаваттных лазеров параметр  $\nu$  может

достигать нескольких сотен, тогда как в кристаллах, даже при ГэВ-ных энергиях этот параметр на порядок меньше. С другой стороны, параметр, определяющий эффекты квантовой электродинамики  $\chi$  даже для лазеров петаваттной мощности не превышает единицу, тогда как в тяжёлых кристаллах этот параметр может быть  $\chi \gg 1$  уже при энергиях в сотни ГэВ, здесь  $\chi = \hbar F \gamma / (m^2 c^3)$ , где  $F$  есть сила, действующая на электрон со стороны внешнего поля. В ориентированных кристаллах эта сила носит поперечный характер по отношению к направлению движения электрона и перпендикулярна атомным цепочкам (плоскостям), причём  $\mathbf{F}(\mathbf{r}) = e\mathbf{E} = -\nabla_{\perp} U$ , где  $\mathbf{r} = (x, y)$  – координата электрона в плоскости, перпендикулярной атомной цепочке, направление которой определяется осью  $z$ ,  $U(\mathbf{r})$  – непрерывный потенциал атомной цепочки (плоскости). Далее, обозначение напряжённости электрического поля атомной цепочки  $\mathbf{E}$  той же буквой, что и энергия электрона недоразумений не вызовет.

Поперечная составляющая классической силы радиационного трения в приближении Ландау–Лифшица для электрона, движущегося в статическом электрическом поле с напряжённостью  $\mathbf{E}$  имеет вид [5]

$$\mathbf{f}_{\perp} = \frac{2e}{3} r_0 \gamma (\boldsymbol{\beta}_{\perp} \nabla_{\perp}) \mathbf{E} + \frac{2}{3} r_0^2 (\boldsymbol{\beta}_{\perp} \mathbf{E}) \mathbf{E} + \boldsymbol{\beta}_{\perp} \left( \frac{dW}{cdt} \right)_{cl} + \frac{2}{3} r_0^2 \gamma^2 \boldsymbol{\beta}_{\perp} (\boldsymbol{\beta}_{\perp} \mathbf{E})^2, \quad (1)$$

где  $r_0 = e^2 / (mc^2)$ ,  $\boldsymbol{\beta}_{\perp} = (\beta_x, \beta_y)$  – поперечная составляющая скорости, классические потери энергии за единицу времени определяются как

$$\left( \frac{dW}{dt} \right)_{cl} = -\frac{2c}{3e^2} r_0^2 \gamma^2 (\nabla_{\perp} U)^2. \quad (2)$$

Продольная составляющая силы радиационного трения равна  $f_z = \beta_z (dW/cdt)_{cl}$ . Детальный анализ классического уравнения (1) применительно к ориентированным кристаллам представлен в работе [6].

Оценим порядок величины каждого члена в (1), для чего учтём, что  $|\nabla_{\perp} U| \approx U_0/a$ , где  $U_0$  – глубина потенциальной ямы атомной цепочки (плоскости),  $a$  – параметр экранирования Томаса-Ферми,  $\beta_{\perp} \approx \theta_L \ll 1$ . Тогда получаем, что вторым и последним членами в (1) можно пренебречь (см. также [1]), а отношение первого члена к третьему примерно равно  $\eta \approx mc^2 / (\gamma U_0)$ . Поскольку  $U_0 \approx 2Ze^2/d$  (для алмаза  $\langle 111 \rangle$   $U_0 \approx 100$  эВ), то получаем, что первый член в (1) доминирует при относительно низких энергиях, не превышающих 10 ГэВ. Величину  $\eta$  можно интерпретировать как отношение энергии электрона  $E$  к характерной энергии излучаемого фотона  $\omega$ . Тогда условием, когда можно пренебречь третьим членом в (1) является условие классичности процесса излучения  $\omega \ll E$ . Квазиклассическое обобщение выражения (1) можно получить заменой (2) квантовой формулой для сечения излучения [7, 8].

Уравнение движения электрона в поле непрерывного потенциала атомных цепочек будет

$$\frac{d\mathbf{p}_{\perp}}{dt} = -\nabla U(\mathbf{r}) + \mathbf{f}_{\perp}, \quad (3)$$

где  $\mathbf{p}_{\perp} = \gamma mc \boldsymbol{\beta}_{\perp}$  – поперечный импульс. Для продольного импульса имеем  $dp_z/dt = f_z$ .

Практический интерес представляет собой скорость изменения поперечной энергии электрона

$$\varepsilon = \frac{\mathbf{p}_{\perp}^2}{2m\gamma} + U(\mathbf{r}). \quad (4)$$

Величина (4) является интегралом поперечного движения в поле непрерывного потенциала в отсутствии радиационного трения. Дифференцируя (4) по времени с учётом существенных членов в (1) получаем

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{2}{3} r_0 e \gamma c \boldsymbol{\beta}_{\perp} (\boldsymbol{\beta}_{\perp} \nabla_{\perp}) \mathbf{E} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\beta}_{\perp}^2 \left( \frac{dW}{dt} \right)_{cl}. \quad (5)$$

При аксиальном каналировании аналогичное уравнение следует записать и для углового момента относительно атомной оси  $\mu = xp_y - yp_x$ .

На практике энергия электрона слабо меняется за счёт излучения на периоде его поперечных осцилляций  $T$ . Поэтому представляют интерес величины, усреднённые по периоду поперечных колебаний. Согласно (5) в случае потенциала с аксиальной симметрией  $U(r)$  усреднённые по периоду  $T$  скорости изменения поперечной энергии и углового момента равны

$$\left\langle \frac{d\varepsilon}{dt} \right\rangle = \frac{1}{\gamma^2} \left\langle \left( \frac{dW}{dt} \right)_{cl} \right\rangle + \left\langle \frac{(\varepsilon - U)}{E} \left( \frac{dW}{dt} \right)_{cl} \right\rangle, \quad (6)$$

$$\left\langle \frac{d\mu}{dt} \right\rangle = \frac{\mu}{E} \left[ -\frac{2}{3} r_0 c \gamma \left\langle \frac{U'}{r} \right\rangle + \left\langle \left( \frac{dW}{dt} \right)_{cl} \right\rangle \right], \quad (7)$$

где  $U' = dU/dr$ , а угловые скобки означают усреднение по периоду поперечных радиальных осцилляций

$$\langle (\dots) \rangle = \frac{1}{cT} \oint (\dots) \frac{dr}{\beta_r}, \quad (8)$$

где  $\beta_r$  – радиальная поперечная скорость, так что  $\beta_{\perp}^2 = \beta_r^2 + \beta_{\varphi}^2$ ,  $c\beta_{\varphi} = r d\varphi/dt = \mu c^2/(Er)$ ,  $\mu = m\gamma r c\beta_{\varphi}$ ,  $\varphi$  – азимутальный угол электрона в поперечной плоскости. При выводе (6) и (7) из (5) мы провели интегрирование по частям в выражении (8).

Из (6) видно, что поперечная энергия всегда уменьшается за счёт излучения. Альтернативным эффектом, но увеличивающим поперечную энергию, является многократное рассеяние электрона на тепловых колебаниях атомов кристалла [9]. Соответствующее среднее изменение поперечной энергии равно

$$\left\langle \frac{d\varepsilon}{dz} \right\rangle_{scatt} = \frac{E}{2} \left( \frac{\Delta\theta^2}{\Delta z} \right)_{am} \langle P(r) \rangle, \quad (9)$$

где  $z = ct$ ,

$$\left( \frac{\Delta\theta^2}{\Delta z} \right)_{am} = 16\pi N \left( \frac{Ze^2}{E} \right)^2 \ln(183Z^{-1/3}), \quad (10)$$

среднеквадратичный угол многократного рассеяния в аморфной среде на единице длины пути,  $N$  – число атомов мишени в единице объёма,

$$P(r) = \frac{1}{\pi u_{\perp}^2} \exp\left(-\frac{r^2}{u_{\perp}^2}\right), \quad (11)$$

где  $u_{\perp}$  – средняя амплитуда тепловых колебаний атомов цепочки.

Для адекватной оценки характера изменения поперечной энергии в результате излучения и многократного рассеяния необходимо знать также и среднеквадратичное приращение  $\overline{\Delta\varepsilon^2}/\Delta z$ . В случае излучения эта величина получается усреднением по периоду поперечного движения выражения

$$\frac{\overline{\Delta\varepsilon^2}}{\Delta z} = \int \delta\varepsilon^2(\omega) w_{\omega} d\omega, \quad (12)$$

где  $w_{\omega} d\omega$  есть вероятность излучить фотон с энергией  $\omega$  на единице длины,  $\delta\varepsilon(\omega)$  – соответствующее изменение поперечной энергии (см. формулу (26) в [10]). В наших расчетах для вероятности излучения  $w_{\omega} d\omega$  мы брали квантовые выражения в приближении постоянного поля [7]. Полные потери энергии на излучение на единице длины пути, которые входят в (6) и (7) мы также вычисляли с учётом квантовых эффектов

$$\left( \frac{dW}{cdt} \right)_{quant} = \int \omega w_{\omega} d\omega. \quad (13)$$

На рис. 1 показаны среднее (А) и среднеквадратичное (В) приращения поперечной энергии на единице длины за счёт излучения (6) в кристалле германия  $\langle 110 \rangle$ , охлаждённого до 100К ( $U_0 = 303$  эВ), как функция поперечной энергии (заданной в единицах глубины потенциального барьера  $U_0$ ), для различных энергий электронов. Все кривые на рисунке усреднены также по угловым моментам. Пунктирные линии соответствуют тем же величинам для многократного рассеяния (9), причём учитывалось, что среднеквадратичное изменение поперечной энергии для многократного рассеяния связано со среднеквадратичным углом многократного рассеяния как [11]

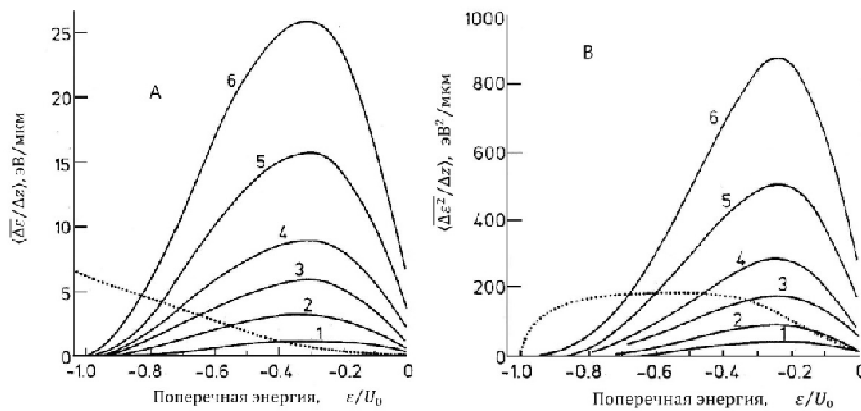


Рис. 1. Среднее (А) и среднеквадратичное (В) приращение поперечной энергии на единице длины в кристалле германия  $\langle 110 \rangle$  как функция поперечной энергии для различных энергий электронов:

1 – 150 ГэВ; 2 – 300 ГэВ; 3 – 600 ГэВ; 4 – 1 ТэВ; 5 – 2 ТэВ; 6 – 4 ТэВ. Пунктирные линии – соответствующие величины для многократного рассеяния при энергии 150 ГэВ

$$\overline{\Delta\varepsilon^2} = E[\varepsilon - U(r)]\Delta\theta^2(r), \quad (14)$$

где зависимость среднеквадратичного угла рассеяния от расстояния до атомной цепочки определяется формулой (11). На верхнем рис. 1В приведены значения этой величины, делённые на 2 в соответствии с множителем в диффузионных уравнениях. Положительные поперечные энергии соответствуют квази-каналированным частицам с инфинитными поперечными траекториями и здесь не рассматриваются.

Результаты расчётов среднего и среднеквадратичного изменения поперечной энергии за счёт излучения для кристалла германия, ориентированного вдоль оси  $\langle 110 \rangle$  представлены на рис. 1В для электронов с энергиями от 150 ГэВ до 4 ТэВ в зависимости от поперечной энергии, заданной в единицах глубины потенциальной ямы. Пунктирными линиями показаны эти же величины для многократного рассеяния при энергии пучка 150 ГэВ. Учитываются только каналированные электроны, поперечная энергия которых отрицательна. Демпинг поперечной энергии на единице длины пути показан на нижнем рис. 1А, причём представлено абсолютное значение этой величины. На верхнем рис. 1В показано среднеквадратичное приращение поперечной энергии. Из рисунка следует, что указанные величины сильно зависят от поперечной энергии, достигая своего максимума при поперечных энергиях  $\varepsilon \approx -(0,2 - 0,3)U_0$ .

Для рассматриваемых энергий уменьшение поперечной энергии из-за излучения преобладает над её увеличением за счёт многократного рассеяния. При  $E = 150$  ГэВ среднеквадратичное изменение поперечной энергии за счёт излучения и за счёт многократного рассеяния примерно равны друг другу для основной части пучка электронов, большинство из которых сосредоточено в области с  $\varepsilon = 0$ . Этим объясняется хорошее согласие с экспериментом расчетов спектров излучения при энергии 150 ГэВ в приближении постоянной поперечной энергии [9]. При больших энергиях радиационное уменьшение поперечной энергии будет сильно доминировать.

Заметим, что классическое выражение (6) допускает квантовую интерпретацию. Так, первый член в (6) является классическим аналогом квантовых дипольных переходов между состояниями поперечной энергии, которые приводят к пикам в спектре излучения при каналировании при энергиях, не превышающих 100 МэВ [6].

### Библиография

1. Piazza A.Di., Wistisen T. N., Uggerhoj U.I. Investigation of classical radiation reaction with aligned crystals // Phys. Lett. B. 2017. V. 765. P. 1–5.
2. Базылев В.А., Жеваго Н.К. Влияние излучения на движение каналированных частиц // ЖЭТФ. 1979. Т. 77. С. 1267–1275.
3. Бекулова И.З., Хоконов М.Х. Радиационное уменьшение поперечной энергии электронов во внешнем поле и в ориентированных кристаллах // Вестник КБГУ. Серия физическая. 2008. В.11. С. 49–51.
4. Khokonov M.Kh., Carrigan Jr. R.A. The relationship of channeling radiation to Thomson scattering and the relative efficiency of X-ray production by intense electron beams // Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B. 1998. V. 145. P. 133–141.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Курс теоретической физики. Т. 2. Теория поля. М.: Наука, 1988. 512 с.
6. Khokonov M.Kh. On the quantum interpretation of the classical Schott term in the theory of radiation damping // Physics Letters B. 2019. V. 791. P. 281–286.
7. Khokonov M.Kh., Efendiev K.V. High energy limit of single photon channeling radiation spectrum // Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B. 2006. V. 252. P. 36–43.
8. Khokonov M.Kh., Nitta H. A Standard Radiation Spectrum of Relativistic Electrons: Beyond Synchrotron Approximation // Phys. Rev. Lett. 2002. No. 9. V. 89. 094801.
9. Khokonov M.Kh., Tuguz F.K. Some new aspects of axial electron channeling process // Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B. 1993. V. 82. P. 46–51.
10. Хоконов М.Х. Угловые распределения релятивистских заряженных частиц в ориентированных кристаллах // ЖЭТФ. 1993. Т. 103. С. 1723–1741.
11. Телегин В.И., Хоконов М.Х. Аксиальное каналирование ультрарелятивистских электронов // ЖЭТФ. 1982. Т. 83. С. 260–274.



## АНАЛИЗ МЕТОДОВ СИНТЕЗА ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ И ОСОБЕННОСТЕЙ МЕХАНИЗМА ИХ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА

<sup>1</sup>Ахкубеков А.А.\*, <sup>2</sup>Ахкубекова С.Н., <sup>1</sup>Узденов Э.М., <sup>1</sup>Хаджиева М.Т.

<sup>1</sup>*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

<sup>2</sup>*Кабардино-Балкарский аграрный университет им. В.М. Кокова*

\*dis1@kbsu.ru

*Впервые показано, что в основе формирования интерметаллидов существенную роль играют такие процессы как самоорганизация, самосборка, способствующие упорядочиванию в определенные структуры, минимизируя свою энергию и формируя стабильные металлические соединения. Отмечена также ключевая роль в формировании и стабилизации интерметаллических соединений, принципа комплементарности, основанной на атомно-молекулярном распознавании компонентов «гость-хозяин».*

**Ключевые слова:** интерметаллид, процесс, синтез, механизм, зарождение, рост, структура.

## METHODS OF SYNTHESIS OF INTERMETALLIDES AND FEATURES OF THE MECHANISM OF THEIR ORIGIN AND GROWTH

<sup>1</sup>Akhkubekov A.A., <sup>2</sup>Akhkubekova S.N., <sup>1</sup>Uzdenov E.M., <sup>1</sup>Khadjieva M.T.

<sup>1</sup>*Kabardino-Balkarian State University*

<sup>2</sup>*V.M. Kokov Kabardino-Balkarian Agrarian University*

*It is shown for the first time that such processes as self-organization and self-assembly play an essential role in the formation of intermetallides, which help to organize into certain structures, minimize their energy and form stable metal compounds. The key role in the formation and stabilization of intermetallic compounds of the complementarity principle based on the atomic-molecular recognition of the "guest-host" components is also noted.*

**Keywords:** intermetallic compound, processes, synthesis, mechanism, origin, growth, structure.

### Введение

Интерметаллиды – нестехиометрические химические соединения, состоящие из двух или более атомов различных металлов и / или металлоидов [1–4], составляющие обширный класс неорганических веществ. Формулы этих соединений указывают лишь на соотношение компонентов в их кристаллических решетках. Интерметаллиды в отличие от исходных составляющих могут обладать многими свойствами одновременно, в зависимости от условий синтеза: температуры, давления, скорости охлаждения и др. [4, 5]. В целом они представляют собой особый класс химсоединений, которые существуют исключительно в твердой фазе [6–8].

Объяснение зарождения и роста интерметаллидов основывается в основном экспериментальными данными. Как известно, взаимодействие между атомами металлов, их сплавами описываются химическими связями, связь же между электронным состоянием компонентов и структурой интерметаллидов пока исследована не полностью. Это отразилось на классификации металлов и сплавов, например, латунь и бронзу обычно считают сплавами, на самом же деле это химсоединения между металлами.

Таким образом, к настоящему времени не установлена физическая природа зарождения интерметаллидов, не раскрыта связь между их кристаллической и электронной структурами, что требует дополнительного междисциплинарного подхода к решению этой задачи.

Рассмотрение указанных выше проблем начнем с анализа работ, посвящённых методам синтеза интерметаллидов.

В настоящее время интерметаллиды получают различными методами [5–18]. Остановимся более подробно на некоторых из них, например, [6, 9], в которых отражены основные методы синтеза интерметаллидов, их достоинства и недостатки.

Анализ содержания работ [6, 9] показывает, что такие методы, как спекание и сплавление позволяют получать массивные образцы, однако, требуют дополнительных обработок. Алюмотермия и гидритно-кальциевое восстановление подходят для равновесных интерметаллидов, но требуют сложных технологических процессов и могут иметь низкую производительность. Механохимический и самораспространяющийся высокотемпературный синтез также имеют свои ограничения, такие как высокая энергоёмкость процесса, а соответственно, и высокая себестоимость. Деформационные методы и аддитивная технология предлагают некоторые преимущества, но также имеют свои недостатки. В указанных работах анализируется и много других методов.

В то же время в перечне методов синтеза интерметаллидов, приведенных в таблицах [6, 9] *не рассматривается метод диффузионных пар* (метод контактного плавления) [9], хотя указанные методы широко используются при исследовании структуры диффузионных зон [19], при синтезе интерметаллидов и раскрытии механизма их образования [16].

Контактное плавление (КП) представляет собой уникальный инструмент для доступа к многофазовому пространству, что делает его чрезвычайно полезным при исследовании структуры интерметаллидов и их свойств. Контактное плавление тесно связано с диаграммами состояния. Уникальность КП состоит ещё и в том, что всегда сопровождается образованием эвтектики в контакте соприкасающихся фаз при температуре ниже температуры плавления низкоплавкого компонента [14–18 и др.]. Нам представляется, что утверждение автором работы [9]: «...этот метод (*диффузионных пар (контактное плавление)*) не является промышленным...», связано с тем, что не учитываются режимы проявления контактного плавления: кинетический, стационарно – диффузионный или не стационарно-диффузионный режимы [16]. Так как большинство систем, используемых для синтеза интерметаллидов являются эвтектическими, то синтез должен сопровождаться обязательно КП, протекающим в зависимости от условий в указанных выше режимах. Например, при формировании зоны взаимодействия на межслойной границе, сваренного взрывом различных композитов [18], контактное плавление может протекать в одном из указанных выше режимах. Поэтому, когда речь заходит об использовании метода диффузионных пар, следует учитывать агрегатное состояние переходной зоны: жидкофазное оно или твердофазное.

Сравнивая перечисленные методы синтеза интерметаллидов в [6, 9] с методом контактного плавления, можно сделать вывод, что контактное плавление является предпочтительным для выявления и изучения отдельных интерметаллидов.

Таким образом, приведенный выше анализ показывает, что метод синтеза интерметаллидов следует выбирать в зависимости от требуемых свойств и с учетом недостатков каждого метода.

В основе решения указанных проблем лежит раскрытие природы процессов зарождения и роста интерметаллидов. Решить эту проблему – значит упростить методы синтеза и управления их свойствами.

В связи с этим проведем анализ работ, посвящённых исследованию структурообразования, сопровождающегося зарождением интерметаллидов на межфазной границе твердое – жидкое.

В работе [20] отмечается чрезвычайная сложность процессов, протекающих на границе раздела в смеси порошков никеля и алюминия. Отмечается, что строгой теории диффузионного взаимодействия между твердым и жидким металлами в настоящее время не существует.

Авторы рассматривают возможные варианты протекания процесса:

– первый предполагает, что растворение твердого металла в жидком происходит за счет свободного перехода атомов через поверхность твердой фазы и последующего диффузионного переноса их в расплав;

– второй подразумевает металлохимическую реакцию при контакте твердого металла с жидким расплавом, что приводит к образованию интерметаллидного слоя на границе раздела компонентов;

– третий допускает диффузию атомов жидкой фазы в твердую, приводящую к образованию твердых растворов или интерметаллидов в приграничном слое.

На наш взгляд, наиболее углубленный подход к физике взаимодействия на границе жидкой и твердой фаз представлен в работе [21]. Подход в определенной степени соответствует второму варианту [20] и [22]. Существенным к ним добавлением является установленное автором [21] правило: «...позволяющее указать фазы, выделяемые в процессе распада метастабильных участков жидкой прослойки...», что способствует устойчивости концентрации жидкой фазы с твердым.

Однако, как отмечают авторы, ни одна из этих концепций пока не принята как окончательная, поэтому понимание механизмов, лежащих в основе образования и роста интерметаллидов, остается ключевым вопросом для дальнейших исследований в области материаловедения и металлургии.

Существенную роль в установлении природы механизма зарождения и роста интерметаллидов играет стадийность протекания процесса.

Примером, иллюстрирующим стадийность образования интерметаллидов, является исследование, проведенное в работе [22] в титано-алюминиевом композите. Отмечается, что процесс начинается с переноса атомов титана и алюминия через границу раздела с оксидами, что приводит к образованию локальных участков твердых растворов алюминия в титане (рис.1). Затем, в этих областях стохастически возникают зародыши интерметаллидов различного состава, преимущественно  $TiAl_3$ . После возникновения зародышей, начинается их рост, который продолжается до образования сплошной прослойки на границе раздела. Атомы титана, прошедшие через разрывы и целные участки окисной пленки, растворяются в расплаве алюминия до достижения предела растворимости титана в алюминии, после чего начинается образование хаотически расположенных кристаллов избыточной интерметаллидной фазы  $TiAl_3$ .

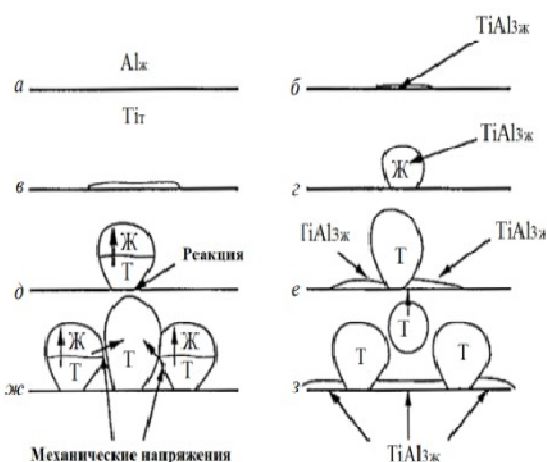


Рис.1 Формирование глобондов на поверхности раздела твердый (Т) Тi жидкий (Ж) Al: а-а – образование зародыша и превращение в тонкий слой интерметаллида; б – сфероидизация под действием поверхностного натяжения; в – отверждение и торможение реакции; г – формирование, сфероидизация и отверждение смежных глобондов  $TiAl_3$  на вновь образовавшейся реакционной поверхности; з – отрыв глобонда [22].

Исследования, проведенные в [23–27], сфокусировались на изучении влияния давления на процессы формирования и роста интерметаллидов.

Например, в работе [23] подробно рассматривается влияние деформации изгиба на кинетику диффузии в сваренном взрывом композите. Результаты указывают на то, что энергия зарождения и роста интерметаллидной прослойки имеет обратную зависимость от степени деформации (рис.2),

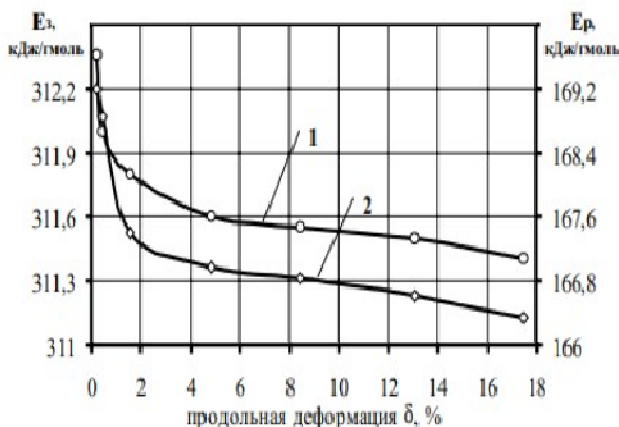


Рис.2. Зависимость энергии активации зарождения  $E_z$  1 и энергии активации роста  $E_p$  2 интерметаллидной прослойки от степени деформации.

С нашей точки зрения, воздействие деформации на процессы фазообразования интерметаллидов может быть объяснено через концепцию «деформационного индуцированного зарождения фаз (ДИЗФ)». Деформация вызывает перемещение атомов [28, 29], изменяя их распределение в кристаллической решетке металла и создавая механическое напряжение в атомной структуре материала. Это напряжение, вероятно, может быть релаксировано через образование интерметаллидов более энергетически выгодных фаз, которые становятся более устойчивыми в новых условиях.

В работах [30–33] отмечается, что температура играет существенную роль в процессе формирования и роста интерметаллидов. Увеличение температуры приводит к активации химических реакций, что ускоряет скорость образования и роста интерметаллидов.

Мы предполагаем, что повышение температуры во время фазообразования также может инициировать процесс ДИЗФ. В данном случае при повышении температуры происходит активация процессов в материале аналогично влиянию деформации. Процесс ДИЗФ сопровождается усилением миграции атомов под воздействием теплового воздействия, что в конечном итоге приводит к формированию интерметаллидов.

Тем не менее следует отметить, что интерметаллиды могут зарождаться не только при повышении температуры, но и при ее понижении. Мы также предполагаем, что процесс ДИЗФ происходит не только при повышении температуры, но и при ее понижении. Этот феномен иллюстрируется в работе [34], где указывается, что при охлаждении из твердого раствора выделяются интерметаллидные фазы.

В свете предыдущего обсуждения о влиянии температуры на процессы зарождения интерметаллидов следует также рассмотреть важность диффузии и ее влияние на этот процесс при контакте твердого и жидкого состояний.

В работе [35] рассмотрен процесс образования интерметаллидов при взаимодействии жидкотвердых фаз алюминия и титана. Этот процесс описывается последовательностью стадий, начиная с инициации, роста и завершения. На стадии инициации наблюдается медленный перенос атомов титана и алюминия через слой оксидов, что способствует формированию тонкой интерметаллидной прослойки. В период роста происходит увеличение скорости диффузии, стимулируя активный рост толщины интерметаллидного слоя. На последней стадии насыщения формируется дисперсная фаза интерметаллида в диффузионном слое.

В работе [8] рассматривается процесс формирования интерметаллического слоя в системе Cu–Sn. Основным интерметаллическим соединением в этой системе является  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Начальная стадия роста кристаллов фазы  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  происходит быстро, но с увеличением толщины слоя скорость роста замедляется из-за изменения механизма диффузии: на начальной стадии диффузия происходит через жидкую фазу, а на более поздних стадиях – через твердую фазу  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . В работе так же обсуждается формирование промежуточного слоя  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  между слоем меди и  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ .

В обоих случаях диффузия является ключевым механизмом, способствующим формированию интерметаллических соединений. Как и все самопроизвольные физические или химические процессы диффузия стремится к состоянию минимальной свободной энергии или к состоянию равновесия [36]. В рассмотренных случаях помимо влияния температуры, диффузия играет существенную роль, активируя процесс ДИЗФ, который становится ключевым фактором в формировании интерметаллидных структур.

В свете обсуждения о самопроизвольных процессах, таких, как диффузия, следует рассмотреть более сложные аспекты организации материи: самоорганизация и самосборка.

Самоорганизация и самосборка [37–40], являющиеся ключевыми принципами в науке о материалах, играют существенную роль в формировании интерметаллических структур. Именно эти процессы определяют конфигурацию атомов в материале и его функциональные свойства.

Процессы самоорганизации и самосборки, присутствующие как в росте интерметаллидов, так и в супрамолекулярных системах, являются ключевыми механизмами, определяющими структуру и свойства этих материалов. Интерметаллиды, образующиеся в результате взаимодействия металлических элементов, также проявляют подобные черты самоорганизации и самосборки на молекулярном уровне.

Подобно супрамолекулярным системам, интерметаллиды формируются за счет специфических нековалентных взаимодействий между атомами металла. Эти взаимодействия позволяют атомам организовываться в определенные структуры, минимизируя свою энергию и обеспечивая устойчивость всей

системы. Таким образом, интерметаллиды являются примером супрамолекулярных систем на макрокопическом уровне, где слабые межмолекулярные силы регулируют их структуры и свойства.

Кроме того, существует еще один важный аспект в исследованиях супрамолекулярных систем и интерметаллидов – комплементарность.

Комплементарность [40–42] – взаимное соответствие в химическом строении взаимодействующих молекул, структур или характеристик для создания более устойчивой или функциональной системы.

Исследования, проведенные в работе [6], направлены на выявление факторов, способствующих стабилизации процесса образования интерметаллических соединений. Хотя в исследовании [6] конкретно не упоминается термин «комплементарность», выявлены три ключевых фактора – электронная концентрация, тенденция к максимальному заполнению пространства и различие электроотрицательностей компонентов – которые считаются критериями комплементарности.

Первый критерий – электронная концентрация, указывает на необходимость определенного соотношения между количеством электронов и числом атомов в элементарной ячейке. Это свидетельствует о том, что для обеспечения устойчивости интерметаллического соединения важно, чтобы каждый атом имел определенное количество электронов, что подчеркивает взаимосвязь между элементами системы.

Второй критерий – тенденция к максимальному заполнению пространства, отражает стремление системы к наиболее компактной упаковке атомов. Это позволяет максимально эффективно использовать доступное пространство и обеспечивает стабильность структуры интерметаллида.

Наконец, различие электроотрицательностей компонентов указывает на наличие взаимодействия между атомами с разными электронными характеристиками. Это позволяет создавать более сложные и устойчивые структуры, обеспечивая, таким образом, комплементарность взаимодействующих компонентов.

Таким образом, даже если эти концепции не упоминаются явно, как комплементарность в исследовании [6], они на самом деле представляют собой критерии комплементарности, поскольку подчеркивают важность взаимосвязи и взаимодействия различных элементов для обеспечения стабильности и устойчивости интерметаллических соединений.

Для зарождения интерметаллида каждый атом должен чувствовать себя «уютно», то есть соответствуя принципу «гость-хозяин» [39–41] это означает, что внутренние условия должны быть такими, чтобы стимулировать образование и укрепление связей между «своими» атомами, что в конечном итоге приводит к стабильной и устойчивой структуре интерметаллида.

### **Заключение**

Методы синтеза интерметаллидов следует выбирать с учетом требуемых свойств и их недостатков.

Контактное плавление является предпочтительным методом при исследовании фазовых переходов первого рода в контакте разнородных металлов, сопровождающихся зарождением интерметаллидов.

Показано, что в основе формирования интерметаллидов существенную роль играют такие процессы как самоорганизация, самосборка, способствующие самостоятельно упорядочиваться в определенные структуры, минимизируя свою энергию и формируя стабильные металлические соединения.

Показана ключевая роль молекулярно-атомного распознавания компонентов «свой–чужой» в формировании и стабилизации интерметаллических соединений, т. е. комплементарность – это взаимное соответствие участников субструктуры и рецептуры.

### **Библиография**

1. Харина Г.В. Химические свойства конструкционных металлов и сплавов. Екатеринбург: РГППУ. 2019. 153 с.
2. Ковтунов А.И. Интерметаллидные сплавы. Тольятти: ТГУ, 2018. 77 с.
3. Напалков В.И., Попов Д.А., Афанасьев А.Е. Структуры и дефекты слитков из алюминия и его сплавов. Красноярск: СФУ, 2018. 172 с.
4. Интерметаллиды – все самое интересное на ПостНауке // <https://postnauka.org/video/80315>.
5. Hardt A.P., Phung P.V. Propagation of gasless reactions in solids – I. Analytical study of exothermic intermetallic reaction rate // *Combustion and Flame*. 1973. V. 21, № 1. P. 77–89.
6. Сурков В.А. Анализ методов получения интерметаллидов p, d-металлов // *Вестник Казанского технологического университета*. 2014. С. 27–33.

7. Сурков В.А. Анализ структуры и фаз интерметаллических соединений металлов на основе порошковых систем р, d-металлов // Вестник Казанского технологического университета. 2013. С. 33–38.
8. 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.
9. Ибраева Г.М. Многослойная структура интерметаллидных соединений алюминидов кобальта, никеля и титана: дис. ... док. фил. (Phd) наук. Республика Казахстан. Алматы, 2019. 91 с.
10. Каминский В.В., Петрович С.Ю., Липин В.А. Получение интерметаллидов в системе Al–Ti–Zn // Записки Горного института. 2018. Т. 233. С. 512–517.
11. Марыгина Ю.И., Калужина С.А., Протасова И.В. Фазовый состав и морфология поверхности Ni, Zn-сплава, электроосажденного из сульфатно-аммонийного раствора // Конденсированные среды и межфазные границы. Т. 20, № 1. С. 93–101.
12. Тиунов И.А., Медведева Н.А., Петухов И.В. Получение, свойства Ni–P–Ni<sub>5</sub>La<sub>x</sub>Ce<sub>(1-x)</sub> покрытий и их электрохимическая активность в реакции выделения водород // Вестник Пермского университета. Серия: Химия. 2013. № 3. С. 53–60.
13. Маркович С.И., Попова А.В., Семушин В.В., Кузнецов С.А. Электрохимический синтез интерметаллических соединений кобальта с неодимом в хлоридных расплавах // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. Вып. 5. 2021. Т. 11, № 2. С. 169–173.
14. Саратовкин Д.Д., Савинцев П.А. Образование жидкой фазы в месте контакта двух кристаллов, составляющих эвтектическую пару // Докл. АН СССР. 1941. Т. 33, № 4. С. 303–304.
15. Мелких А.В. Теплофизика А.В. СПб.: Лань, 2023. 216 с.
16. Ахкубеков А.А., Орквасов Т.А., Созаев В.А. Контактное плавление металлов и наноструктур на их основе. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 147 с.
17. Хайрулаев М.Р. Контактное плавление в бинарных системах с химическим взаимодействием компонентов: дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Нальчик: Изд-во КБГУ, 1975. 150 с.
18. Шморгун В.Г., Слаутин О.В., Евстропов Д.А., Кулевич В.П., Бондаренко Ю.И. Формирование зоны взаимодействия на границе соединения меди с титаном при контактном плавлении // Технические науки в мире: от теории к практике: сборник научных трудов по итогам междунар. науч.-практ. конф. Ростов-на-Дону. 2014. С. 90–99.
19. Паничкин А.А. Исследования формирования структуры диффузионной зоны в бинарных системах Cu–Ni, Bi–Si и Mg–Cd методом диффузионных пар: автореф. дис. ... кан. тех. наук. Алматы. 2006. 20 с.
20. Ковалев О.Б., Неронов В.А. Металлохимический анализ реакционного взаимодействия в смеси порошков никеля и алюминия // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40, № 2. С. 52–60.
21. Саввин. В.С. Фазовые переходы первого рода в контакте разнородных металлов: дисс. ... док. физ.-мат. наук. Екатеринбург. 2009. 303 с.
22. Гуревич Л.М. Механизмы структурообразования при взаимодействии титана с расплавом алюминия // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2013. № 6 (109). С. 6–13.
23. Трыков Ю.П., Гуревич Л.М., Жоров А.Н., Гурулев Д.Н. Влияние деформации изгиба на кинетику диффузии в сваренном взрывом композите ОТ4 – АД1 – АМГ6 // Перспективные материалы. 2003. № 6. С. 76–80.
24. Гуревич Л.М., Слаутин О.В., Пушкин М.С., Иноземцев А.В., Пацелов А.М., Харламов В.О. Образование интерметаллидов при сварке взрывом и последующем нагреве // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2016. № 2 (181). С. 7–12.
25. Шморгун В.Г., Слаутин О.В., Евстропов Д.А., Новиков Р. Е. Фазовый состав и микромеханические свойства покрытий системы Al–Ti–Cu, формируемых при жидкофазном взаимодействии на медных подложках // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2015. № 4 (14). С. 9–11.
26. Шморгун В.Г., Серов А.Г., Слаутин О.В., Кузнецов С.А., Малых А.В. Формирование зоны взаимодействия на межслойной границе сваренного взрывом композита ВТ1-0+МН45 при контактном плавлении // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2020. № 4. (239). С. 7–13.
27. Шморгун В.Г., Слаутин О.В., Арисова В.Н., Евстропов Д.А. Исследование фазового состава диффузионной зоны в композите системы медь-титан // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2013. № 6. (109). С. 32–35.

28. Травкина О.С. Процессы массопереноса в системах с участием твердой фазы Уфа: УГНТУ. 2019. 145 с.
29. Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Грязнов М.Ю. Физика новых материалов: учебное пособие. Нижний Новгород: ННГУ им. Н.И. Лобачевского. 2010. 105 с.
30. Шморгун В.Г., Богданов А.И. Моделирование полей напряжений, возникающих в композитах системы Ni–Al после диффузионного отжига // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2013. № 6 (109). С. 18–21.
31. Шморгун В.Г., Трыков Ю.П., Богданов А.И., Слаутин О.В., Арисова В.Н., Голубин С.Н. Влияние термической обработки на структуру и свойства участков оплавленного металла в слоистом композите системы Ni–Al // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2013. № 6. (109). С. 24–28.
32. Шморгун В.Г., Слаутин О.В., Арисова В.Н., Евстропов Д.А. Исследование фазового состава диффузионной зоны в композите системы медь–титан // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2013. № 6. (109). С. 32–35.
33. Михеев Р.С., Коберник Н.В., Калашников И.Е., Болотова Л.К., Колмаков А.Г. Исследование механизма образования интерметаллидов при синтезе функционально-градиентных слоистых сталелюминиевых композиций // Новые материалы и перспективные технологии: сборник материалов пятого междисциплинарного научного форума с международным участием. 2019. С. 696–698.
34. Николаева Е.П., Сорокова С.Н. Аэрокосмические материалы. Иркутск: ИРНТУ, 2021. 246 с.
35. 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.
36. Campbell C.E., Zhao J-C., Henry M.F. Comparison of experimental and simulated multicomponent Ni-base super-alloy diffusion couples // J Phase Equilib, Diff. 2004. № 25. P. 6–15.
37. Самоорганизация колебаний в атомах и молекулах // <https://megaobuchalka.ru/17/11108.html>.
38. Лебедев-Степанов П.В. Введение в самосборку ансамблей наночастиц. М.: НИЯУ МИФИ, 2012. 184 с.
39. Супрамолекулярная система – это место, где рождаются свойства материала <http://www.sinp.msu.ru/ru/post/13205>
40. Первов В.С., Михайкин И.Д., Махонина Е.В., Буцкий В.Д. Супрамолекулярные ансамбли в эвтектических сплавах // Успехи химии. 2003. Т. 72, вып. 9. С. 852–863.
41. Кулагина Е.М., С.В. Шилова С.В., Галяметдинов Ю.Г. Биополимеры в супрамолекулярных системах. Казань: КНИТУ, 2020. 84 с.
42. Блинов Л.Н. Гутенев М.С., Перфилова И.Л., Соколов И.А. Химия. СПб.: Лань, 2022. 474 с.

---

---

# ХИМИЯ

---

---

УДК 691.175:541.67:539.21

## Исследование электрических свойств SBS-пластика после 3d-печати

<sup>1</sup>Вивтоненко А.С., <sup>1</sup>Таксимбаева Д.А., <sup>1</sup>Петров П.А.\*, <sup>2,3</sup>Шмакова Н.С., <sup>2,3</sup>Чмутин И.А.

<sup>1</sup>Московский политехнический университет

<sup>2</sup>Технологический центр коллективного пользования АО «Технопарк Слава»

<sup>3</sup>МИРЭА – Российский технологический университет

\*petrov\_p@mail.ru

*В статье исследуются электрические свойства стирол-бутадиен-стирольного пластика (SBS, СБС-пластика), образцы из которого получают по экструзионной аддитивной технологии FFF/FDM. Рассматривается несколько режимов 3D-печати, основанных на различном сочетании основных и варьируемых параметров настройки 3D-принтера. Для всех напечатанных образцов СБС-пластика определено значение диэлектрической проницаемости и выполнен сравнительный анализ. Результаты этого анализа позволили выделить режимы 3D-печати, обеспечивающие значение диэлектрической проницаемости наиболее близкие к значениям, получаемым для образцов СБС-пластика, изготовленного традиционными методами. В завершение статьи приводятся рекомендации о применении значения диэлектрической проницаемости для качественной оценки сплошности СБС-пластика, обработанного по экструзионной аддитивной технологии.*

**Ключевые слова:** термопластичный пластик, СБС-пластик, аддитивная технология FFF, 3D-печать, электрические свойства, диэлектрическая проницаемость, сплошность.

## RESEARCH INTO THE ELECTRICAL PROPERTIES OF THE SBS PLASTIC AFTER 3D-PRINTING

<sup>1</sup>Vivtonenko A.S., <sup>1</sup>Taksimbayeva D.A., <sup>1</sup>Petrov P.A., <sup>2,3</sup>Shmakova N.S., <sup>2,3</sup>Chmutin I.A.

<sup>1</sup>Moscow Polytechnic University

<sup>2</sup>Technology center for collective use “Technopark Slava”

<sup>3</sup>MIREA – Russian Technological University

*This article investigates the electrical properties of styrene-butadiene-styrene (SBS) plastic, samples from which are obtained using the FFF/FDM extrusion additive technology. Several 3D-printing modes are considered, based on a different combination of basic and variable 3D-printer settings. For all printed samples of SBS plastic, the value of the dielectric constant was determined, and a comparative analysis was performed. The results of this analysis made it possible to identify 3D-printing modes that provide the value of the dielectric constant closest to the values obtained for samples of SBS plastic made by traditional methods. At the end*



of the article, recommendations are given on the use of the value of the dielectric constant for a qualitative assessment of the continuity of SBS plastic processed using extrusion additive technology.

**Keywords:** thermoplastic polymeric material, SBS, FFF additive technology, 3D-printing, electrical properties, dielectric constant, specimen continuity.

**Введение**

На протяжении последних двух десятилетий аддитивные технологии получают всё большую популярность и распространение. В начале XXI века 3D-печать только зарождалась, а сейчас, спустя двадцать лет, она используется как на крупных промышленных предприятиях, так и в домашних условиях. С развитием аддитивных технологий появляется спрос на создание изделий с различными эксплуатационными свойствами. Например, такими как прозрачность, повышенная прочность или же повышенная пластичность и многое другое. Эта тенденция в аддитивном производстве привела к созданию огромного многообразия новых материалов либо адаптации известных материалов для их последующей обработки по аддитивной технологии.

Экструзия материала (material extrusion – FFF, FDM, и др.) является популярной технологией в аддитивном производстве для изготовления изделий из термопластичных материалов, многообразие которых показано на рис. 1. Одна из возможных классификаций пластиков (аморфных и полукристаллических) для 3D-печати включает три уровня, каждый из которых определяется диапазоном температур, при которых производится обработка. Формализованная модель технологического процесса их экструзионной печати представлена на рис. 2 [2].

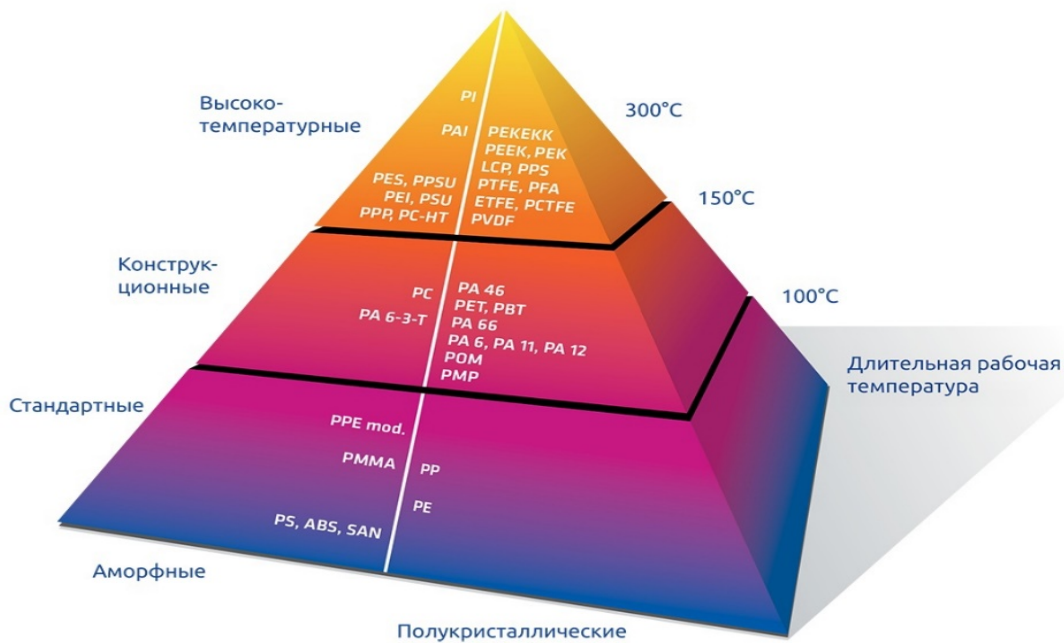


Рис. 1. Пирамида популярности пластиков для 3D-печати [1]

Для изготовления качественного продукта, произведенного 3D-печатью, необходим не только верный подбор материала и знание его свойств с учетом эксплуатационных требований, но также и грамотная настройка самого 3D-принтера. Режим 3D-печати зависит от значения температуры сопла и рабочей платформы, скорости печати, толщины слоя, наличия или отсутствия поддержек, параметров стиля формирования внутренней структуры изделия. Например, чем больше скорость 3D-печати, тем меньше время изготовления и больше вероятность формирования дефектов печати: недостаточная когезия двух соседних слоев, наличие микропустот (пор) между соседними слоями, коробление элементов изделия.

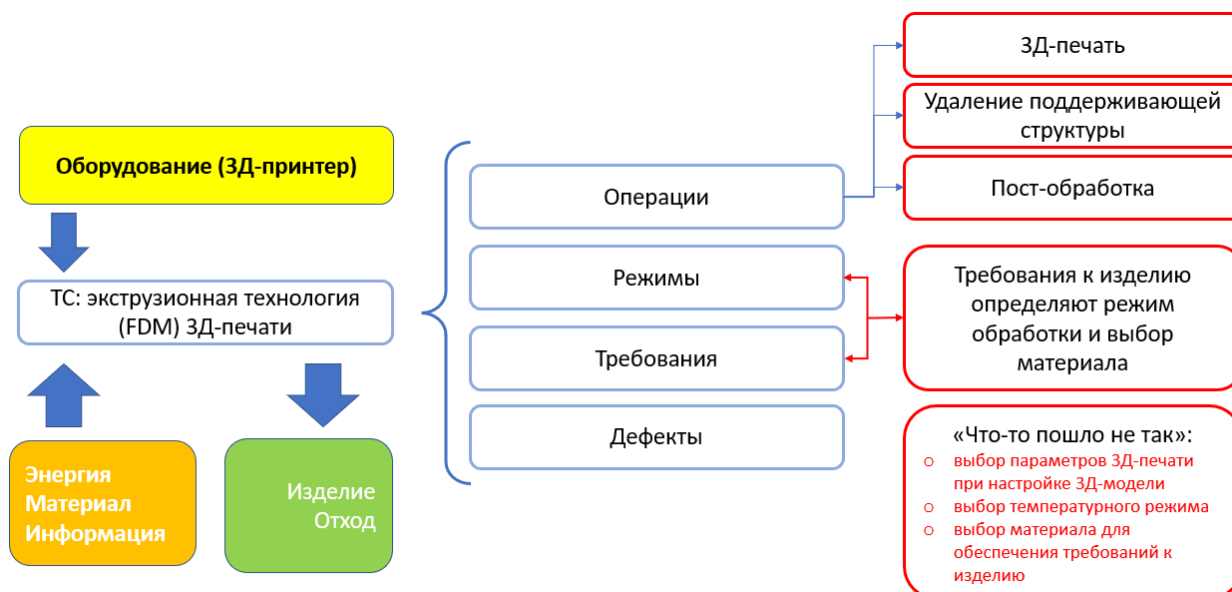


Рис. 2. Модель технологии экструзионной 3D-печати [2]

Наличие микропустот (пор) приводит к снижению прочности изделия и в то же время изменению электрических свойств полимерного материала – повышению диэлектрической проницаемости. На рис. 3 показано сечение образца, полученного экструзионной аддитивной технологией [3], имеющего поры. Форма пор определяется параметрами стиля заполнения и температурой экструдированного материала. Температура материала влияет на его вязкость и, как следствие, при ее повышении может способствовать уменьшению их размера.

При отсутствии пор в полимерном изделии, полученном 3D-печатью, его диэлектрическая проницаемость должна соответствовать значению, характерному для этого же материала, обработанного по традиционной технологии (литье, прессование). В связи с этим предполагаем, что диэлектрическая проницаемость может быть выбрана в качестве показателя для качественной оценки сплошности изделия, полученного по экструзионной аддитивной технологии.

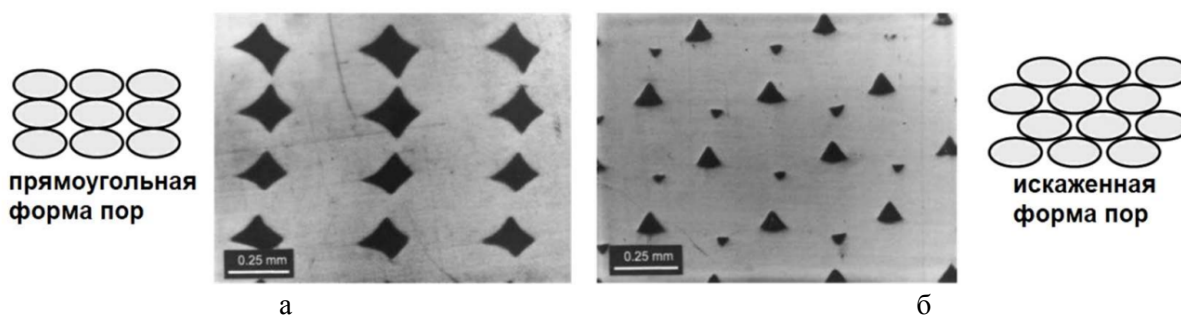


Рис. 3. Характерная форма пор при 100 % заполнении сечения в процессе экструзионной технологии 3D-печати [3]: (а) прямоугольный стиль заполнения (б) искаженный (skewed) стиль заполнения

В данной статье рассматривается стирол-бутадиен-стирольный термоэластомер (SBS, СБС), являющийся известным материалом для полимерного машиностроения и новым материалом для аддитивного производства, в котором он применяется для получения изделий по экструзионной аддитивной технологии (FFF/FDM). Основные качества СБС-пластика – прозрачность, гибкость и лёгкость, влагостойкость. Благодаря этим качествам данный материал крайне полезен для 3D-печати. СБС-пластик в отличие от АБС-пластика обладает более гибкой структурой, в отличие от ПЛА-пластика – менее ломкий и эластичный; проявляет хорошую адгезию к рабочему столу 3D-принтера. При экструзионной 3D-печати данный СБС-пластик не выделяет токсичных веществ, усадка составляет около 1 %. Требования к его производству представлены в ИТС 32-2017 [4] и ГОСТах, на которые он ссылается.

На рынке расходных материалов для аддитивного производства СБС-пластик появился примерно в 2019–2020 гг., в связи с чем нет систематизированной базы данных либо справочных данных о результатах исследований комплекса свойств СБС-пластика для 3D-печати. Это делает изучение свойств данного материала актуальным.

Целью данной статьи является экспериментальная проверка данной гипотезы о возможности оценки сплошности изделия, полученного по экструзионной аддитивной технологии, по величине диэлектрической проницаемости материала, в качестве которого выбран стирол-бутадиен-стирольного пластика (СБС-пластика). Варьируемыми параметрами являются параметры стиля заполнения и толщина слоя.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- экспериментально определить значение диэлектрической проницаемости для образцов СБС-пластика, полученных по различным режимам экструзионной аддитивной обработки;
- систематизировать информацию из различных источников о диэлектрической проницаемости СБС-пластика, обработанного по технологии литья (прессования);
- выполнить анализ полученных результатов и сформулировать рекомендации о режиме 3D-печати, обеспечивающего получение максимально сплошного образца.

### **Методика проведения исследования и характеристика материала образцов**

Проверка выдвинутой гипотезы основа на проведении экспериментальных исследований и последующем сопоставлении электрических свойств исследуемого пластика, напечатанного на 3D-принтере, с электрическими свойствами СБС-пластика, обработанного по технологии литья. Исходя из этого сравнения будут сделаны выводы о сплошности, или наоборот, пористости образцов исследуемого СБС-пластика, изготовленных с применением аддитивных технологий. Результаты сравнения позволяют также определить параметры настройки 3D-печати по экструзионной технологии, оказывающие влияние на диэлектрическую проницаемость.

Электрические свойства образцов СБС-пластика (спектры диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь в широком диапазоне частот) измерялись методом широкодиапазонной диэлектрической спектроскопии с использованием прецизионного измерителя LRC марки Good Will Instek RCL-781005G. Диапазон измерения электрических свойств 20 Гц – 5 МГц. Принципиальная схема установки образца показана на рис. 4.

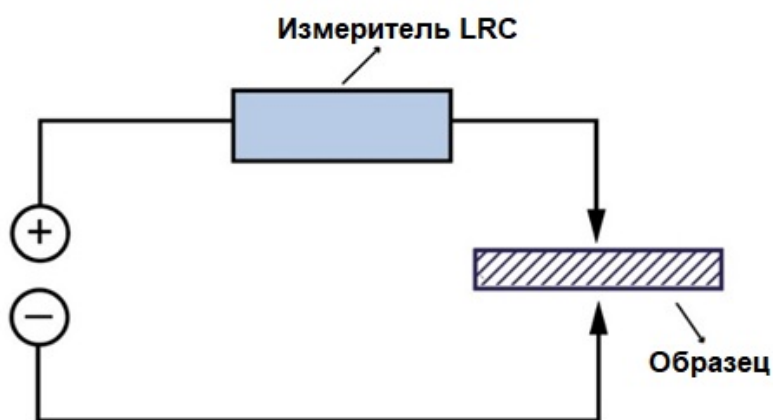


Рис. 4. Схема установки образца при подготовке испытания

Определение диэлектрической проницаемости выполнено по основе измерения емкости плоского конденсатора, между пластинами которого помещается образец исследуемого материала. До начала испытания выбирается режим. Режим определяется выбранным диапазоном частот. В наших экспериментах для каждого образца выполнено по два измерения электрического сопротивления и ёмкости конденсатора. Измеренные значения позволяют определить значение диэлектрической проницаемости.

Образцы СБС-пластика изготавливаются с применением экструзионной технологии 3D-печати на 3D-принтере «Anycubic i3 Mega S», имеющего открытую конструкцию. Внешний вид образца показан

на рис. 5. Образец имеет размеры: диаметр 20,0 мм и толщина 1,1 мм. Общее количество образцов для испытаний – 36, по 3 образца для каждого исследуемого режима 3D-печати. Под «режим 3D-печати» понимается набор параметров настройки 3D-принтера: температура сопла и рабочего стола, скорость перемещения печатающей головки, параметр flow; тип и параметры заполнения, толщина слоя, ширина линии слоя.

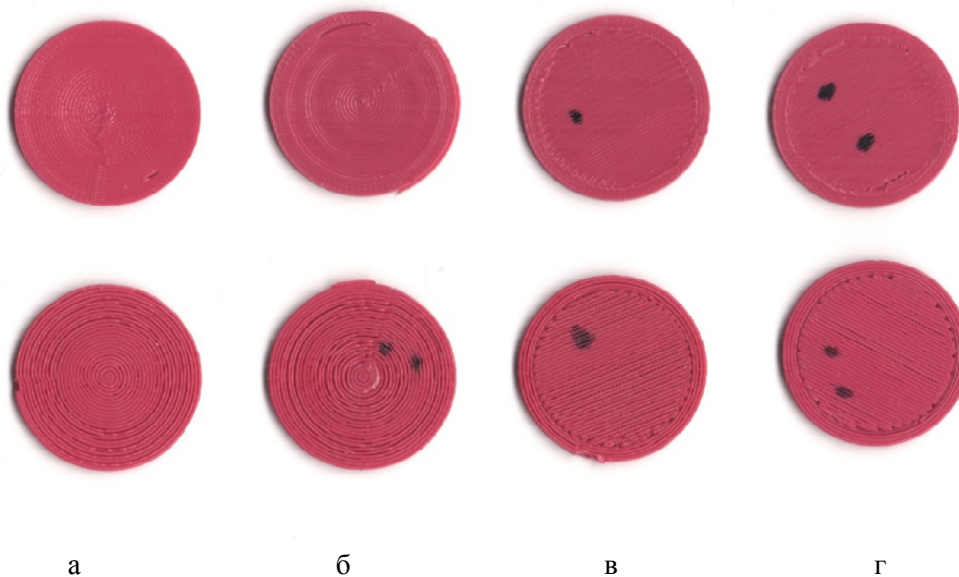


Рис. 5. Внешний вид образцов для испытания: (а) заполнение – толщина стенки (б) заполнение – concentric (в) заполнение – Lines (г) заполнение – Zigzag

3D-печать образцов проводилась без поддержек, постобработка образцов включала в себя отделение образцов от подложки и удаление технологических неровностей на верхнем и нижнем торцах, что позволяет уменьшить возможную погрешность измерений в опытах с применением измерителя LRC.

Основные параметры настройки 3D-принтера:

- 1) температура сопла и рабочего стола – 240° и 80 °С;
- 2) скорость перемещения печатающей головки – 30 мм/с;
- 3) параметр flow – 100 %.

Сопло установлено в печатающую головку (рис. 6). Температура в области сопла измерялась термопарой тип К и составила  $\approx 50^{\circ}$  С.

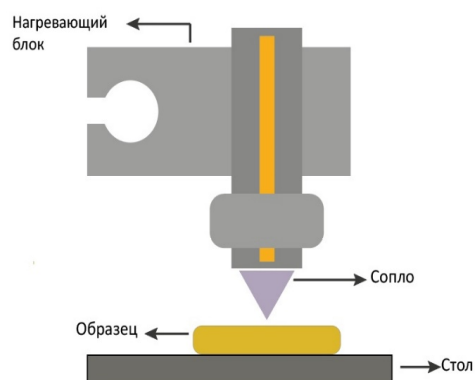


Рис. 6. Схема печатающей головки по технологии FFF/FDM

Варьируемые параметры настройки 3D-принтера (рис. 7):

- 1) тип и стиль заполнения (стенка выкладывается стилем concentric для всех образцов):  
– за счет толщины стенки (обеспечивается 100 %-ное заполнение без параметра Infill) (рис. 5а и рис. 7, «1.х»);

- Concentric (100 %) (рис. 5б и рис. 7, «2.х»);
- Lines (100 %) (рис. 5в и рис. 7, «3.х»);
- Zigzag (100 %) (рис. 5г и рис. 7, «4.х»);

2) толщина слоя (при диаметре сопла 0,4 мм) для каждого стиля заполнения – 0,1 мм, 0,2 мм, 0,3 мм;

3) ширина линии слоя (при диаметре сопла 0,4 мм) – 0,4 мм, постоянная величина для сопла выбранного диаметра.

С учетом варьируемых параметров для каждого образца введено обозначение «1.х»–«4.х» (рис. 7). Первая цифра соответствует типу заполнения (в той же очередности, в которой они перечислены на рис. 5), а вторая – толщине слоя. Так, например, образец с номером 2.3 – напечатан типом заполнения Concentric при толщине слоя 0,3 мм.

При заполнении стилем толщина стенки (shell) устанавливается равной 1,2 мм и Top/Bottom = 1,2 мм (см. рис. 7, «2.х», «3.х», «4.х»). При заполнении стенкой – процент заполнения принимается равным 25, толщина стенки Top/Bottom = 12,0 мм (см. рис. 7, «1.х»).

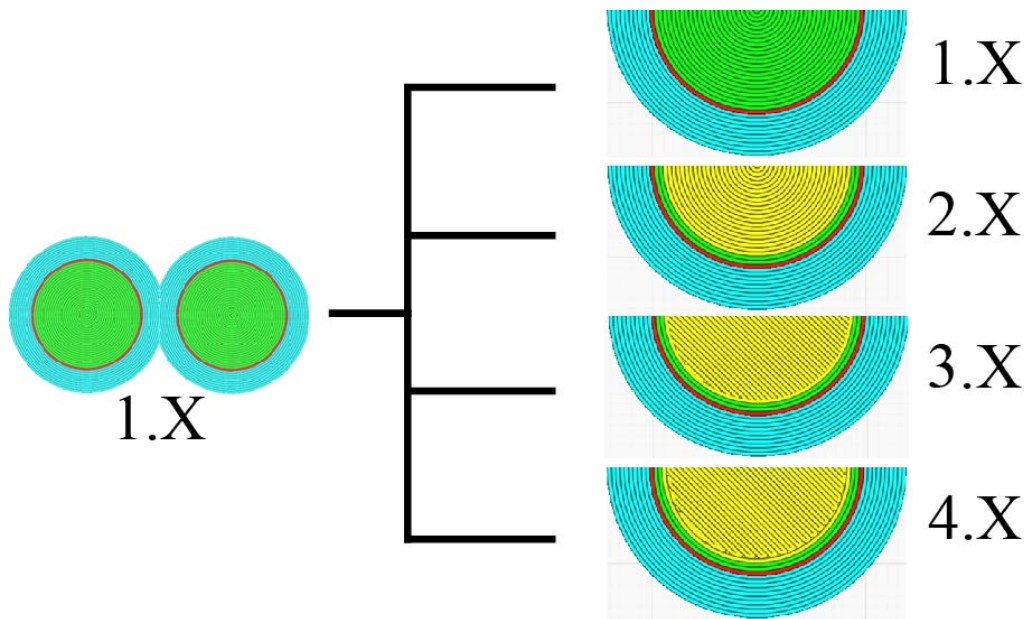


Рис. 7. Образец для испытания в разрезе

**Обработка результатов экспериментального исследования**

Результаты экспериментов, проведенных с образцами по вышеописанной методике, обработаны. При обработке результатов определена диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) для каждого образца по формуле

$$\epsilon = \frac{4Ct_0}{\pi \times \epsilon_0 \times D_0^2} \tag{1}$$

где  $C$  – ёмкость конденсатор с образцом,  $t_0$  – толщина исходного образца,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума,  $D_0$  – диаметр исходного образца.

Формула (1) позволила определить значение диэлектрической проницаемости для всех образцов, изготовленных по экструзионной аддитивной технологии (см. рис. 5 и 7). Далее проанализируем полученные результаты и их сопоставимость со значением диэлектрической проницаемости SBS-пластика, обрабатываемого по традиционным технологиям полимерного машиностроения.

**Результаты систематизации информации о диэлектрической проницаемости SBS-пластика обработанного по традиционной технологии**

За эталонные данные для сравнения взяты сведения о диэлектрической проницаемости SBS-пластика из открытых источников [5–10]. Традиционные способы обработки (литье, прессование) позволяют получить сплошную структуру без пустот. В табл. 1 представлены значения диэлектрической проницаемости, найденные в результате информационного поиска в научно-исследовательских статьях и справочниках.

Диэлектрическая проницаемость стирол-бутадиен-стирольного пластика [5–10]

Наименование группы	Диэлектрическая проницаемость, $\epsilon$
SBR-Al [5]	2,2–3,7 Примечание: увеличение процентной концентрации алюминиевого порошка в СБР-пластике приводит к увеличению значения диэлектрической проницаемости 2,2–2,4 в диапазоне частот от 1 кГц до 1 МГц для СБР-пластика без добавки алюминиевого порошка
SBS-пластик [6]	2,8; значение частоты не указано
MGSBS (98,5 %) [6]	11,4; значение частоты не указано
SBR-NBR + Ni(OH) <sub>2</sub> [7]	7,6–12,5 в диапазоне частот от 63,0 Гц до 0,1 МГц
SBR-NBR + CoO [7]	8,8–17,0 в диапазоне частот от 63,0 Гц до 0,1 МГц
SBR+Chlorine1 [8]	3,5–1,2 в диапазоне частот от 100,0 Гц до 1,0 МГц при температуре 30 °С
SBR+Chlorine2 [8]	4,5–1,2 в диапазоне частот от 100,0 Гц до 1,0 МГц при температуре 30 °С
SBR+Chlorine3 [8]	6,2–1,6 в диапазоне частот от 100,0 Гц до 1,0 МГц при температуре 30 °С
SBS [9]	4,4 при 1,0 кГц
MGSBS [9]	11,8 при 1,0 кГц
MGSBS:PVDF:MWCNT [9]	24,3 при 1,0 кГц

### Обсуждение результатов исследования диэлектрической проницаемости

Исходя из результатов обработки экспериментов построены графики, иллюстрирующие изменение диэлектрической проницаемости (рис. 8–11) в зависимости от частоты образца. Значение диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) изменяется в диапазоне от 1,9 до 3,1 при изменении частоты от 30 Гц до 5 МГц. Причем для образцов группы 2, изготовленных с толщиной слоя 0,1 и 0,2 мм, значения  $\epsilon$  получены одинаковые (см. рис. 9).

Для СБС- или СБР-пластика без добавок, изготовленного по традиционной технологии производства, значение диэлектрической проницаемости составляет 2,8 [6] и 2,2–2,4 [5], соответственно. Значение  $\epsilon$  для СБС-пластика, приведенное в работе [6], принято за эталонное для проведения сравнения. В качестве допущения пренебрегаем возможной зависимостью величины диэлектрической проницаемости от температуры стеклования, т. к. в работе [6] отсутствуют данные о температуре стеклования СБС-пластика.

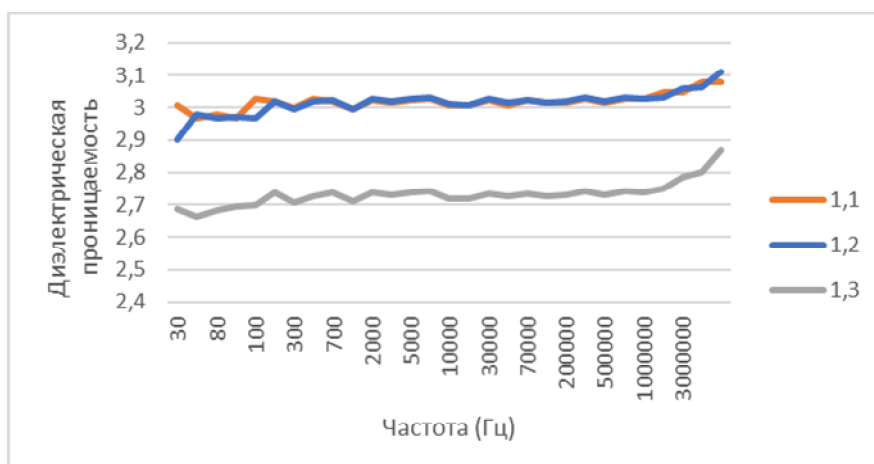


Рис. 8. Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты для 1-го режима печати

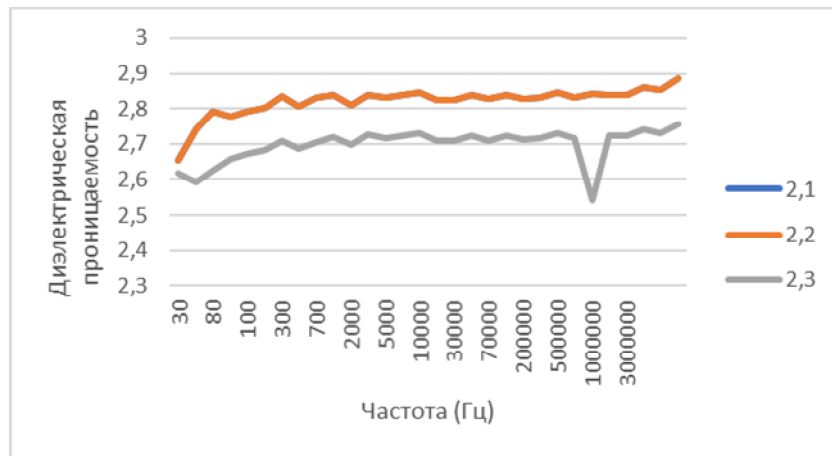


Рис. 9. Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты для 2-го режима печати

СБС-пластик, подвергнутый обработке 3D-печатью и исследуемый в нашей работе, имеет среднюю температуру стеклования 101,96 °С. Данное значение было определено на основании результатов, полученных методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с применением прибора компании «Mettler Toledo». Режим проведения опыта по методу ДСК: нагрев в диапазоне 0–300 °С со скоростью 20К/мин в среде N<sub>2</sub>. Для исследуемого СБС-пластика также принимаем, что в исходном состоянии (до 3D-печати) материал является сухим, т. к. ключевой особенностью материала является его высокая влагостойкость, позволяющая использовать его в условиях повышенной влажности.

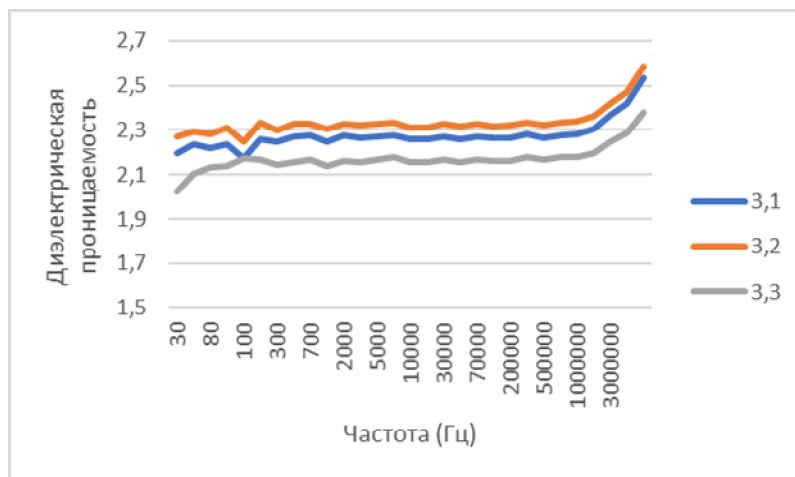


Рис. 10. Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты для 3-го режима печати

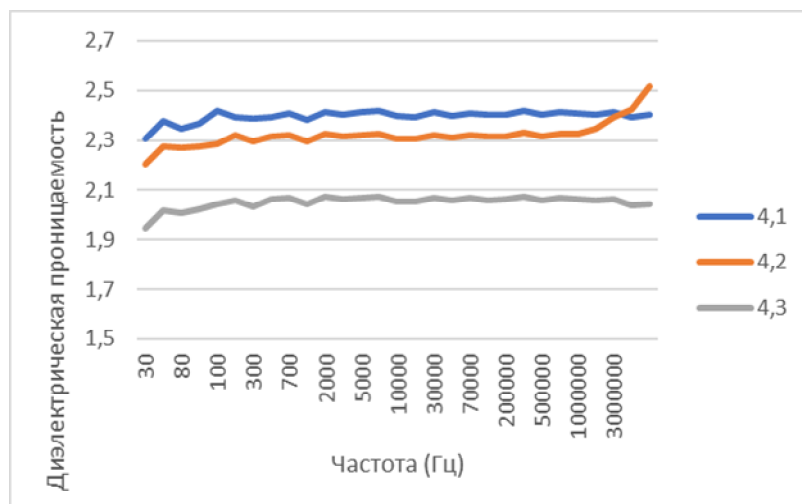


Рис. 11. Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты для 4 режима печати

Для образцов группы 3 и 4 (см. рис. 7) диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) имеет наименьшие значения (рис. 10 и 11) среди всех полученных значений  $\epsilon$  (см. рис. 8–11). Значение  $\epsilon$  для образцов группы 3 изменяется в диапазоне от 2,02 до 2,6, для группы 4 – от 1,94 до 2,52.

Для образцов группы 1 и 2 (см. рис. 7) диэлектрическая проницаемость имеет несколько большие значения: для образцов группы 1 – от 2,68 до 3,11 (см. рис. 8); для группы 2 – от 2,62 до 2,88 (см. рис. 9).

Сравнивая полученные значения  $\epsilon$  с эталонным (2,8), можно отметить, что для некоторых из образцов значение  $\epsilon$  выходит за диапазон эталонных значений. Так, например:

1) образцы группы 1, изготовленные с толщиной слоя 0,1 и 0,2 мм, имеют значение  $\epsilon$  более 2,8, с толщиной слоя 0,3 мм – менее 2,8 во всем диапазоне частот (см. рис. 8);

2) образцы группы 2, изготовленные с толщиной слоя 0,1 и 0,2 мм, имеют одинаковые значения диэлектрической проницаемости во всем диапазоне частот (см. рис. 9);

3) образцы группы 2, изготовленные с толщиной слоя 0,1 и 0,2 мм при частоте от 200 Гц имеют значение  $\epsilon$  более 2,8, с толщиной слоя 0,3 мм – менее 2,8 во всем диапазоне частот (см. рис. 9);

4) образцы группы 3 во всем диапазоне частот и при любой толщине слоя имеют значение  $\epsilon$  от 2,02 до 2,33, и только при частоте 1 МГц и более наблюдается повышение диэлектрической проницаемости до 2,38–2,59 (см. рис. 10);

5) образцы группы 4 во всем диапазоне частот имеют значение  $\epsilon$  от 2,20 до 2,52 для толщины слоя 0,2 мм и от 2,30 до 2,40 для толщины слоя 0,1 мм, при толщине слоя 0,3 мм наблюдается снижение диэлектрической проницаемости до 1,94–2,04 (см. рис. 11).

Если ориентироваться на эталонное значение диэлектрической проницаемости (2,8), можно принять, что наиболее сплошными образцами являются образцы группы 1 и группы 2 вне зависимости от толщины слоя, выбранной для 3D-печати (см. рис. 8 и 9) – отклонение диэлектрической проницаемости от эталонного значения составляет от –3,57 % до +7,14 %, т. е. в пределах 10,0 %. Кроме того, для всех исследованных образцов СБС-пластика прослеживается закономерность зависимости диэлектрической проницаемости от толщины слоя – увеличение толщины слоя приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости (см. рис. 8–11).

Для 1 и 2 режимов 3D-печати (см. рис. 8 и 9) прослеживается сильная разница между значением  $\epsilon$  для толщины слоя 0,1 и 0,3 мм. На графиках явно видно, что при толщине 0,3 мм диэлектрическая проницаемость значительно меньше, чем при 0,1 мм или 0,2 мм.

Для 3 и 4 режимов 3D-печати (см. рис. 10 и 11) наблюдаются подобные закономерности, что и для образцов группы 1 и 2. На графиках, показанных на рис. 10 и 11 также прослеживается уменьшение диэлектрической проницаемости при толщине слоя 0,3 мм, но становится более ярко выраженной разница в значении  $\epsilon$  для толщины 0,1 и 0,2 мм.

Сделать однозначный вывод о причине наблюдаемого расхождения результатов в зависимости от толщины слоя только на основании замера диэлектрической проницаемости достаточно сложно. Одна из возможных гипотез: с увеличением толщины слоя, увеличивается количество микропустот (пор), которые заполняются воздухом при формировании слоя и как следствие, диэлектрическая проницаемость материала уменьшается, стремясь к значению 1, характерному для воздуха в нормальных условиях. Для понимания причин наблюдаемого эффекта необходимо исследовать структуру образцов СБС-пластика методом оптической микроскопии в отраженном свете. Однако данное исследование выходит за рамки задач, поставленных в данной работе.

Таким образом, возможно предположить, что образцы группы 1 и 2 являются сплошными и не отличающимися от эталонного материала, образцы групп 3 и 4 имеют микропустоты (поры) заполненные воздухом, что приводит к снижению значения диэлектрической проницаемости. Пример пор показан на рис. 3.

## **Выводы**

1. Значения диэлектрической проницаемости, полученные для исследуемого СБС-пластика, позволяют качественно оценить сплошность образцов, напечатанных по разным режимам 3D-печати. Полученные результаты показывают взаимосвязь между диэлектрической проницаемостью и выбранным



режимом 3D-печати, в частности, некоторыми его параметрами: типом и стилем заполнения, толщине слоя.

2. Исходя из сравнения измеренной диэлектрической проницаемости с её эталонным значением образцы СБС-пластика, изготовленные с помощью 3D-печати по технологии FFF/FDM, не уступают аналогам, полученным традиционными методами [6]. Однако целесообразно изготовить из материала, исходного для 3D-печати, образцы, аналогичные тем, что были получены 3D-печатью, и определить их диэлектрическую проницаемость.

3. По результатам проведенных экспериментов наиболее сплошным образцом является образец 1.х и 2.х: стиль заполнения за счет толщины стенки (см. рис. 5а и 7, «1.х») и Concentric (см. рис. 5б и 7, «2.х»), соответственно, при любой толщине слоя.

4. По результатам проведенных экспериментов также можно отметить, что образцы 3.3 и 4.3, при толщине слоя 0,3 мм являются несплошными.

5. При толщине слоя 0,3 мм прослеживается уменьшение диэлектрической проницаемости для образцов СБС-пластика, полученных с применением стиля заполнения Lines и Zigzag (см. рис. 5в и 5г), что является косвенным показателем уменьшения сплошности за счет приближения значения  $\epsilon$  к значению, характерному для воздуха в нормальных условиях. Процент микропустот (пор) может быть оценен количественно с применением оптической микроскопии в отражённом свете.

6. Для количественной оценки сплошности образцов исследуемого СБС-пластика необходимо провести дополнительные эксперименты методом оптической микроскопии в отражённом свете с целью определения процента сплошности образцов.

### **Библиография**

1. Критерии выбора материала для литья пластмассовых изделий [электронное издание] – URL: <https://chenhsong.ru/2023/01/критерии-выбора-материала-для-литья-п/> (дата обращения: 11.04.2023).
2. Петров П.А., Бронин М.А., Сапрыкин Б.Ю., Долгов М.А. 3D-печать низкотемпературным пластиком // Аддитивные технологии. 2022. № 1. С. 26–29.
3. Blok L.G., Longana M.L., Yu H., Woods B.K.S. An investigation into 3D-printing of fiber reinforced thermoplastic composites // Additive Manufacturing. 2018. V. 22. P. 176–186.
4. ИТС 32-2017. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство полимеров, в том числе биоразлагаемых. Москва, Бюро НДТ, 2017.
5. Renukappa N.M., Siddaramaiah B., Sudhakar Samuel R.D. Styrene butadiene rubber/aluminum powder composites-mechanical, morphological and electrical behaviors // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2007. V. 18, N 6. P. 635–645.
6. Ellingford C., Zhang R., Wemyss A.M., Bowen C., McNally T., Figiel L., Wan C. Intrinsic Tuning of Poly(styrene-butadiene-styrene)-Based Self-Healing Dielectric Elastomer Actuators with Enhanced Electromechanical Properties // ACS Applied Materials & Interfaces. 2018. V. 10, N 44. P. 38438–38448.
7. Abu-Abdeen M., Nasr G.M., Osman H.M., Aboud A.I. The Electrical Properties of SBR-NBR inter-linked composites loaded with metal salts // Egyptian Journal of Solids. 2002. V. 25, N 2. P. 275–294.
8. Anilkumar T., Ramesan M.T. Fire Resistance and Temperature dependent Electrical properties of Chemically modified Styrene Butadiene Rubber // Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences. 2016. Special Issue 1, N 1. P. 91–96.
9. Ellingford C., Wan C., Figiel L., McNally T. Mechanical and dielectric properties of MWCNT filled chemically modified SBS/PVDF blends // Composites Communications, 2018. V. 8. P. 58–64.

## ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КОЛЛАГЕНОВЫХ ГУБЧАТЫХ ИМПЛАНТОВ НА ОСНОВЕ АЛЬТЕРНАТИВНОГО СЫРЬЯ

<sup>1</sup>Грехнева Е.В., <sup>1</sup>Ванина А.С.\*, <sup>1</sup>Кондратова А.Н., <sup>2</sup>Воробьев В.И., <sup>2</sup>Нижникова Е.В., <sup>1</sup>Ефанов С.А.

<sup>1</sup>*Курский государственный университет*

<sup>2</sup>*Калининградский государственный технический университет*

\*vanina.nast.05@gmail.com

*Благодаря своим физико-химическим свойствам коллаген является универсальной основой для гемостатических покрытий. Данное исследование направлено на получение гемостатических губок на основе коллагена рыбной чешуи. Для модификации свойств коллагеновой губки в состав вводили эфиры целлюлозы, которые использовались до этого индивидуально. Было проведено сравнительное исследование физико-механических и эксплуатационных свойств полученных губок.*

**Ключевые слова:** коллаген, рыбная чешуя, гемостатические свойства, эфиры целлюлозы, импланты.

## POSSIBILITIES OF OBTAINING COLLAGEN SPONGE IMPLANTS BASED ON ALTERNATIVE RAW MATERIALS

<sup>1</sup>Grekhnyova E.V., <sup>1</sup>Vanina A.S., <sup>1</sup>Kondratova A.N., <sup>2</sup>Vorobyev V.I., <sup>2</sup>Nizhnikova E.V., <sup>1</sup>Efanov S.A.

<sup>1</sup>*Kursk State University*

<sup>2</sup>*Kaliningrad State Technical University*

*Due to its physicochemical properties, collagen is a universal basis for hemostatic coatings. This study is aimed at obtaining hemostatic sponges based on fish scale collagen. To modify the properties of the collagen sponge, cellulose esters were introduced into the composition, which were previously used individually. A comparative study of the physicomachanical and operational properties of the obtained sponges was carried out.*

**Keywords:** collagen, fish scales, hemostatic properties, cellulose esters, implants.

### Введение

На сегодняшний день среди средств местного гемостаза наибольшей востребованностью пользуются гемостатические губки на основе коллагена. Преимуществом коллагена в сравнении с синтетическими полимерами является то, что он полностью утилизируется организмом. Вследствие обратимости связей в комплексах коллаген при введении в макроорганизм способен подвергаться лизису [1]. При повреждении сосуда коллаген первым контактирует с кровью и форменными элементами вызывая их адгезию и активируя тромбоциты что способствует свёртыванию крови. Большую роль в процессе гемостаза играет гигроскопичность материала. Коллагеновые губки способны поглощать большое количество тканевого экссудата; также способствуют поддержанию влажности среды, при этом защищая от механических травм и бактериальных инфекций.

Значительно менее распространены, но очень эффективны гемостатические покрытия на основе производных целлюлозы. Применение местных рассасывающихся гемостатических материалов из окисленной целлюлозы позволяет контролировать гемостаз при операционных вмешательствах, что снижает риск возникновения послеоперационных осложнений.

Можно привести большое количество примеров губчатых имплантов, используемых современной медициной. Из коллагеновых губок это: «ТахоКомб» (Такеда, Австрия), губка коллагеновая кровоостанавливающая (РФ, Зеленая Дубрава), губка гемостатическая коллагеновая (РФ, Лужский завод «Белкозин»). Рынок целлюлозных губок сформирован в основном компанией «Джонсон и Джонсон» (США), а именно препараты «Таботамп», «Серджисел фибриллар» и др. При этом среди коммерческих губчатых покрытий нет материалов смесевой природы, что с нашей точки зрения, могло бы значительно расширить спектр применимости гемостатических имплантов.

Среди коллагеновых покрытий на современном рынке наиболее распространены материалы на основе коллагена крупного рогатого скота (КРС). Указанные материалы обладают неоспоримыми достоинствами: отсутствие токсических свойств, слабая антигенность, высокая механическая прочность, способность образовывать комплексы с биологически активными веществами [1]. Однако болезни КРС устанавливают ограничения, связанные с использованием такого коллагена и его производных. Во-первых, его очистка трудна и дорогостояща. Во-вторых, коллаген, получаемый из сырья бычьего происхождения, запрещен в индуизме, а свиного – в исламских и еврейской странах из-за религиозных убеждений. Следовательно, существует острая необходимость в разработке источника коллагена, альтернативного тканям наземных млекопитающих.

В настоящее время спрос на рыбную продукцию значительно вырос. При производстве продуктов рыбного содержания образуется большое количество побочных отходов в виде кожи, костей, внутренностей, голов, чешуи и т. д. Выделение и использование коллагена из таких материалов может решить задачу снижения белоксодержащих отходов (30-70 % от исходного сырья), образующихся при производстве рыбной продукции [2]. В литературе встречается большое количество работ, посвященное изготовлению гемостатических имплантируемых материалов из рыбного коллагена и коллагена морского происхождения. Однако коллаген, выделенный из рыбьей чешуи, для этих целей до настоящего времени не рассматривался.

Данная работа представляет собой пилотное исследование возможности применения коллагена рыбьей чешуи в качестве основы для создания матрикса гемостатических губчатых имплантов. Для модификации свойств коллагеновой губки, а также для расширения выбора раневых покрытий мы провели работу по получению композиционных губок, в состав которых входил не только коллаген, но и эфиры целлюлозы, которые использовались до этого индивидуально.

### **Эксперимент**

**Материалы.** В работе использовали: гидроксипропилметилцеллюлозу (ГПМЦ) – Alfa Aesar CAS Number: 9004-65-3 (вязкость 2 % в H<sub>2</sub>O 40-60 сП); натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы Alfa Aesar CAS Number: 9004-32-4: низковязкая (low viscosity: вязкость 4 % раствора в воде 50-200 сП), средневязкая (medium viscosity: вязкость 2 % раствора в воде 400-800 сП), высоковязкая (high viscosity: вязкость 1 % раствора в воде 1500-3000 сП); метилцеллюлозу Alfa Aesar CAS Number: 9004-67-5 (вязкость 2 % в воде 300-560 сП); глутаровый альдегид (ГА) CAS: 111-30-8; глиоксаль CAS: 107-22-2; глицерин- CAS: 56-81-5.

**Методика получения коллагеновой губки.** Навеску коллагена диспергируют в воде (для получения коллагеновой губки) или в водном растворе выбранного эфира целлюлозы (для получения смесевой губки) для получения 5 % (масс.) дисперсии. К полученной дисперсии добавляют рассчитанное количество сшивающего агента, соляной кислоты и глицерина. Диспергирование ведут в режиме ультразвуковой кавитации на ультразвуковой ванне ВУ-09-«Я-ФП»-03 в течение 30-60 мин. Полученные таким образом смеси переливают в специальные ёмкости, замораживают при температуре -80 °С и высушивают на лиофильной сушилке Alpha 1-2 LD plus, производства MartinChrist (Германия). В результате получают упругие плотные губки толщиной 3-5 мм.

### **Методы исследования**

**Методика оценки сорбционных свойств.** Пробу образца в виде круглого диска диаметром 1 см взвешивали на аналитических весах, помещали в ёмкость с водой и выдерживали в течение 5, 15 и 30 минут. По истечении времени образцы извлекали из воды, удаляли поверхностную влагу с помощью фильтровальной бумаги и снова взвешивали. Водопоглощение рассчитывали по формуле (1)

$$W_x = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \cdot 100, \quad (1)$$

где  $W_x$  – водопоглощение за некоторое время, %;  $M_2$  – масса набухшего образца через  $x$  минут, г;  $M_1$  – масса исходного образца, г.

**Методика оценки эластичности при изгибе.** Образец накладывают на стержень наибольшего диаметра (20 мм) и, плотно прижимая его к стержню, плавно изгибают в течение 1–2 сек. на  $180^\circ$  вокруг стержня, затем образец в месте изгиба рассматривают на наличие трещин и разрывов. Если эти дефекты отсутствуют, то производят изгибание губки последовательно от стержня большего диаметра к меньшему до тех пор, пока не будут обнаружены указанные выше дефекты [4].

### Результаты и их обсуждение

Выше были отмечены преимущества рыбьей чешуи как с экологической, так и с экономической точек зрения, в качестве сырья для получения коллагена. Полученный «сухим» способом [6] коллаген представляет собой волокнистый материал белого цвета, похожий на вату, обладающий высоким адсорбирующим потенциалом. Он хорошо набухает в воде, что дало нам основание использовать его в качестве основы для гемостатических губок.

Для формирования материала, устойчивого в воде и в биологических жидкостях, необходимо было использовать сшивающий агент. Традиционно в качестве сшивающего агента используется глутаровый альдегид. Он является эффективным кросс-линкером, так как образует стабильные шивки лизина, а также полимеризует и сшивает остатки лизина на больших расстояниях друг от друга. Обычно 6–8 молекул ГА участвуют в одной шивке «лизин–лизин» [3]. Так как мы имеем коллаген не в виде водного раствора, а в виде микроволокон различного размера (фракция более 2,5 мкм), необходимо было определить целесообразность применения сшивающего агента в различных количествах. Экспериментально было установлено, что оптимальной является концентрация 5 % от массы полимера. Глубина шивки обуславливает скорость деградации материала повязки, а также ее физические и эксплуатационные характеристики. Ввиду некоторых недостатков глутарового альдегида, связанных с его неконтролируемой реакционной способностью, в качестве сшивающего агента использовался также глиоксаль [5]. Для обеспечения полноты реакции последующее применение ГА и глиоксаля проводилось в кислой среде. В работе использовали соляную кислоту, которая выступала в качестве катализатора процесса шивки [7]. Получаемые губки должны быть мягкими и эластичными, при эксплуатации не разрушаться от механических воздействий, поэтому обязательным является применение пластификатора, в качестве которого использовали глицерин. Состав и свойства губок, изготовленных на основе коллагена представлены в табл. 1.

Таблица 1

Состав и свойства коллагеновых губок

Полимер	Сшивающий агент	Наличие пластификатора (глицерин)	Влагопоглощение (5 минут)	Гибкость (минимальный диаметр стержня), см	Устойчивость в воде, часы	Толщина губки, см
Коллаген	–	–	1360,92 %	1	65	0,35
	ГА	–	1625,04 %	1	120	0,32
	Глиоксаль	–	1219,13 %	1	113	0,33
	ГА + HCl	–	1525,81 %	1	180	0,31
		+	1435,34 %	0,2	190	0,30
Глиоксаль + HCl	–	1216,38 %	1	142	0,34	

Как отмечалось выше коллаген, как родственный человеческим тканям материал, не будет вызывать аллергическую реакцию и отторжение. Эфиры целлюлозы обладают гемостатическими свойствами, гидрофильны, за счет чего могут впитывать большое количество раневого экссудата. С этой точки зрения получение композиционной губки могло значительно расширить возможности раневых покрытий. Для каждой серии губок провели комплекс исследований: водопоглощение, прочность на изгиб и устойчивость в воде. Максимальное (показательное) количество воды, которое может поглотить материал, фиксируется в первые 5 минут. Полученные данные представлены в табл. 2.

Таблица 2

Состав и свойства смесевых губок

Эфир целлюлозы	Сшивающий агент	Наличие пластификатора (глицерин)	Влагопоглощение (5 минут)	Гибкость (минимальный диаметр стержня), см	Устойчивость в воде, часы	Толщина губки, см
КМЦ (low)	ГА + HCl	–	1370,06 %	1	140	0,30
	ГА	–	2082,97 %	1	130	0,31
	Глиоксаль + HCl	–	1178,44 %	1	135	0,30
КМЦ (med)	ГА	–	1388,73 %	1	70	0,34
КМЦ (high)	ГА	–	1636,63 %	1	80	0,32
МЦ	ГА	–	1457,17 %	1	115	0,36
ГПМЦ	ГА + HCl	–	1368,23 %	1	180	0,32
		+	1324,57 %	0,2	190	0,30
	Глиоксаль + HCl	–	1284,21 %	1	166	0,34
	ГА	–	1329,96 %	1	170	0,31
	Глиоксаль	–	1169,97 %	1	142	0,33

Таким образом, установили, что более устойчивыми и имеющими большее влагопоглощение являются материалы, сшитые глутаровым альдегидом в присутствии соляной кислоты. Губки, содержащие только коллаген, рыхлые, но достаточно устойчивы в водном растворе в течение двух суток, полная деградация приходится на вторую половину третьих суток. Однако образцы, содержащие, помимо основного полимера, эфиры целлюлозы, были намного плотнее, устойчивее; в водном растворе их деградация протекает значительно дольше, чем у простых коллагеновых губок. Особой устойчивостью обладают композиционные материалы, вторым полимером которых является гидроксипропилметилцеллюлоза. Даже при длительном выдерживании в водном растворе губки сохраняли упругость и свою структуру.

## **Выводы**

Резюмируя все вышесказанное, можно заключить, что в ходе данного исследования нами была показана принципиальная возможность создания медицинских покрытий на основе коллагена, выделенного из рыбной чешуи.

Установлено, что для получения стабильных материалов необходимо добавление в композицию глутарового альдегида в качестве кросс-линкера и соляной кислоты, как катализатора сшивки в количествах 5 % от массы сухого коллагена. Добавление пластификатора улучшает органолептические и механические свойства получаемых изделий.

Помимо изготовления медицинских покрытий на основе рыбного коллагена, нами была показана возможность создания композитных материалов, сочетающих в своем составе белковый компонент и производные целлюлозы. Использование в качестве второго полимера гидроксипропилметилцеллюлозы придает материалам особые физико-механические свойства, в частности, увеличивает прочность изделий.

Тем самым, в ходе нашей работы выявлено, что для расширения спектра применения коллагеновых покрытий целесообразно комбинировать несколько полимеров.

## **Библиография**

1. Сторублевцев С.А. Коллагены животных и рыб в получении медицинских препаратов // Продовольственная безопасность: научное, кадровое и информационное обеспечение. 2014. Т. 1. С. 345–347.
2. Ковалев, А.Н. Коллаген некоторых видов рыб и беспозвоночных // Актуальные проблемы освоения биологических ресурсов Мирового океана: Материалы VI Международной научно-технической конференции, Владивосток, 2020. Т. 2. С. 45–48.
3. Нашекина, Ю.А. Химические сшивающие агенты для коллагена: механизмы взаимодействия и перспективность применения в регенеративной медицине // Цитология. 2020. Т. 62, № 7. С. 459–472.
4. ГОСТ 6806-73 (СТ СЭВ 2546-80) «Материалы лакокрасочные. Метод определения эластичности пленки при изгибе».
5. Yoshioka S.A, Goissis G. Thermal and spectrophotometric studies of new crosslinking method for collagen matrix with glutaraldehyde acetals // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2008. V. 19, N 3. P. 1215–1223.
6. Воробьев В.И., Нижникова Е.В. Получение фракций коллагена и гидроксиапатита из рыбьей чешуи // Известия КГТУ. 2021. № 62. С. 80–91.
7. Kim K.J., Lee S.B., Han N.V. Kinetics of crosslinking reaction of PVA membrane with glutaraldehyde // Korean Journal of Chemical Engineering. 1994. V. 11. P. 41–47.

**ПОЛУЧЕНИЕ АСФАЛЬТОБЕТОННЫХ СМЕСЕЙ  
УЛУЧШЕННЫМИ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ  
ЗА СЧЕТ ВВЕДЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ДОБАВОК И НАНОТРУБОК**

**<sup>1</sup>Евфорицкий А.С., <sup>1</sup>Котенко Н.П., <sup>2</sup>Данилова-Волковская Г.М.\***

*<sup>1</sup>Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова  
<sup>2</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

**\*danilova-volk@yandex.ru**

*Исследована модификация нефтяного дорожного битума марки БНД 70/100. Получены асфальтобетонные смеси (АБС) с применением в качестве песков отсева отходов производства керамогранита. Модификаторы – сополимеры стирола с бутадиеном и этилена с винилацетатом, углеродные нанотрубки. Определены оптимальные концентрации для получения АБС с повышенной теплостойкостью, эластичностью, повышенной сдвигоустойчивостью и прочностью при температурах от 0 до 50 °С.*

**Ключевые слова:** полимернобитумное вяжущее БНД 70/100, сополимеры бутадиен-стирола и этилен-винилацетата, отходы производства керамогранита, нанотрубки, асфальтобетон, сдвигоустойчивость, рабочий температурный интервал.

**PRODUCTION OF ASPHALT CONCRETE MIXTURES WITH  
IMPROVED STRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES DUE  
TO THE INTRODUCTION OF POLYMER ADDITIVES AND NANOTUBES**

**<sup>1</sup>Evforitsky A.S., <sup>1</sup>Kotenko N.P., <sup>2</sup>Danilova-Volkovskaya G.M.**

*<sup>1</sup>M.I. Platov South Russian State Polytechnic University (NPI)  
<sup>2</sup>Kabardino-Balkarian State University*

*The modification of petroleum road bitumen of the BND 70/100 brand was investigated, asphalt concrete mixtures (ABS) were obtained using porcelain stoneware waste as screening sands. Modifiers are copolymers of styrene with butadiene and ethylene with vinyl acetate, carbon nanotubes. Optimal concentrations have been determined for the production of ABS with increased heat resistance, elasticity, increased shear resistance and strength at temperatures from 0 to 50 °C.*

**Keywords:** polymer bitumen binder BND 70/100, copolymers of styrene butadiene and ethylene vinyl acetate, waste products of porcelain stoneware, nanotubes, asphalt concrete, shear resistance, operating temperature range.

**Введение**

Данные исследования посвящены перспективному и актуальному решению проблемы повышения долговечности асфальтобетонных покрытий путём разработки составов качественных полимерно-битумных вяжущих (ПБВ) и функционально модифицированных битумов для асфальтобетонных смесей.

Целью данных исследований является получение асфальтобетонных смесей (АБС) с улучшенными структурно-механическими свойствами и температурной устойчивостью с применением в качестве песков отсева отходов производства керамогранита.

Структура асфальтобетона должна обеспечивать высокую сдвиго- и трещиностойкость в течение требуемого срока службы покрытия. Поэтому в настоящей работе поставленная цель достигается путём составления асфальтобетонных смесей с использованием модифицированных вяжущих материалов, определяющих устойчивость материала к накоплению различного рода дефектов и деформаций.

*Полимеры, применяемые для улучшения качества дорожных органических вяжущих*

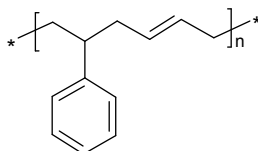
В настоящее время широкое распространение получили полимерно-битумные вяжущие с использованием таких термопластов как полиэтилен, полипропилен, полистирол, этилен-винилацетат (EVA), полиэтилентерифталат, а также каучуки на основе полибутадиена, хлоропрена, этилен-пропилена СКЭПТ-Э-30, стирол-бутадиен-стирола (СБС), дивинилстирола и полиуретана [1–3].

Практически во всех литературных источниках описаны свойства ПБВ на основе наиболее распространенных нефтяных дорожных битумах БНД 60/90 и БНД 90/130 (ГОСТ 22245-90). В данной работе основой для приготовления модифицированных битумов, отвечающих современным требованиям, был выбран битум марки БНД 70/100 (ГОСТ 33133-2014). Он относится к категории вязких битумов и применяется для дорожных работ в теплое время года, при среднесуточной температуре не ниже +5 °С. Материал широко используется для ремонтных работ, а также для прокладки новых дорог.

### Эксперимент

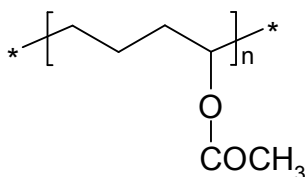
В представленной экспериментальной работе рассмотрено влияние модификаторов на физико-механические свойства вяжущего, а также свойства асфальтобетона на основе ПБВ с оптимальными концентрациями.

В качестве полимерных модификаторов применялись сополимеры стирола с бутадиеном и этилена с винилацетатом.



Сополимер бутадиена и стирола (СБС) – синтетический каучук, в котором жесткие стирольные блоки чередуются с подвижными цепями бутадиена. В смеси с битумом они образуют высокоэластичную структуру.

Введение в битум 2,5–6,0 % (в зависимости от марки БНД) СБС в качестве полимерной добавки повышает температуру размягчения и морозостойкость битумов, придает органическому вяжущему высокую эластичность, что в свое время повышает теплостойкость и сдвигоустойчивость асфальтобетона [4]. Использование порошкового полимера позволяет достаточно быстро приготовить однородное вяжущее даже в лабораторных условиях при смешении составляющих. Крупные гранулы полимера измельчаются на специализированном оборудовании, оснащенном коллоидными мельницами, до молекулярного уровня для формирования полимерной структурированной сетки.



Этиленвинилацетат – термопластичное вещество, получаемое в результате сополимеризации этилена и мономера винилацетата, его содержание определяет механические свойства сополимера. Сополимер ЭВА образует жесткую сетку в модифицированном битуме и противостоит деформации (образованию колеи). Термопласт довольно быстро растворяется в битуме при температуре 155–180 °С, что облегчает процесс приготовления ПБВ для асфальтобетона и не требует покупки дорогостоящего и технологически сложного оборудования, как при использовании СБС [4].

В качестве функционального модификатора были использованы одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ). Это инновационный наномодификатор. В данном исследовании для улучшения равномерного распределения ОУНТ в дорожном битуме были использованы не самостоятельные частицы, а заранее подготовленная концентрированная дисперсия 4 % ОУНТ в адгезионной добавке. Благодаря физическим силам Ван-дер-Ваальса нанотрубки равномерно распределяются в объеме вяжущего, что увеличивает их удельную поверхность, а уникальное сочетание механических и электронных свойств углеродных нанотрубок делает их лучшими в ряду углеродных волокон [4].



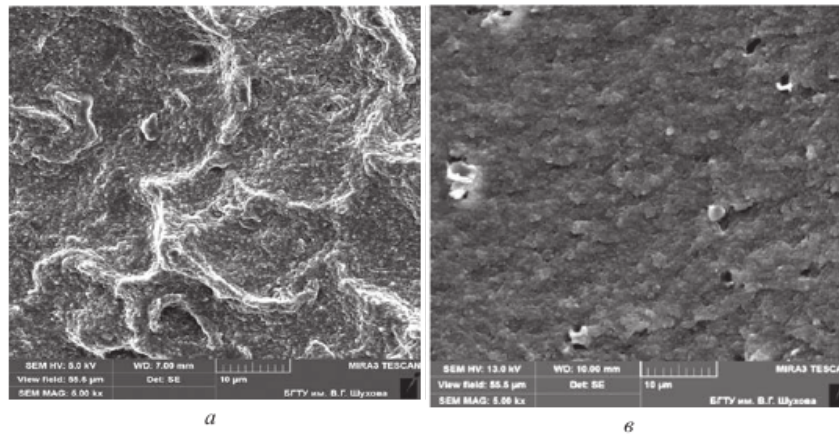


Рис. 1. Микрофотографии структуры асфальто-смолистых комплексов битумного вяжущего:  
а) наномодификатор ОУНТ  $1 \times 10^{-5} \%$ ; б) без наномодификатора

Приготовление битумного вяжущего производилось по следующей технологии: в предварительно обезвоженный и нагретый до 160–180 °С битум, при перемешивании со скоростью 100–150 об/мин порционно дозируем предварительно подготовленную навеску модификатора от заданной концентрации (для получения, например, 800 г ПБВ с 0,01 % ОУНТ – добавлялось 2 г концентрата; 800 г ПБВ с 0,02 % ОУНТ – 4 г концентрата; а 800 г ПБВ с 0,1 % ОУНТ – 20 г концентрата). Далее через 1–2 мин начинаем перемешивание до получения однородной смеси и полного растворения модификатора со скоростью 500–800 об/мин. Время перемешивания составляет 40–60 мин температура смеси в процессе производства ограничена интервалом 165–185 °С. Приготовленные полимерно-битумные вяжущие остывали до комнатной температуры и испытывались на следующий день после приготовления.

### Результаты и их обсуждение

Испытания ПБВ проводились по стандартным методикам. Основные физико-механические свойства дорожных вяжущих на основе битума марки БНД 70/100 указаны в табл. 1.

Таблица 1

Физико-механические показатели исходного и модифицированных битумов

Количество добавки, % от массы битума	Температура размягчения по кольцу и шару, °С ГОСТ 11506-73	Температура хрупкости по Фраасу, °С ГОСТ 11507-78	Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм ГОСТ 11501-78	Пенетрация при 0 °С, 0,1 мм ГОСТ 11501-78	Растяжимость при 25 °С, см ГОСТ 11505-78	Растяжимость при 0 °С, см ГОСТ 11505-78	Сцепление с мрамором или песком ГОСТ 11508-74
БНД 70/100							
0	48	–18	84	23	94,1	4,0	удовл
ПБВ с СБС							
1	53	–20	72	24	95,8	5,7	удовл
2	59	–20	73	26	84,6	6,9	хор
3	68	–23	64	27	76,0	13,8	хор
4	76	–26	53	25	69,9	22,6	хор
8	107	–41	18	9	23	11	хор
ПБВ с ЭВА							
3	52	–17	66	20	60,5	0,5	удовл
4	58	–17	54	23	97,6	0,6	удовл
10	74	–11	64	24	7	3	удовл
Битум с ОУНТ							
0,01	55	–19	57	27	32	3	хор
0,02	56	–19	59	28	21	1,6	хор
0,10	60	–18	46	17	15	0,8	хор

Нанотрубки в качестве модификатора битума, как видно из табл. 1, заметно изменяют его свойства. ОУНТ в количестве 0,02 % повышают температуру размягчения в 1,17 раза, незначительно снижают температуру хрупкости, увеличивают пластичность вяжущего при 0 °С в 1,2 раза и улучшают адгезионные свойства. Исследование влияния наномодифицированных битумных вяжущих на прочностные и деформативные показатели асфальтобетона (табл. 1) показало, что нанотрубки выступают в роли сшивающего агента, и использование таких модифицированных вяжущих в составе асфальтобетонных смесей способствует повышению водостойкости асфальтобетона в 1,04 раза, сдвигоустойчивости в 2,86 раза, а также повышению предела прочности при температурах от 0 °С до 50 °С. Применения ОУНТ возможно при непосредственном их смешении с битумным вяжущим в цистерне на асфальтобетонном заводе (АБЗ) перед приготовлением АБС.

Термопласт на основе ЭВА изменяет реологические свойства дорожных битумов, которые в составе АБС оказывают положительное влияние на такие показатели как водо-, трещиностойкость и сдвигоустойчивость (табл. 1). При изготовлении асфальтобетонных смесей, без предварительного приготовления модифицированного битума, данный модификатор возможно вносить непосредственно на горячий каменный материал в асфальтобетонный смеситель на АБЗ любого типа.

### **Выводы**

ПБВ на основе термоэластопласта типа стирол-бутадиен-стирол (СБС) в отличие от битума наряду с коагуляционным каркасом из асфальтовых комплексов содержит дополнительную эластичную структурную сетку из макромолекул блоксополимера типа СБС, которая и определяет отличие его свойств от свойств битума. При этом минимальное содержание полимера, при котором эта сетка образуется, составляет (2–2,5) % полимера по массе. Повышение содержания полимера повышает прочность сетки, а следовательно, эластичность и теплостойкость вяжущего и за счет ориентационного эффекта его гибкость и трещиностойкость при низких температурах. СБС является самым популярным модификатором битумов для различных областей его применения. На основе СБС возможно приготовить качественный полимерно-модифицированный битум (ПМБ), отвечающий требованиям СТО АВТОДОР 2.30-2016. Асфальт, приготовленный на таком ПМБ обладает довольно высокой водо- и трещиностойкостью по сравнению с чистым БНД и ранее рассмотренных ПБВ. Также немаловажным фактором является то, что наряду с качеством, приготовление АБС на вяжущем с СБС экономически выгоднее и является эффективным в случае применения в качестве песка отсева отходов производства керамогранита.

### **Библиография**

1. Корнейчук Н.С., Лескин А.И., Рахимова Н.А. Полимерно-битумное вяжущее на основе вторичного полипропилена для производства асфальтобетонных смесей // Инженерный вестник Дона. 2017. № 2 (45). URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2017/4240](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2017/4240).
2. Щерба Ю.С., Котенко Н.П. Модификация нефтяного битума полимерными добавками // Студенческая научная весна – 2018: материалы региональной научно-технической конференции (конкурса научно-технических работ) студентов, аспирантов и молодых ученых вузов Ростовской области. Новочеркасск, 2018. С. 241–242.
3. Котенко А.О., Котенко Н.П., Савостьянов А.П. Вторичное использование ПЭТ-бутылок в качестве добавок к асфальтобетонным смесям // Пластические массы. 2006. № 6. С. 51–52.
4. Котенко Н.П., Брагинец В.А., Котенко А.О. Влияние олигомерсодержащих отходов производства на качество дорожных битумов и асфальтобетонных смесей на их основе // Известия вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. 2003. Т. 1, № 1. С. 49–51.

## ХИМИЧЕСКАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ИММОБИЛИЗАЦИЯ ПОРФИРИНОВ В МАТРИЦЕ ПОЛИМЕРОВ

<sup>1</sup>Захаров М.С., <sup>1,2</sup>Тертышная Ю.В.\*

<sup>1</sup>*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН*  
<sup>2</sup>*Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова*

\*[terj@rambler.ru](mailto:terj@rambler.ru)

*В работе представлен обзор результатов экспериментов по химической и физической иммобилизации порфиринов и их метильных производных в матрице полимеров различных классов. Композиционные материалы, полученные обоими способами иммобилизации, обладают антибактериальной активностью. Благодаря биоактивности, такие супрамолекулярные порфирин-полимерные системы перспективны для использования в области биоинженерии и медицины.*

**Ключевые слова:** полилактид, порфирин, металлопорфирин, иммобилизация, полимер, биоактивность.

## CHEMICAL AND PHYSICAL IMMOBILIZATION OF PORPHIRINS IN A POLYMER MATRIX

<sup>1</sup>Zakharov M.S., <sup>1,2</sup>Tertyshnaya Yu.V.

<sup>1</sup>*N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics Russian Academy of Sciences*  
<sup>2</sup>*G.V. Plekhanov Russian University of Economics*

*The paper presents the results of experiments on the chemical and physical immobilization of porphyrins and their methyl derivatives in the matrix of polymers of various classes. Composite materials obtained by both methods of immobilization have antibacterial activity. Due to their bioactivity, such supramolecular porphyrin-polymer systems are promising for use in bioengineering and medicine.*

**Keywords:** polylactide, porphyrin, metalloporphyrin, immobilization, polymer, bioactivity.

### Введение

Синтез новых полимерных биологически активных соединений и получение полимерных материалов биомедицинского назначения является активно развивающейся областью [1, 2]. Это связано с тем, что биоразлагаемые полимеры – уникальный класс материалов, которые обладают рядом ценных свойств, таких как высокая биосовместимость, гибкость, формовочная способность, термостабильность, биodeградируемость, экологичность. В результате комбинаций этих свойств с другими биологически активными соединениями полимерные материалы могут использоваться для создания широкого спектра биомедицинских приложений, включая медицинские инструменты, импланты, лекарства, материалы для тканевой инженерии, системы доставки.

Синтез новых полимерных биологически активных соединений позволяет создавать материалы с улучшенными свойствами, которые могут быть применены для решения различных проблем в медицинской практике. В области лекарственных препаратов полимеры могут быть использованы для создания контролируемого и продолжительного высвобождения лекарственных средств, увеличения их стабильности и улучшения биодоступности.

Получение полимерных материалов биомедицинского назначения является сложным процессом, который требует специализированных знаний в области химии, физики и биологии. Однако возможно-

сти, которые открывает исследование новых полимерных материалов, сделали эту область одной из наиболее перспективных и развивающихся в биомедицинской науке.

В последнее десятилетие активно исследуются органические соединения – порфирины, которые перспективны для использования в различных сферах [3]. Органические порфирины находят применение в качестве специфических катализаторов многих реакций, в производстве сенсоров, а также используются в области медицины при фотодинамической терапии раковых заболеваний [4, 5]. Порфирины являются кольцевыми молекулами, состоящими из четырех пиридино-азотистых кольцевых фрагментов, которые могут образовывать координационные связи с различными металлами, включая железо, медь, цинк, никель и другие.

Порфирины могут быть закреплены в матрице полимера различными способами. Возможна как химическая, так и физическая иммобилизация порфиринов. Иммобилизация – ограничение подвижности молекул, позволяющие закрепить их активный центр, сохраняя максимальную работоспособность в течение длительного времени.

### Химическая иммобилизация

Химическая иммобилизация порфиринами – это процесс связывания молекул порфирина с поверхностью полимерного материала в ходе полимеризации или сополимеризации высокомолекулярного соединения. Химическая иммобилизация порфиринами может осуществляться различными способами, включая ковалентное связывание, физическое взаимодействие, электростатическое связывание. Иммобилизация порфиринов на поверхности материалов может улучшить их стабильность, селективность, эффективность и устойчивость к различным воздействиям.

Примером применения химической иммобилизации порфиринами могут служить сенсоры для обнаружения различных газов и токсичных веществ, таких как оксид азота, сероводород, аммиак. Порфириновые сенсоры могут быть созданы путем иммобилизации порфиринов на поверхности полимерного материала и измерения изменения оптических или электрических свойств при контакте с целевым газом.

Химическая иммобилизация порфиринами также может использоваться для создания катализаторов для различных реакций, включая окисление, гидрогенирование, полимеризацию, аминацию. Катализаторы на основе порфиринов, как правило, обладают высокой селективностью, активностью и устойчивостью к различным условиям реакции.

В работе [6] проводится исследование иммобилизации 5, 10, 15, 20-тетракис(4'-карбоксилфенил)порфирина на поверхность полипропилена (ПП), модифицированного путем постхимической прививочной сополимеризации акриламида (АА) или поливинилового спирта (ПВС) и проверка биоактивности этих молекул. Иммобилизация порфиринов происходит через ковалентные или ионные связи, которые связываются с функциональными группами полимера. Если полимер химически инертен, то сначала модифицируют его поверхность, для последующего связывания его с порфирином. Такая модификация может в дальнейшем использоваться для иммобилизации дополнительных биологически активных соединений [7–8]. На рис. 1 показан процесс связывания порфирина с полимером.

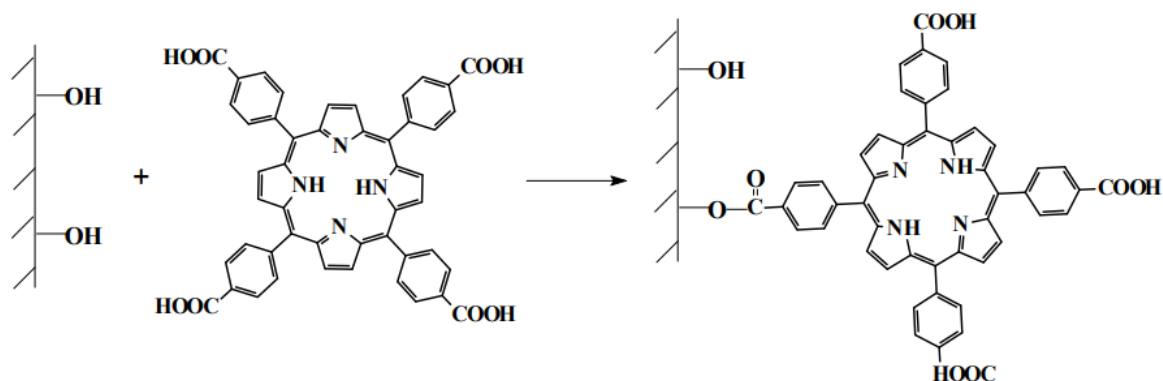


Рис. 1. Процесс связывания исследуемого порфирина с полимерной матрицей [6]

После иммобилизации порфирина на поверхности полипропилена, авторами была проведена оценка биоактивности данного композита. Биоактивность проводилась на бактериях: кишечная палочка

(*Escherichia coli*) и золотистый стафилококк (*Staphylococcus aureus*) и на грибных культурах: аспергилл (*Aspergillus niger*), хетомий шаровидный (*Chaetomium globosum*) и других родах микромицетов. В ходе исследования было выявлено, что исследуемый композит обладает бактериальной и грибоустойчивостью к данным видам патогенов. Материал, полученный в работе, является перспективным для применения в области медицины, так как иммобилизация порфирина на поверхности полипропилена приводит к проявлению бактериальной устойчивости.

В работе [9] рассматривается звездообразный блок-сополимер ПЛА-этиленгликоль с порфириновыми ядрами. Такие соединения могут использоваться в качестве фотосенсибилизаторов. Также такие сополимеры могут самособираться с образованием мицелл, что может обеспечивать доставку лекарств в организм человека. Причем данный сополимер имеет высокий выход синглетного кислорода и высокие квантовые выходы флуоресценции, что делает перспективным при использовании систем доставки химиотерапевтических препаратов.

Таким образом, химическая иммобилизация порфиринами представляет собой эффективный способ создания функциональных материалов с уникальными свойствами, и может найти широкое применение в различных областях науки и техники.

### **Физическая иммобилизация**

Процесс физической иммобилизации порфиринов включает в себя смешивание порфиринов с некоторым материалом, который затем подвергается специальной обработке, например, нагреву или облучению светом. В результате этого порфирины становятся физически закрепленными в материале, что позволяет контролировать их свойства. Физическая иммобилизация является менее сложным способом получения порфирин-полимерных систем по сравнению с химическим.

Применение физической иммобилизации порфиринов может привести к созданию новых биоактивных материалов, перспективных для производства каталитических систем и медицинских изделий [2]. Например, порфириновые катализаторы, иммобилизованные на поверхности материала, могут быть использованы для более эффективной обработки воды. В целом физическая иммобилизация порфиринов является важной технологией для создания новых и более эффективных материалов с различными применениями.

Методом физической иммобилизации в матрицу полилактида были введены порфирины с различными алкильными заместителями [10]. Различными методами структурного анализа определены спектральные характеристики полученных пленочных образцов, изучена морфология, теплофизические свойства. Оценено влияние добавок порфиринов на физико-механические свойства полимерной матрицы.

В статье [11] авторами была рассмотрена иммобилизация металлокомплекса порфиринового ряда Mn(III)Cl-тетрафенилпорфирина (MnClТФП) в матрицу полилактида (ПЛА) с последующим исследованием образцов пленочного материала.

Была оценена антибактериальная активность полимерпорфириновых композиций ПЛА–MnClТФП со следующими культурами микроорганизмов: кишечной палочка, стафилококком и сальмонеллой (табл. 1). У образцов с содержанием порфирина MnClТФП 1,5 и 2,0 мас. % антибактериальный эффект выражен сильнее, особенно по отношению к кишечной палочке и сальмонелле.

Таблица 1

Жизнеспособность культур микроорганизмов на образцах композиционного материала ПЛА–MnClТФП

Наименование тест-культуры	Количество жизнеспособных микроорганизмов, КОЕ/мл		
	исходная тест-культура	опытный образец	контрольный образец
Содержание MnClТФП – 0,5 мас. %			
<i>S. aureus</i> p 209	$2,1 \times 10^4$	$1,8 \times 10^3$	$7,4 \times 10^3$
<i>E. coli</i> 1257	$1,8 \times 10^4$	$< 1,0 \times 10^2$	$9,1 \times 10^3$
<i>S. typhimurium</i>	$2,2 \times 10^4$	$1,3 \times 10^3$	$6,2 \times 10^3$
Содержание MnClТФП – 1,5 мас. %			
<i>S. aureus</i> p 209	$2,0 \times 10^4$	$1,6 \times 10^3$	$7,1 \times 10^3$

<i>E. coli</i> 1257	$1,8 \times 10^4$	$< 1,0 \times 10^2$	$8,8 \times 10^3$
<i>S. typhimurium</i>	$2,0 \times 10^4$	$1,0 \times 10^3$	$6,4 \times 10^3$
Содержание МпСГТФП – 2,0 мас. %			
<i>S. aureus</i> p 209	$2,0 \times 10^4$	$1,3 \times 10^3$	$7,2 \times 10^3$
<i>E. coli</i> 1257	$1,8 \times 10^4$	$< 1,0 \times 10^2$	$8,3 \times 10^3$
<i>S. typhimurium</i>	$2,2 \times 10^4$	$1,0 \times 10^3$	$6,1 \times 10^3$

Авторами отмечается, что антибактериальный эффект МпСГТФП также был обнаружен при иммобилизации его в поли-3-гидроксибутират (ПГБ) [12]. Предполагается, что такие биоразлагаемые полимеры как полилактид поли-3-гидроксибутират при иммобилизации в них порфирина могут использоваться в качестве создания материалов биомедицинского назначения.

Существует патент, где в качестве иммобилизованного порфирина был использован 5, 10, 15, 20-тетраakis(4-н гексилоксифенил)порфирин (рис. 2), а в качестве полимера – полилактид (ПЛА) [13]. Модификация ПЛА порфирином была осуществлена в растворе хлороформа, пленочные образцы были получены поливом из раствора. Данный патент, интересен тем, что для получения иммобилизата были использованы меньшие концентрации порфирина по сравнению с другими работами. Содержание 5, 10, 15, 20-тетраakis(4-н гексилоксифенил)порфирина было от 0,2 до 0,5 мас. %.

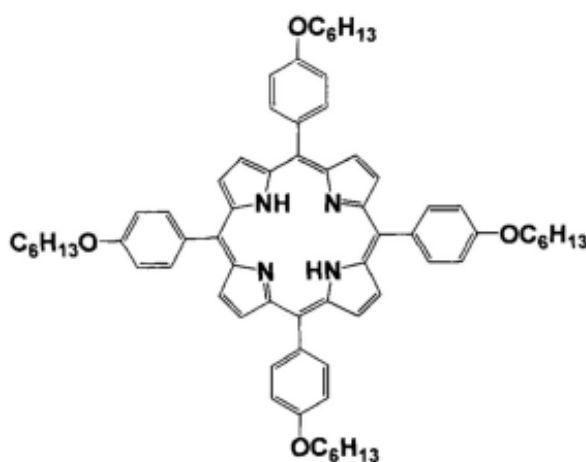


Рис. 2. Структурная формула 5,10,15,20-тетраakis(4-н гексилоксифенил)порфирина

Авторами работы [14] изучены структура и свойства нетканых волокнистых материалов на основе биodeградируемого полиэфира – поли-3-гидроксибутирата (ПГБ) и металлокомплексов тетрафенилпорфирина с цинком и железом (III) (Zn-ТФП и Fe(III)СГТФП).

Волокнистые композиты получали методом электроформования из раствора хлороформа. Было оценено влияние металлокомплексов порфиринов на структуру полимера. Исследования показали, что введение в полимерную матрицу 1–5 мас. % комплекса ZnТФП не меняет надмолекулярную структуру ПГБ. Другой эффект наблюдался при добавление комплекса Fe(III)СГТФП: степень кристалличности ПГБ увеличилась, и произошло уплотнение аморфных областей в волокнах ПГБ. Изучение биологической активности подтвердило перспективность применения полученных нетканых волокнистых материалов на основе поли-3-гидроксибутирата с обоими комплексами металлопорфиринов в медицинских целях.

## Выводы

Согласно приведенным результатам, как химическая, так и физическая иммобилизация порфиринов может быть использована для получения биоактивных порфирин-полимерных соединений. Физическая иммобилизация является менее сложным процессом, однако, она также позволяет получить биоактивные соединения, как и химическая. Синтез новых порфиринов и их производных расширяет возможность создания новых композиционных материалов на основе высокомолекулярных соединений для медицины и биоинженерии.

**Библиография**

1. Бессчетнова И.А., Чудинов А.В., Калужный Д.Н., и др. Флуоресценция мезо-тетраakis[4-(карбокси)фенил]порфина, ковалентно связанного с олигонуклеотидами d(CG)<sub>5</sub> и d(TA)<sub>5</sub> // *Биофизика*. 2002. Т. 47, № 2. С. 259–267.
2. Tertyshnaya Y.V., Lobanov A.V., Morokov E.S., Buzanov G.A., Abushakhmanova Z.R. Poly lactide-Meso-Substituted Arylporphyrin Composites: Structure, Properties and Antibacterial Activity // *Polymers*. 2023. V. 15, P. 1027.
3. Лобанов А.В., Громова Г.А., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю. Супрамолекулярные ассоциаты двухпалубных фталоцианинов лантанидов с макромолекулярными структурами и наночастицами – основа биосенсорных устройств // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2014. Т. 50, № 5. С. 465–472.
4. Миронов А.Ф. Современное состояние химии фотосенсибилизаторов на основе порфиринов и родственных соединений. // В книге: *Успехи химии порфиринов*. Т. 4. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 2004. С. 271–292.
5. Койфман О.И., Агеева Т.А. Синтез, свойства и применение порфиринполимеров // *Высокомолекулярные соединения С*. 2004. Т. 46, № 12. С. 2187–2215.
6. Вершинина И.А., Горхунина О.В., Голубчиков О.А. Иммобилизация 5,10,15,20-тетраakis(4'-карбоксилфенил)порфина на поверхность модифицированной полипропиленовой пленки // *Российский химический журнал*. 2014. Т. 58, № 3-4. С. 86–90.
7. Горнухина О.В., Вершинина И.А., Голубчиков О.А. Исследование поверхностной структурно-химической модификации полипропиленовых пленок поливиниловым спиртом // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*. 2012. Т. 55, Вып. 1. С. 68–74.
8. Choi H.-S., Kim Y.-S., Zhang Y., Tang S., Myung S.-W., Shin B.-C. Plasma-induced graft copolymerization of acrylic acid onto the polyurethane surface // *Surf. and Coat. Technol.* 2004. V. 182, N 1. P. 55.
9. Dai X.-H., Wang Z.-M., Gao L.-Y., Pan J.-M., Wang X.-H., Yan Y.-S., Liu D.-M. Star-shaped poly(l-lactide)-b-poly(ethylene glycol) with porphyrin core: synthesis, self-assembly, drug-release behavior and singlet oxygen research // *New J. Chem.* 2014. V. 38. P. 3569–3578.
10. Вершинина И.А., Горнухина О.В., Голубчиков О.А. Сорбенты креатинина на основе нетканых полимерных материалов, модифицированных тетра(4-трет-бутил)фталоцианином и его цинковым комплексом // *Журнал прикладной химии*. 2013. Т. 86, № 11. С. 1752–1756.
11. Тертышная Ю.В., Хватов А.В., Лобанов А.В. Морфологические особенности композитов полилактида и комплекса железа(III) с тетрафенилпорфирином // *Химическая физика*. 2017. Т. 36, № 9. С. 53–58.
12. Лобанов А.В., Ольхов А.А., Попов А.А. Бактерицидные свойства волокнистого материала на основе полигидроксibuтирата и металлокомплексов порфиринов // *Химическая безопасность*. 2018. Т. 2, № 2. С. 78.
13. Патент РФ № 2752860 С1. Биоразлагаемый композиционный материал с антибактериальным эффектом / Тертышная Ю.В., Жданова К.А., Захаров М.С., Брагина Н.А. Оpubл. 11.08.2021 г.
14. Ольхов А.А., Тюбаева П.М., Зернова Ю.Н., Курносов А.С., Карпова С.Г., Иорданский А.Л. Структура и свойства биополимерных волокнистых материалов полигидроксibuтират-металлокомплексы порфина // *Российский химический журнал*. 2020. Т. 63, № 2. С. 17–25.

## ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО БЕЛОГО ШЛАКА В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ ПОЛИМЕРОВ

<sup>1</sup>Калганова С.Г., <sup>1</sup>Кадыкова Ю.А.\*, <sup>2</sup>Щелкунова А.Ю., <sup>2</sup>Проخورова И.Е.

<sup>1</sup>Акционерное общество «Научно-производственное предприятие «Контакт»

<sup>2</sup>Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.

\*nayka@kontakt-saratov.ru

*К настоящему времени в металлургической промышленности обострились проблемы, связанные со складированием шлаков и других отходов производства. Некоторые виды отходов сталеплавильного производства до сих пор не нашли применения. В данной работе представлены результаты исследования химического состава, дисперсности, сканирующей электронной микроскопии и диэлектрических характеристик как исходного белого шлака, так и модифицированного в СВЧ электромагнитном поле или в результате кратковременного высокотемпературного воздействия токами высокой частоты. При введении в эпоксидный компаунд как исходного, так и СВЧ и ТВЧ обработанного белого шлака наблюдается улучшение физико-механических свойств и теплостойкости наполненного эпоксидного полимера, что свидетельствует о целесообразности использования данного отхода металлургического производства для создания новых полимерных композиционных материалов.*

**Ключевые слова:** отход металлургического производства, белый шлак, модификация в универсальной СВЧ установке, кратковременное высокотемпературное воздействие токами высокой частоты в индукционной установке.

## STUDYING THE POSSIBILITY OF USING MODIFIED WHITE SLAG AS A POLYMER FILLER

<sup>1</sup>Kalганova S.G., <sup>1</sup>Kadykova Yu.A.\*, <sup>2</sup>Shchelkunova A.Yu., <sup>2</sup>Prokhorova I.E.

<sup>1</sup>Joint Stock Company «Scientific Production Enterprise «Kontakt»

<sup>2</sup>Y.A. Gagarin Saratov State Technical University

*To date, the problems associated with the storage of slag and other production waste have become more acute in the metallurgical industry. Some types of steelmaking waste have not yet been used. This paper presents the results of a study of the chemical composition, fineness, scanning electron microscopy and dielectric characteristics of both the original white slag and modified in a microwave electromagnetic field or as a result of short-term high-temperature exposure to high-frequency currents. With the introduction of both the original and microwave and high-frequency treated white slag into the epoxy compound, an improvement in the physical and mechanical properties and heat resistance of the filled epoxy polymer is observed, which indicates the expediency of using this waste from metallurgical production to create new polymer composite materials.*

**Keywords:** waste from metallurgical production, white slag, modification in a universal microwave installation, short-term high-temperature exposure to high frequency currents in an induction installation.

### Введение

При годовой производительности сталеплавильной печи 1200 тонн твердых отходов, таких как брак сталеплавильного производства, черный и белый шлаки, пыль с газоочистки, образуется примерно 10 тонн.



Основными техногенными образованиями, составляющими наибольший процент от количества твердых отходов в черной металлургии являются залежи шлака сталеплавильной печи, а также залежи ковшевого шлака или шлака агрегата «печь-ковш». Места хранения шлаков занимают достаточно обширные земные площади, что негативно сказывается как на экологической обстановке, так и на экономике металлургических предприятий, вынуждая их вести дополнительные расходы [1–3].

Если из черного шлака в настоящее время получают заполнители для шлакобетонов, шлаковую пемзу, минеральную вату и др., то большая часть белого шлака вывозится в отвалы.

В связи с этим изучение возможности использования белого шлака для создания новых полимерных композиционных материалов (ПКМ) является актуальной задачей.

В данной работе в качестве наполнителя эпоксидной смолы марки ЭД-20 использовались:

- исходный белый шлак;
- белый шлак, подвергнутый обработке в универсальной сверхвысокочастотной (СВЧ) установке [4];
- белый шлак, подвергнутый кратковременному высокотемпературному воздействию токами высокой частоты (ТВЧ) в индукционной установке УПИ-60-2.

### **Методы исследования**

Рентгенофлуоресцентный анализ был использован для исследования локального рентгенофлуоресцентного элементного микроанализа с возможностью элементного картирования. Принцип качественного элементного анализа образца основан на характеристическом вторичном рентгеновском излучении – рентгеновской флуоресценции, возбуждаемой первичным рентгеновским излучением и регистрируемой с помощью специальных датчиков. Количественный анализ проводят, сравнивая интенсивность излучения исследуемых элементов в образце и в эталонах с известным содержанием этих элементов.

Рентгенофлуоресцентный анализ наполнителей осуществлялся на рентгеновском аналитическом микрозонде-микроскопе РАМ 30-м.

Измерения диэлектрических параметров. Измерения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и тангенса диэлектрических потерь ( $\tan \delta$ ) производились на лабораторной установке с помощью метода волнового моста [5].

Метод сканирующей электронной микроскопии. Настольный сканирующий электронный микроскоп «Aspex EX10reg» предназначен для исследования металлических и диэлектрических образцов методом детектирования обратно рассеянных электронов и вторичных электронов, а также характеристического рентгеновского излучения. При проведении исследований изучали поверхность, скол и шлиф образцов эпоксидного наполненного полимера.

Метод определения температуры размягчения по Вика. Определение термостойкости Vicat проводилось в соответствии с ISO 306:2013, метод В50 – нагрузка 50 Н; скорость повышения температуры 50 °С/ч.

В работе применялись следующие методы исследования механических свойств:

- определение разрушающего напряжения при изгибе [ГОСТ 4648–2014],
- определение твердости по Бринеллю [ГОСТ 4670–2015].

### **Результаты исследования и их обсуждение**

Изучение химического состава исходного белого шлака показало, что основным компонентом является оксид кальция, содержание которого более 58 % (табл. 1). Оксид кальция используется в качестве отвердителя для фенолформальдегидных смол [6], в качестве компонента светостабилизаторов для ПВХ композиций [7], для создания огнезащитных полимерных композиций [8], при использовании многокомпонентных наполнителей клеевых эпоксидных смол [9].

При обработке белого шлака в СВЧ электромагнитном поле или при воздействии токов высокой частоты химический состав практически не изменяется (табл. 1).

Химический состав белого шлака

Массовая доля химического соединения, %	Шлак		
	исходный	СВЧ обработанный	ТВЧ обработанный
CaO	58,49	58,13	58,83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,68	11,96	11,21
Fe <sub>2</sub> O	7,54	8,37	7,92
SiO <sub>2</sub>	8,4	7,38	7,99
MgO	6,68	6,84	6,17
SO <sub>4</sub>	4,21	4,09	4,11
MnO <sub>2</sub>	1,24	1,33	1,39
TiO <sub>2</sub>	0,73	0,78	0,75
CuO	0,36	0,39	0,36
ZnO	0,36	0,37	0,41
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,17	0,19	0,71

Гранулометрический состав белого шлака практически не изменяется после СВЧ и ТВЧ обработок, размер частиц составляет от 0,1 до 110 мкм с преобладанием частиц размером 45–48 мкм.

Методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 1) установлено, что для исходного шлака характерны частицы преимущественно пластинчатой формы с включением частиц игольчатой формы. Структура СВЧ обработанного шлака становится более рыхлая за счет, по-видимому, объемного выделения влаги в результате воздействия СВЧ электромагнитного поля. Тогда как после кратковременной высокотемпературной ТВЧ обработки шлака наблюдается агломерация и оплавление частиц с образованием частиц более округлой формы с незначительным появлением пористой структуры.

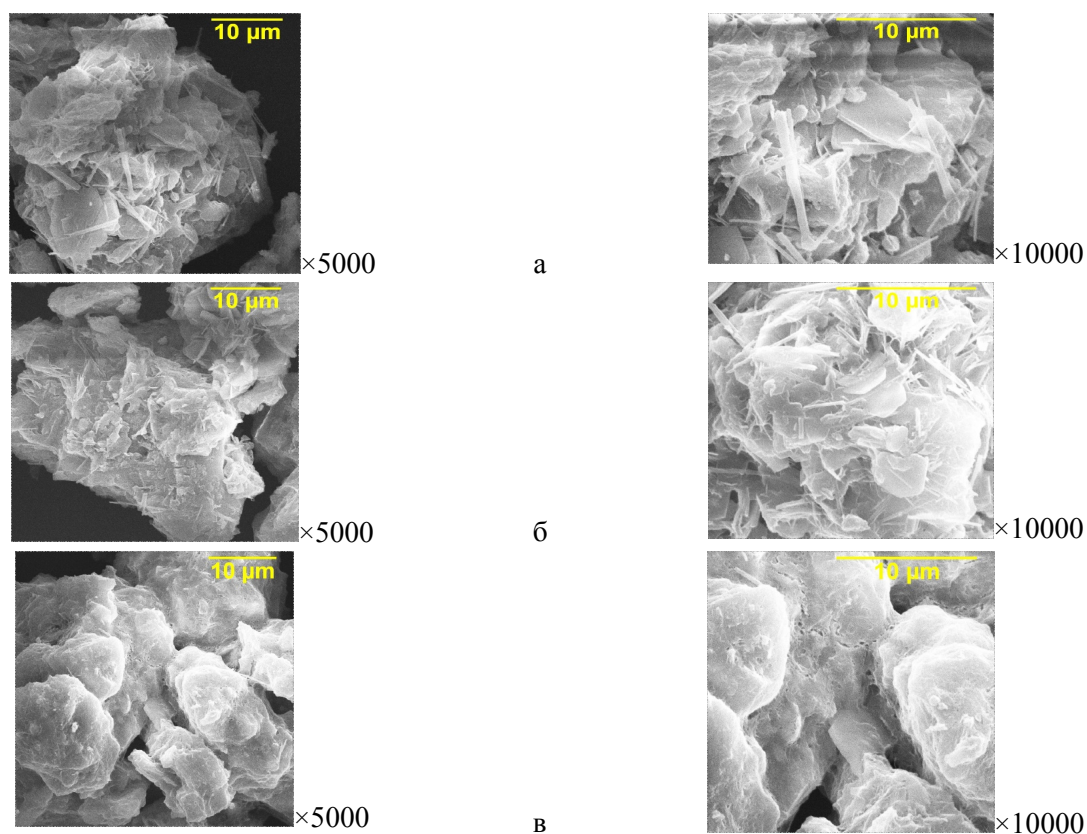


Рис. 1. Сканирующая электронная микроскопия белого шлака: а – шлак без обработки; б – СВЧ обработанный шлак; в – ТВЧ обработанный шлак

Как известно, диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  является мерой поляризации, поэтому даже незначительное изменение  $\epsilon$  является косвенным доказательством изменения структуры материала [4, 10, 11]. Изучение диэлектрических характеристик свидетельствует об уменьшении диэлектрической проницаемости для СВЧ и ТВЧ обработанного шлака, что свидетельствует об изменении структуры материала (табл. 2).

Таблица 2

Диэлектрические параметры белого шлака

Вид обработки шлака	Тангенс угла диэлектрических потерь, $tg \delta$	Диэлектрическая проницаемость, $\epsilon$
шлак без обработки	0,3095	4,130
шлак СВЧ обработанный	0,418	1,435
шлак ТВЧ обработанный	0,403	1,391

Изучено влияние белого шлака на физико-механические свойства ранее разработанного состава, состоящего из 70 масс. ч. эпоксидной смолы марки ЭД-20, 30 масс. ч. пластификатора – трихлорэтилфосфата и 15 масс. ч. отвердителя – полиэтиленполиамины [12]. В эпоксидную композицию белый шлак вводился в количестве 50 масс. ч.

Анализ физико-механических характеристик показал (табл. 3), что происходит улучшение разрушающего напряжения при изгибе (на 13 %), твердости по Бринеллю (на 24 %) и теплостойкости по Вика (на 27 %) при введении в эпоксидную композицию белого шлака в качестве наполнителя, по сравнению с ненаполненным эпоксидным полимером.

При введении в эпоксидный компаунд СВЧ и ТВЧ обработанного белого шлака происходит повышение механических свойств (~ на 10%) при неизменности теплостойкости по сравнению с эпоксидным композитом, наполненным необработанным шлаком. Повышение разрушающего напряжения при изгибе и твердости по Бринеллю для эпоксидных композитов, наполненных СВЧ и ТВЧ обработанным белым шлаком, обусловлено изменением их структуры, что подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии.

Таблица 3

Свойства эпоксидных композитов, наполненных белым шлаком

Вид обработки шлака	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Твердость по Бринеллю, МПа	Теплостойкость по Вика, °С
композиция без наполнителя	45	130	114
шлак без обработки	51	162	145
шлак СВЧ обработанный	59	179	145
шлак ТВЧ обработанный	57	184	144

## **Выводы**

Изучена возможность использования белого шлака для создания новых полимерных композиционных материалов при введении в эпоксидный компаунд как исходного, так СВЧ и ТВЧ обработанного белого шлака.

Анализ физико-механических характеристик наполненного эпоксидного композита показал, что происходит их улучшение при введении в эпоксидную композицию как исходного, так и СВЧ и ТВЧ обработанного белого шлака, по сравнению ненаполненным эпоксидным полимером. Причем СВЧ и ТВЧ обработка наполнителя позволяет ~ на 10 % повысить разрушающее напряжение при изгибе и твердость по Бринеллю для эпоксидных композитов.

## **Библиография**

1. Шешуков О.Ю., Егиазарьян Д.К., Лобанов Д.А. Безотходная переработка ковшевого и электропечного шлака // Известия высших учебных заведений. Черная Metallургия. 2021. Т. 64, № 3. С. 192–199.
2. Демин Б.Л., Сорокин Ю.В., Зимин А.И. Техногенные образования из металлургических шлаков как объект комплексной переработки // Сталь. 2000. № 11. С. 99–102.
3. Гудим Ю.А., Голубев А.А., Овчинников С.Г. Современные способы безотходной утилизации сталеплавильных шлаков // Сталь. 2009. № 7. С. 93–95.
4. Васинкина Е.Ю. СВЧ модификация эпоксидного базальтонаполненного олигомера для улучшения функциональных свойств композита на его основе: дис. ... кандидата техн. наук. Саратов, 2023. 154 с.
5. Сивак А.С., Калганова С.Г., Кадыкова Ю.А., Чермашенцева Т.П. Исследование диэлектрических свойств композиционных материалов // Вопросы электротехнологии. 2021. № 4 (33). С. 23–28.
6. Торлова А.С., Виткалова И.А., Пикалов Е.С. Технологии производства, свойства и области применения композиций на основе фенолформальдегидных смол // Scientific review. Technical sciences. 2017. № 2. С. 96–114.
7. Степанова Л.Б. ПВХ-композиции с жидкими комплексными стабилизаторами на основе кальций-цинковых солей: автореф. дис. ... кандидата техн. наук. Казань, 2013. 20 с.
8. Шумилов С.А., Зыбина О.А., Мнацаканов С.С. Термическая графитизация полимерных связующих огнезащитных композиций // Евразийский Союз ученых. Химические науки. 2015. № 12 (21). С. 48–52.
9. Патент РФ № 2188840. Клеевая эпоксидная композиция / Максименко В.И., Козлова И.И., Можжухин В.Б., Гузеев В.В. Опубл.: 10.09.2002 г. Бюл. № 25.
10. Славинский А.С. Физика диэлектриков. – М.: Научтехлитиздат, 2007. 21 с.
11. Дроздов В.Г., Староверов Б.А., Мозохин А.Е. Электроматериаловедение: учеб. пособие. Кострома: Костромской государственный университет, 2020. 70 с.
12. Кадыкова Ю.А. Физико-химические закономерности создания полимерматричных композитов функционального назначения на основе базальтовых дисперсно-волоконистых наполнителей, углеродных и стеклянных волокон: дис. ... д-ра техн. наук. Саратов, 2013. 307 с.

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕТРАБУТОКСИТИТАНА НА КОНЦЕВЫЕ КАРБОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

<sup>1</sup>Мурзаканова М.М.\*, <sup>1</sup>Байказиев А.Э., <sup>1</sup>Мамхегов Р.М.,  
<sup>1</sup>Паштова Л.Р., <sup>2</sup>Кочетков А.С., <sup>1</sup>Хаширова С.Ю.

<sup>1</sup>*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

<sup>2</sup>*Российский государственный университет туризма и сервиса*

\*m\_m\_murzakanova@mail.ru

*Проведены синтезы полиэтилентерефталата с использованием тетрабутоксититана в качестве катализатора. Исследована каталитическая активность титанового катализатора и изучены свойства полученных полимерных материалов.*

**Ключевые слова:** синтез, полиэтилентерефталат, свойства, характеристическая вязкость, карбоксильное число.

## STUDYING THE INFLUENCE OF TETRABUTOXITITANE ON THE TERMINAL CARBOXY GROUPS OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

<sup>1</sup>Murzakanova M.M.\*, <sup>1</sup>Baikaziev A.E., <sup>1</sup>Mamkhegov R.M.,  
<sup>1</sup>Pashtova L.R., <sup>2</sup>Kochetkov A.S., <sup>1</sup>Khashirova S.Yu.

<sup>1</sup>*Kabardino-Balkarian State University*

<sup>2</sup>*Russian State University of Tourism and Service*

*Syntheses of polyethylene terephthalate were carried out using tetrabutoxytitanium as a catalyst. The catalytic activity of the titanium catalyst has been studied and the properties of the obtained polymeric materials have been studied.*

**Keywords:** synthesis, polyethylene terephthalate, properties, intrinsic viscosity, carboxyl number.

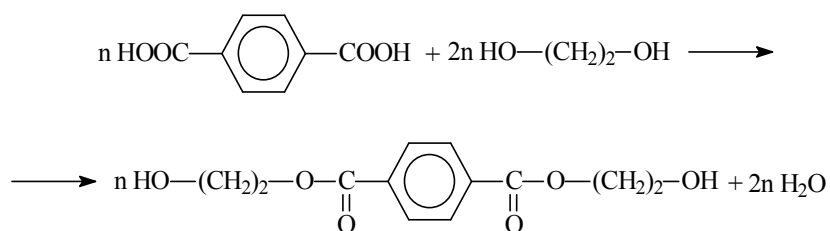
### Введение

Наиболее распространенными инструментальными методами для качественного анализа полимеров являются ИК-спектроскопия, пиролитическая газовая хроматография, ядерный магнитный резонанс и т. д., и т. п. [1, 2]. Для изучения свойств и физико-механических характеристик полиэтилентерефталата (ПЭТФ), синтезированного в Центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий КБГУ им. Х.М. Бербекова, используется комплекс аналитических методов исследования. В частности, для определения концевых карбоксильных групп ПЭТФ применяется кислотно-основной титриметрический метод анализа.

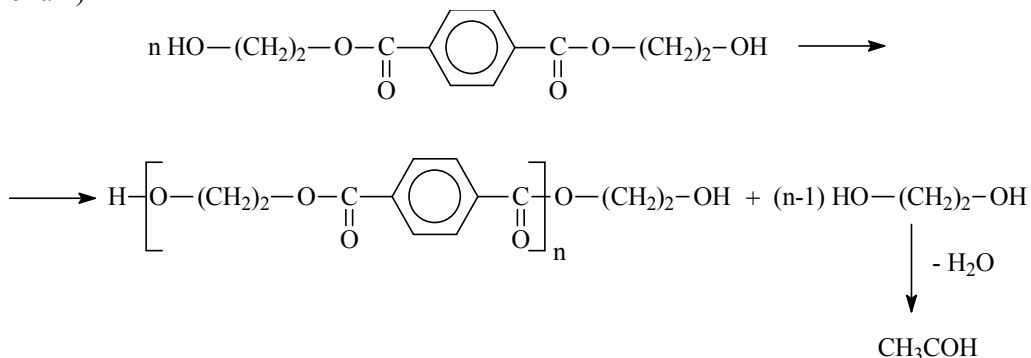
### Эксперимент

Синтез ПЭТФ проводили на двухлитровом реакторе с использованием тетрабутоксититана (ТБТ) в качестве катализатора. Схемы реакций можно представить следующим образом:

Синтез дигликолевого эфира терефталевой кислоты (схема 1)



На следующей стадии протекает реакция поликонденсации дигликолевого эфира терефталевой кислоты (схема 2)



### Результаты и их обсуждение

Для выявления влияния катализатора на процесс синтеза ПЭТФ и качества образующегося полимера было изучено содержание концевых карбоксильных групп и характеристическая вязкость получаемых образцов полимера (табл. 1). Снимки полученных образцов ПЭТФ приведены на рис. 1.

Таблица 1

Характеристики образцов ПЭТФ с ТБТ (тетрабутоксититан)

Образцы ПЭТФ	Кт, концентрация	t, ч	Т, °С		Вязкость, дл/г		Концев. СООН, ммоль/кг	Выход, %
			I ст.	II ст.	[η]	η <sub>прив</sub>		
ПЭТФ 1	ТБТ, 350 ppm	3	240–260	280	0,62	0,65	13	99,2
ПЭТФ 2	ТБТ, 300 ppm	3	240–260	285	0,59	0,61	28	99,2
ПЭТФ 3	ТБТ, 250 ppm	3	240–260	280	0,54	0,56	16	99,5
ПЭТФ 4	ТБТ, 200 ppm	3	240–260	276	0,58	0,61	20	99,1
ПЭТФ 5	ТБТ, 100 ppm	1,5	230–240	265	0,52	0,54	17	99,7

Примечание: значение приведенной вязкости было измерено в дихлоруксусной кислоте (ДХУК).



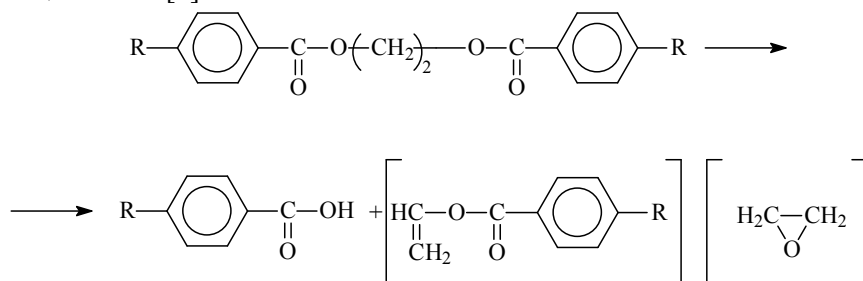
Рис. 1. Образцы ПЭТФ с титановым катализатор ТБТ

Как видно из табл. 1, увеличение концентрации титанового катализатора и/или температуры син-

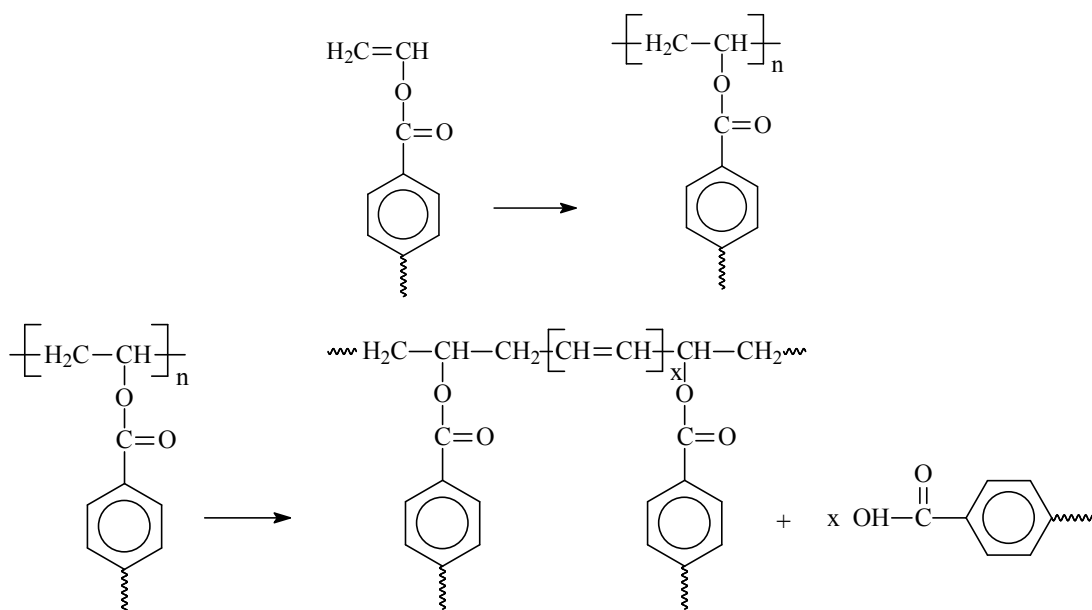
теза приводит к увеличению числа концевых карбоксильных групп и величины характеристической вязкости. С другой стороны, высокая температура поликонденсации может привести к термической деструкции макромолекулярной цепи, и добавление фосфорной кислоты является удерживающим фактором таких возможных реакций.

Увеличение концентрации титанового катализатора ТБТ оказывает положительное влияние на рост цепи ПЭТФ, что определяли значениями величин характеристической вязкости. Такое поведение было ожидаемо, поскольку алкоксиды титана известны как отличные катализаторы поликонденсации сложных полиэфиrow.

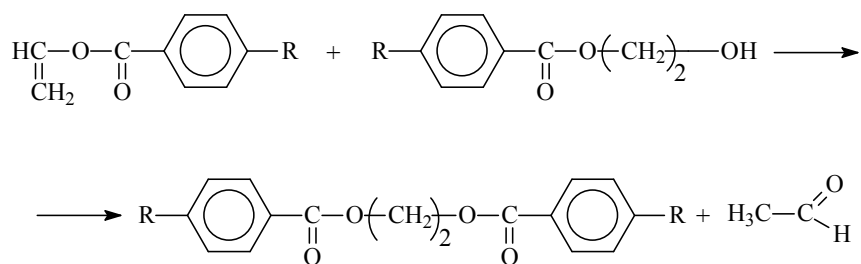
Время проведения синтеза (табл. 1) также оказывает значительное влияние на молекулярную массу ПЭТФ. В целом, чем больше время реакции, тем выше будет молекулярная масса. Однако опыт показывает, что влияние времени тесно связано с температурой синтеза: чем выше температура и продолжительность проведения процесса поликонденсации, тем более высокомолекулярным получается конечный полимерный материал (ПЭТФ 3). Как можно заметить, высокая температура синтеза не всегда приводит к высокомолекулярному полимеру (ПЭТФ 4), что вероятнее всего объясняется конкурирующими реакциями поликонденсации и термической деструкции. Длительное проведение стадии поликонденсации при высоких температурах приводит к разрыву цепи по сложноэфирной связи с образованием соединений с концевыми карбоксильными и виниловыми группами, либо к образованию этиленоксида по следующей схеме [3]:



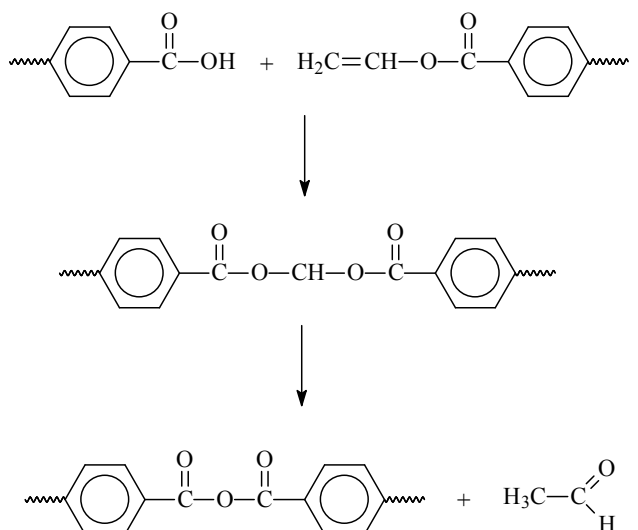
Концевые гидроксильные группы снижают термо- и гидролитическую стойкость, для промышленных марок ПЭТФ их концентрация не должна превышать 25 ммоль/кг. Виниловые фрагменты на концах полимерной цепи могут реагировать друг с другом, приводя к сшиванию ПЭТФ и образованию гель-фракций в процессе синтеза [4] по следующей схеме:



В свою очередь, полимерная цепь с концевыми виниловыми группами способствует образованию ацетальдегида [4] по следующей схеме:

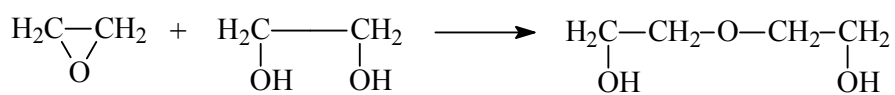


Либо

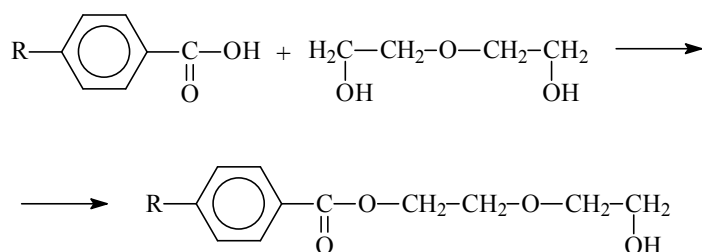


Ацетальдегид нежелательный компонент в полиэфире ПЭТФ, так как эти молекулы могут мигрировать в содержимое упаковки пищевых продуктов, вызывая изменение вкуса [5].

Помимо ацетальдигида, в присутствии этиленоксида в процессе поликонденсации может образовываться диэтиленгликоль (ДЭГ)

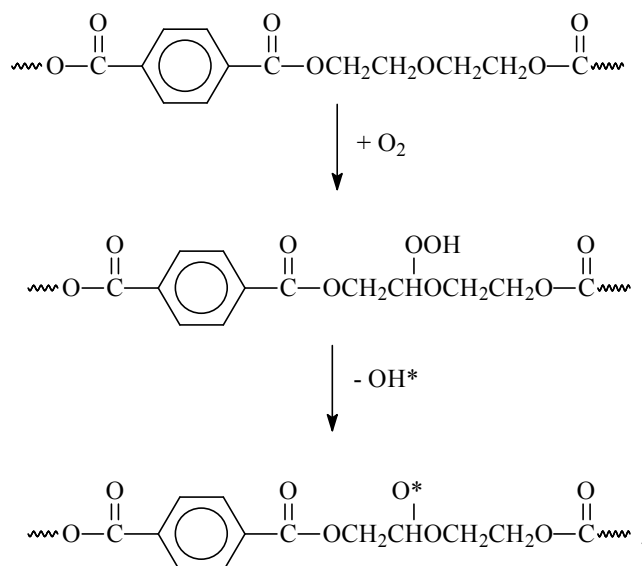


который в дальнейшем может вступить в реакцию по следующей схеме:

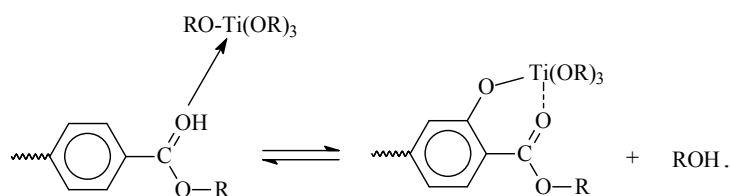


Если в реакционной среде при этом присутствует даже небольшое количество кислорода, то это вызывает термоокислительную деструкцию полимера и, следовательно, пожелтению полимера [6]



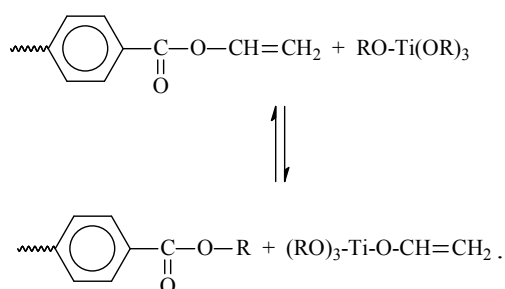


Изменение цветности ПЭТФ в атмосфере кислорода начинается с гидроксирования терефталатного кольца, что приводит к пожелтению при дальнейшем окислении [6]. В работе [7] сравнили цветобразование на воздухе ПЭТФ, синтезированного с использованием триоксида сурьмы и катализатора на основе титана.



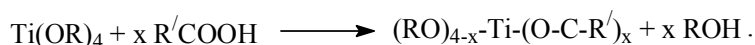
Формирование структуры хинонового типа предложено в качестве завершающей стадии процесса окисления, которые ответственны за пожелтение ПЭТФ.

К пожелтению полиэфиров может также привести реакция титанового катализатора с первичными продуктами термической деструкции, то есть с концами цепей карбоновых кислот и концами виниловых цепей



Титановый катализатор может заменить одну из групп R на сложный виниловый эфир с образованием винилового титаната, который, как известно, имеет темно-красный цвет (Dupont).

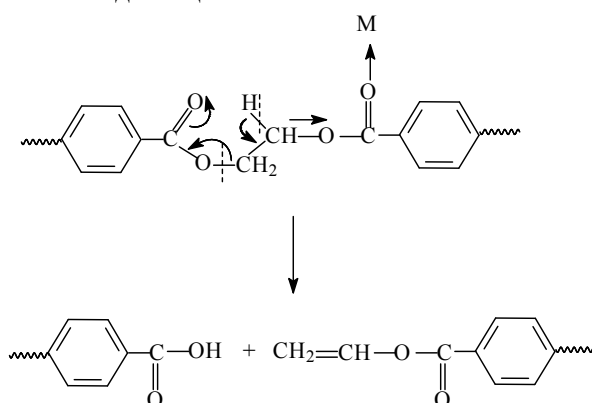
Реакция титанового катализатора с концевыми карбоксильными группами протекает с образованием ацилатов титана [8]:



В зависимости от типа соединения ацилаты полиалкоксититана могут быть сильно окрашены, от желтого до темно-коричневого. Однако, принимая во внимание низкую концентрацию концевых карбоксильных групп и их плохую подвижность, вероятность протекания данной реакции с титановыми катализаторами очень мала.

Использование ТБТ в качестве катализатора повышает молекулярную массу и сокращает продолжительность синтеза ПЭТФ, даже при очень низкой концентрации титана. Однако титановые катализаторы оказывают более значительное влияние на концевые карбоксильные группы, т. е. на термическую деструкцию полимера влияет не только добавление металлического катализатора, но и концентрация, и природа этих металлов. Невысокие значения концевых карбоксильных групп (13–28 ммоль/кг) позволяют говорить о том, что реакция поликонденсации идет без побочных процессов и/или концевые карбоксильные группы сами вовлекаются в нежелательные побочные реакции, что приводит к снижению их количества.

На количество концевых карбоксильных групп оказывает влияние и фосфатный стабилизатор. Титановые катализаторы на стадии поликонденсации могут катализировать пиролиз цепей ПЭТФ, и эта каталитическая активность снижается при использовании фосфорсодержащих стабилизаторов на этой стадии. Фосфатные соединения реагируют и/или образуют комплексы с алкоксидом титана, что снижает его каталитическую активность в отношении поликонденсации и пиролиза, т. е. между катализатором и стабилизатором протекает химическое взаимодействие. Реакции пиролиза являются нежелательным побочным явлением стадии поликонденсации



Температура синтеза является одним из важных факторов, оказывающих наибольшее влияние на концентрацию концевых карбоксильных групп. Повышение температуры приводит к увеличению скорости пиролиза, т. е. к большому количеству разрывов в макроцепи. Для сдерживания и контроля возможных термических деструкций синтез ПЭТФ проводят при более низких температурах.

Также можно заметить, что увеличение скорости перемешивания при низких температурах синтеза способствует образованию концевых карбоксильных групп, в то время как при высоких температурах реакции, влияние перемешивания пренебрежимо мало. Это наблюдение может быть объяснено лучшей гомогенизацией реакционной среды и особенно в отношении титанового катализатора. Хорошее распределение катализатора при низких температурах синтеза, когда расплав является достаточно вязким, безусловно, будет способствовать эффективности катализа реакции пиролиза. При высоких температурах синтеза надлежащая гомогенизация легко достигается, и скорость перемешивания оказывает незначительное влияние.

Время проведения синтеза также оказывает значительное влияние на концентрацию концевых карбоксильных групп. Чем дольше будет время реакции, тем выше будет степень термической деструкции, что неизбежно приведет к нежелательным побочным реакциям. Независимо от условия синтеза, будет происходить пиролиз ПЭТФ, и следовательно, концентрация концевых карбоксильных групп будет увеличиваться с течением времени реакции.

### Выводы

Выбранные концентрационные количества (100–350 ppm) ТБТ при синтезе ПЭТ дают оптимальные результаты характеристической вязкости и количества концевых карбоксильных групп. Наиболее оптимальным концентрационным количеством ТБТ выявлено добавление его в количестве 200 ppm при температуре реакционной среды 270–275 °С и продолжительностью 3 часа.

### **Библиография**

1. Nebhani L., Jaisingh A. Chemical analysis of polymers // *Polymer Science and Innovative Applications Materials, Techniques, and Future Developments*. 2020. P. 69–116.
2. Усачева Т.С. *Общая химическая технология полимеров: учебное пособие*. Иваново: ИГХТУ, 2012. 238 с.
3. Buxbaum L.H. The degradation of poly (ethylene terephthalate) // *Angewandte Chemie. International Edition in English*. 1968. V. 7, N 3. P. 182–190.
4. Mcneill I.C., Bounekhel M. Thermal degradation studies of terephthalate polyesters: 1. Poly(alkylene terephthalates) // *Polymer Degradation and Stability*. 1991. V. 34, N 1-3. P. 187–204.
5. Villain F., Coudane J., Vert M. Thermal degradation of poly (ethylene terephthalate) and the estimation of volatile degradation products // *Polymer degradation and stability*. 1994. V. 43, N 3. P. 431–440.
6. Spaninger, P.A. Thermoxidative degradation leading to gel in poly (ethylene terephthalate) // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1974. V. 12, N 4. P. 709–717.
7. Sang T. Polyethylene terephthalate degradation under natural and accelerated weathering conditions // *European Polymer Journal*. 2020. V. 136. P. 109873.
8. El-Toufaily F.-A. Feix G., Reichert K.-H. Kinetics and Mechanistic Investigation of Hydrotalcite-Catalyzed Melt Synthesis of Poly(ethylene terephthalate) // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2006. V. 291, N 9. P. 1144–1154.

## МЕТОДЫ СПЕКТРАЛЬНОГО И ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В АНАЛИЗЕ НЕСООТВЕТСТВИЙ РЭА

Попова Е.И.\*, Карезин К.И., Лазарева О.Л., Невский Р.Е., Соковишин А.В.

*Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова*

\*[mailbox75@vniia.ru](mailto:mailbox75@vniia.ru)

*В настоящей работе приводится краткий обзор мировой практики анализа несоответствий, связанных с материалами. Исследуется практика анализа несоответствий РЭА, связанных с полимерными материалами, во ВНИИА им. Н.Л. Духова за последние 5 лет. Приводится классификация эпизодов в разрезах решаемых задач, полученных результатов, применяемых методов инструментального анализа и анализируемых материалов. Приведены типы востребованных задач, решаемых методами спектрального и термического анализа. Указана статистика исследованных материалов. Приведен пример стратегии решения конкретной задачи.*

**Ключевые слова:** ИКС, ДСК, ТГА, неконструкционные полимерные материалы, анализ несоответствий, РЭА.

## SPECTRAL AND THERMAL ANALYTICAL TECHNIQUES FOR POLYMER MATERIALS WHILE ANALYZING FAULTS IN ELECTRONICS

Popova E.I., Karezin K.I., Lazareva O.L., Nevskij R.E., Sokovishin A.V.

*N.L. Dukhov All-Russian Research Institute of Automation*

*The paper briefly discusses a global practice in analysis of facilities faults related to materials. It investigates the VNIIA five-years-long expertise in analysis of the electronics faults pertinent to polymer materials. Incidents are classified with respect to tackled problems (fault types), obtained results, exploited techniques of instrumental analysis and analyzed materials. Actual problems solved by means of spectral and thermal analysis are described. Statistics of investigated materials is cited. The paper gives an example of strategy to address a particular problem.*

**Keywords:** IR-spectroscopy, DSC, TGA, non-structural polymer materials, fault analysis, electronics.

### **Введение**

Полимерные материалы широко применяются для создания электрической изоляции в приборостроении [1, 2]. Это и термопласты (пластмассы, перерабатываемые методами горячего прессования, литья под давлением, экструзии; в виде пленок и лент), и реактопласты (компаунды, клеи, лаки и др.). Производство приборов – сложный процесс. Рано или поздно, (в зависимости от объемов производства, качества материалов и степени отладки технологических процессов) происходят отказы приборов и составляющих их узлов, связанные с материалами. Анализ несоответствий – важная составляющая производственного процесса, особенно актуальная в настоящее время в связи с процессами импортозамещения, когда на смену материалам, ранее производимым международными корпорациями, приходят аналоги не всегда стабильного качества.

### **Мировая практика анализа несоответствий, связанных с материалами**

В мировой практике самым известным является, пожалуй, анализ несоответствий в аэрокосмической промышленности. Крушения самолетов запоминаются людям надолго... Выпускаются целые руководства по анализу несоответствия материалов с примерами из аэрокосмической промышленности, содержащие обзоры анализа несоответствия материалов и его значение, обсуждения процесса анализа несоответствия, типов анализа отказов и специфических инструментов и методов анализа отказов материалов по разным причинам [3]. Основной акцент в таких работах делается на стратегии стационарного и динамического анализа несоответствия аэрокосмических конструкций, а также на исследовании усталостных отказов узлов конструкции.

В рамках первого направления (стационарный анализ) рассматриваются:

- 1) процесс деламации в композитах (исследуемый экспериментальными методами и методом моделирования по модели конечного элемента);
- 2) начало и рост нарушения фиксации соединений (включая тест на прочность при межслоевом разрушении и моделирование по модели конечного элемента);
- 3) рост трещин в металлических структурах.

В рамках второго направления (динамический анализ несоответствия аэрокосмических конструкций) исследуются инциденты на земле и в полёте.

### **Методы исследования неконструкционных полимерных материалов**

Электрическая изоляция радиоэлектронной аппаратуры (РЭА) в большинстве случаев не подвержена существенным механическим нагрузкам. И первостепенное значение в ходе анализа несоответствия имеют, как правило, инструментальные методы химического анализа, дополняемые внешним осмотром (микроскопией). При этом перечень доступных методик анализа может ограничиваться формой и размером образца. Инструментальные методы химического анализа применяют для определения химического состава материалов (в т.ч. полимерной изоляции), чтобы ответить на следующие вопросы:

Собран ли узел из правильных материалов в верном соотношении?

Имеется ли загрязнение, которое могло иметь отношение к отказу?

Какова природа и источник этого загрязнения?

Не выделяли ли материалы какие-либо вещества, которые могли иметь отношение к отказу?

Инструментальные методы химического анализа часто делят на следующие основные группы [3]:

1. **Спектроскопия поглощения** (УФ-видимая спектроскопия, атомная абсорбционная спектроскопия и ИК-Фурье спектроскопия).
2. **Эмиссионная спектроскопия** (электронная оже-спектроскопия, дисперсионная рентгеновская спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгеновская флуоресцентная спектроскопия и др.).
3. Не вписывающиеся в две эти группы Рамановская спектроскопия, масс-спектрометрия и хроматография.

Методы термического анализа не входят в данный вариант общепризнанной классификации. Примеры использования методов термического анализа в ходе анализа несоответствий полимерной изоляции РЭА в литературе немногочисленны.

### **Практика ВНИИА анализа несоответствий РЭА, связанных с полимерными материалами**

В настоящей работе приведена статистика запросов на анализ органических (в первую очередь – полимерных) материалов, связанных с анализом несоответствия РЭА и примеры анализа, выполняемого методами ИК-спектрального и термического анализа. За последние 5 лет с 2018 по 2022 год в лабораторию полимерных материалов поступило 138 запросов на анализ материалов (минимальное количество обращений в год – 16, максимальное – 42).

Ниже приведена классификация эпизодов в разрезах решаемых задач (типов несоответствий, в связи с которыми произошло обращение), полученных результатов, применяемых методов инструментального анализа и анализируемых материалов.

*1. Типы несоответствий (в общем виде) (рис. 1)*

Поступавшие запросы, связанные с несоответствием приборов, можно классифицировать следующим образом:

1. Несоответствие внешнего вида (дефект литья под давлением, отслоение эмали, наплыв постороннего вещества, неотвержденный компаунд заливки и др.) – 31,9 %.
2. Несоответствие параметра норме (частичные разряды в высоковольтной изоляции, пробой ВВ изоляции и др.) – 29,7 %.
3. Плохое крепление снаружи узла / внутри узла – 11,6 %.
4. Плохая подвижность (контактных систем и др.) – 10,9 %.
5. Несоответствие эмали (провода) – 8,7 %.
6. Нарушение целостности узла (разгерметизация узла, растрескивание мембраны, недостаточная прочность изолятора и пр.) – 7,2 %.



Рис. 1. Типы несоответствия узлов РЭА при запросе на анализ материала

*2. Результаты проведенного анализа материала*

По полученному результату отчетные документы можно классифицировать следующим образом (1 запрос – 1 отчетный документ):

1. Установлена причина несоответствия прибора (производственная или конструкционная) – 34,8 %
2. Не установлена причина несоответствия, но исключена версия (связанная с качеством материала) – 34,8 %
3. Получена дополнительная информация (чаще всего идентифицировано загрязнение, что позволяет установить источник его появления, однако, не оно было основной причиной несоответствия) – 26,1 %
4. Выявление причины несоответствия позволило немедленно откорректировать технологию – 2,2 %
5. Не смогли ответить на вопрос (не удалось идентифицировать вещество, однозначно ответить на поставленный вопрос) – 2,2 %.

Видно, что целевой результат «установлена причина несоответствия» достигается лишь в каждом третьем случае. Во многом это связано с постановкой задачи. Например, при пробое изоляции будет исследоваться как геометрия контактной системы, так и материалы, формирующие изоляционный слой. Даже если особых подозрений они не вызывают. В этом случае положительный результат исследования материалов (материалы конструкции соответствуют требованиям КД на изделие и ТУ на материал) попадет во вторую группу: «исключена версия» (плохого качества изоляционного материала).

*3. Применение различных методов инструментального анализа*

Лаборатория полимерных материалов оснащена инструментальными методами анализа, позволяющими анализировать органические (в первую очередь – полимерные) материалы с целью выявления причин несоответствия РЭА.

Частота применения различных методов инструментального анализа материалов, выполняемого в рамках анализа несоответствия РЭА:

1. ИК-спектроскопия – 71,0 %
2. Микроскопия – 13,6 %
3. ДСК – 7,1 %
4. Раман спектроскопия – 4,1 %
5. ТГА – 3,6 %
6. ТМА – 0,6 %

Из приведенных данных видно, что альфа и омега анализа несоответствий – ИК-спектроскопия (и невычлененная из неё ИК-микроскопия). Именно этот метод позволяет оценить состав органического материала, при этом не требователен к размеру и форме образца. Ту же задачу позволяет решать метод комбинационного рассеяния (Раман спектроскопия), однако, он реализуется только на высокочистых образцах, что существенно ограничивает его применение при анализе несоответствий. Основные задачи, решаемые методом ИК-спектроскопии при анализе несоответствия РЭА:

- идентификация неизвестного материала (загрязнения, инородного тела) – 41,4 %,
- подтверждение состава известного материала – 37,5 %,
- поиск материала (подтверждение наличия / отсутствия клеев, смазок) – 18,8 %,
- подтверждение нормативного отверждения реактопластов – 2,3 %.

Остальные методы позволяют решать более узкие задачи. Перечислим основные из них (применительно к анализу несоответствия РЭА).

Микроскопия:

- фиксация геометрии и состояния фрагментов материалов и узлов,
- в ряде случаев – необходимое сопровождение пробоотбора (для образцов, анализируемых на ИК- и КР-микроскопах).

Метод ДСК применяется для определения следующих параметров:

- период индукции окисления (для стабилизированных / нестабилизированных полиолефинов) [4],
- температура стеклования (индикатор термической предыстории реактопласта, индикатор степени отверждения хорошо охарактеризованного реактопласта – для высоких степеней отверждения) [4, 5],
- температурный диапазон плавления (индикатор класса кристаллического материала, например: ПЭВД – ПЭНД),
- удельная теплота плавления (основание для расчета степени кристалличности, доли кристаллического материала того или иного класса),
- удельная теплота реакции отверждения (основание для расчета степени отверждения хорошо охарактеризованного реактопласта – для низких степеней отверждения).

Метод ТГА применяется для определения следующих параметров (решения задач):

- сравнительная термостойкость материалов (оценочно),
- содержание несгораемого остатка (и вычленение этого остатка из материала для последующего анализа),
- содержание легколетучих примесей и др.

Метод ТМА применяется для определения следующих параметров (данный метод очень требователен к размеру и форме образца!):

- КЛТР,
- время до деламинации (для композиционных материалов).

Ещё раз подчеркну, что перечислены не все возможные анализы, выполняемые данными методами, но те, что были, наиболее востребованы при анализе несоответствий РЭА.

#### 4. Исследуемые группы неметаллических материалов

Исследуемые органические (по большей части – полимерные) материалы разбиты на группы. Статистика анализа материалов разных групп представлена в табл. 1. В случае, если анализу подвергалась полиэтиленовая изоляция кабеля – эпизод попадал в раздел «Литьевые и прессовочные пластмассы», если анализировали эмаль провода из состава кабеля – в раздел «Лаки, эмали, грунтовки».

Статистика групп исследованных неметаллических материалов

№	Группа материалов	Частота исследования, %
1	Смазки, масла, кремнийорганические жидкости, СОЖ	23,7
2	Клеи	18,9
3	Электроизоляционные компаунды, герметики	15,3
4	Литьевые и прессовочные пластмассы	13,6
5	Лаки, эмали, грунтовки и др. покрытия	11,9
6	Резиновые смеси	5,3
78	Волокна, нитки	3,6
9	Флюсы	2,4
10	Пломбирочная масса, мастика	1,8
11	Стеклотекстолит, плёнки и пр.	3,6

В качестве иллюстрации анализа материалов, выполняемого при анализе несоответствия изделий, приведем реальный пример.

**Анализ причин растрескивания мембраны (реальный пример)**

Задачей исследования являлся анализ образцов литьевого полиуретанового эластомера СПБ-ГП-65 для выяснения возможных причин растрескивания мембран в ходе эксплуатации в водной среде. Объектами исследования являлись:

А – образцы мембраны без трещин (лабораторное хранение);

В – образцы треснувшей мембраны (после эксплуатации);

С – соскоб с поверхности треснувшей мембраны.

Анализ осуществлялся методом ИК-спектроскопии. При этом на первом этапе исследования проводили подробный анализ состава полиуретанового эластомера СПБ-ГП-65, отнесение полос в ИК-спектре материала. Было установлено, что жесткие блоки эластомера представляют собой 4,4-дифенилметан-диуретан, гибкие блоки – полиэфир адипиновой кислоты.

На втором этапе исследования осуществляли выбор полосы внутреннего стандарта (не должна изменяться при переходе материала от исходного состояния к поврежденному). Была выбрана полоса при  $1597\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к ароматическим циклам жесткого блока. Далее осуществляли расчет относительных интенсивностей характеристических полос различных функциональных групп. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Относительные интенсивности характеристических полос поглощения

Частоты	Колебания группировки	Блок	Относительная интенсивность в образцах		
			А	В	С
$I_{3333}/I_{1597}$	NH (валентные)	(жесткий)	0,4	0,4	0,4
$I_{1456}/I_{1597}$	CH <sub>2</sub> (деформационные)	(гибкий)	1,0	1,0	1,5
$I_{1138}/I_{1597}$	COC (валентные)	(гибкий)	5,7	5,3	4,9

Снижение интенсивности полос сложноэфирных групп свидетельствует о деградации материала по механизму гидролиза. Реакция гидролиза сложноэфирной связи гибкого блока приводит к резкому снижению молекулярной массы, изменению ММР и, как следствие, к снижению прочности материала. Это приводит к нарушению целостности мембраны под нагрузкой.

Для подтверждения гипотезы произвели эксперимент ускоренного старения. ИК-спектры подвергнутого гидролизу образца А демонстрируют ту же тенденцию – снижение относительной интенсивности полосы поглощения  $1138\text{ см}^{-1}$ , характеризующей содержание в структуре материала сложноэфирных групп.



Таким образом, при проектировании мембраны, работающей в водной среде, была допущена конструкционная ошибка: вместо сложной в переработке, но стойкой к воздействию воды резины был выбран эластомер, перерабатываемый методом литья под давлением. Литевой полиуретановый эластомер СПБ-ГП-65 оказался не стоек к гидролизу.

### **Выводы**

1. Выполнен обзор мировой практики анализа несоответствий приборов, связанных с материалами. В рамках данного вопроса рассмотрены методы исследования неконструкционных полимерных материалов.

2. Исследована практика анализа несоответствий РЭА, связанных с полимерными материалами, во ВНИИА им. Н. Л. Духова. Установлено, что наиболее востребованными методами исследования органических полимерных материалов являются ИК-спектроскопия (71 % эпизодов) и микроскопия (14 %). Приведены основные задачи, решаемые инструментальными методами при анализе несоответствия РЭА.

3. Приведена статистика полимерных материалов, исследованных в рамках работ по анализу несоответствий. Основными группами исследованных материалов оказались смазки, масла и кремнийорганические жидкости (24 %), клеи (19 %) и компаунды (15 %).

4. Подробно рассмотрен один пример применения аналитических методов для выяснения возможных причин растрескивания мембран в ходе эксплуатации.

### **Библиография**

1. Соковишин А.В., Попова Е.И., Невский Р.Е., Лазарева О.Л., Крючков И.А., Шацких С.Н. Применение электроизоляционных материалов в высоковольтной электрофизической аппаратуре. Методы исследования и переработки: учебное пособие / под ред. А.В. Соковишина. М.: Буки Веди, 2018. 224 с.

2. Корицкий Ю.В., Пасынков В.В., Тареев Б.М. Справочник по электротехническим материалам. Т. 1. М.: Энергоатомиздат, 1986. 368 с.

3. Makhlof A.S.H., Aliofkhaezraei M. Handbook of Materials Failure Analysis With Case Studies from the Aerospace and Automotive Industries. Waltham (USA): Elsevier Ltd., 2016. 524 p.

4. Попова Е.И., Лазарева О.Л. Опыт применения метода ДСК для контроля при производстве электронных компонентов // Труды НТК «Пассивные электронные компоненты-2011». Нижний Новгород: «КБ «Икар». 2011. С. 74–78.

5. Попова Е.И., Карезин К.И., Соковишин А.В., Федотов С.А., Невский Р.Е., Чумаков М.И., Бабкин О.Э. Применение методов термического анализа для оптимизации технологии горячей сушки при изготовлении эмальпроводов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2021. № 1-2. С. 46–52.

## ОСОБЕННОСТИ ОТВЕРЖДЕНИЯ 1,3-ДИНИТРИЛОКСИД-2,4,6-ТРИЭТИЛБЕНЗОЛОМ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ВЫСОКОЙ НЕПРЕДЕЛЬНОСТЬЮ ПОЛИМЕРОВ

Попок В.Н.\*

*МИРЭА – Российский технологический университет*

\*vnpopok@mail.ru

*Представлены результаты исследований отверждения 1,3-динитрилоксид-2,4,6-триэтилбензолом (ТОН-2) связующих на основе полимеров с высокой непредельностью. Показано, что скорость сшивки, время живучести и гелеобразования близки для бутадиеновых, акрилонитрильных, тетразольных полимеров и сополимеров. Предложены способы регулирования технологических характеристик связующих и композиций с использованием молекулярных комплексов и сокристаллизатов ТОН-2.*

**Ключевые слова:** полимеры, связующие, время живучести и гелеобразования, молекулярные комплексы.

## FEATURES OF CURING 1,3-DINITRILE OXIDE-2,4,6-TRIETHYLBENZOLE POLYMER COMPOSITIONS WITH HIGH UNSATURATED POLYMERS

Popok V.N.

*MIREA – Russian Technological University*

*The results of studies on the curing of 1,3-dinitrile oxide-2,4,6-triethylbenzole (TON-2) binders based on polymers with high unsaturated content are presented. It is shown that the crosslinking rate, survivability time and gelation are similar for butadiene, acrylonitrile, tetrazole polymers and copolymers. Methods for regulating the technological characteristics of binders and compositions using molecular complexes and TON-2 co-crystallizers are proposed.*

**Keywords:** polymers, binders, survivability and gelation time, molecular complexes.

### Введение

Нитрил-N-оксидные соединения исследуются и применяются в качестве исходных или промежуточных соединений в синтезе и сшивке полимеров, в отверждаемых полимерных композициях, в качестве комплексообразующих соединений и в других приложениях [1, 2]. Высокая реакционная способность полифункциональных нитрил-N-оксидов, как низкотемпературных отверждающих агентов, существенно ограничивает технологические возможности (малые времена живучести и начала гелеобразования – от нескольких минут до десятков минут при температуре 50 °С) переработки полимеров и полимерных композиций с высокой непредельностью. В патентах и других публикациях крайне мало информации об особенностях сшивки динитрил-N-оксидными соединениями бутадиеновых, бутадиенитрильных, изопреновых, акрилонитрильных и других полимеров и сополимеров в составе связующих и полимерных композиций [2]. Это ограничивает применение перспективных отверждающих агентов, разработку эффективных подходов к блокировке активности нитрил-N-оксидных соединений с использованием их молекулярных комплексов, сокристаллизатов или капсуляции [2, 3].

Ниже приведена выборка результатов сравнительных исследований разными методами особенностей отверждения связующих (пластифицированных полимеров) на основе полимеров с высокой непредельностью: бутадиенового (СКД), бутадиен-нитрильного (СКН-40), полиакрилонитрила (ПАН),

поли- (2-метил-5-винилтетразола) – ПМВТ, получаемого по технологии тетразолирования ПАН с последующим алкилированием [4]. Содержание нитрильных групп в ПМВТ может варьироваться в пределах 5–15 масс. %, в зависимости от свойств сырья и особенностей технологии тетразолирования [5], но не контролируется по ТУ [5]. Содержание аллильных групп в полимере ПМВТ [5], как правило, на порядок меньше содержания нитрильных групп. В качестве отверждающего агента выбран 1,3-динитрилоксид-2,4,6-триэтилбензол (ТОН-2) [2] и молекулярные комплексы ТОН-2 [3].

### **Экспериментальная часть**

Объектами исследований особенностей отверждения динитрил-N-оксидными соединениями выбраны три типа связующих (ГСВ) на основе полимеров с высокой непредельностью, применяемых в полимерных композициях разного назначения [2]: ГСВ-1, включающее бутадиеновый каучук СКД, пластифицированный трансформаторным маслом; ГСВ-2, содержащее бутадиен-нитрильный каучук СКН-40, пластифицированный нитроэфирным пластификатором; ГСВ-3, включающее тетразольный полимер ПМВТ, пластифицированный нитроэфирным, нитротриазольным пластификаторами или диметилсульфоксидом (ДМСО). Используются также модельные связующие на основе раствора полиакрилонитрила (ПАН) в ДМСО. Рассматриваются также данные для композиций на основе ГСВ с добавками стабилизаторов химической стойкости или наполненные смесью порошков алюминия: АСД-6 и нанодисперсного марки Alex и другие. В качестве отверждающего агента выбран 1,3-динитрилоксид-2,4,6-триэтилбензола (ТОН-2) и его молекулярные комплексы и сокристаллизаты с компонентами композиций [3]. Содержание ТОН-2 во всех композициях варьировалось в пределах 0,2–0,5 % к массе связующего, что обеспечивает необходимый уровень физико-механических характеристик композиций разного назначения и многократное (десятки раз) превышение количества непредельных двойных и тройных связей в полимерах в составе ГСВ над содержанием нитрил-N- оксидных групп в смесях. Состав смесей приводится при описании экспериментальных данных. Температура отверждения связующих и композиций выбиралась в интервале от 20 °С до 50 °С.

В качестве методов исследования выбраны: стандартный метод определения реокинетики изменения вязкости композиций с использованием реовискометра Гепплера, стандартный метод определения механических характеристик образцов в условиях одноосного растяжения и метод пенетрации образцов, реализованный в термомеханических анализаторах (ТМА) Mettler Toledo с заменой микроиндентора на цилиндрический диаметром 3 мм. Испытания в условиях ТМА (экспресс-метод) проводились в последовательности нагрузка-разгрузка образца. Приводятся данные для фиксированной скорости увеличения нагрузки на индентор – 5 г/мин в течение 60 мин, и последующей фиксированной скорости уменьшения нагрузки на индентор – 10 г/мин. Метод позволяет контролировать динамику изменения модуля упругости, а по остаточной деформации при разгрузке определять начало гелеобразования, его динамику и завершение процесса отверждения – совместно с данными по изменению модуля упругости. На рис. 1а приведены качественные зависимости изменения относительной (к начальной) вязкости ГСВ и композиций, относительной остаточной деформации образца при разгрузке и модуля упругости в процессе отверждения образцов [6]. Выделяются две области изменения характеристик – до и после «точки»  $t_g$  – времени начала гелеобразования.

### **Результаты и их обсуждение**

На рис. 1б приведена кинетика изменения вязкости связующих ГСВ-1, ГСВ-2, а также растворов ПАН (20 масс. %) в ДМСО при разных температурах. ПАН-1 приготовлен с использованием низкомолекулярного ПАН ( $MM \approx 4 \times 10^4$ ), а ПАН-2 содержит ПАН с  $MM \approx 18 \times 10^4$ . Содержание ТОН-2 в смесях равно 0,2 масс. %. Увеличение содержания ТОН-2 в смесях приводит к некоторому увеличению скорости роста вязкости (уменьшается время живучести  $t_{ж}$  – трехкратного повышения вязкости) на начальном участке, но оказывает слабое влияние на время начала гелеобразования  $t_g$  (рис. 1а, б) и рис. 2а).

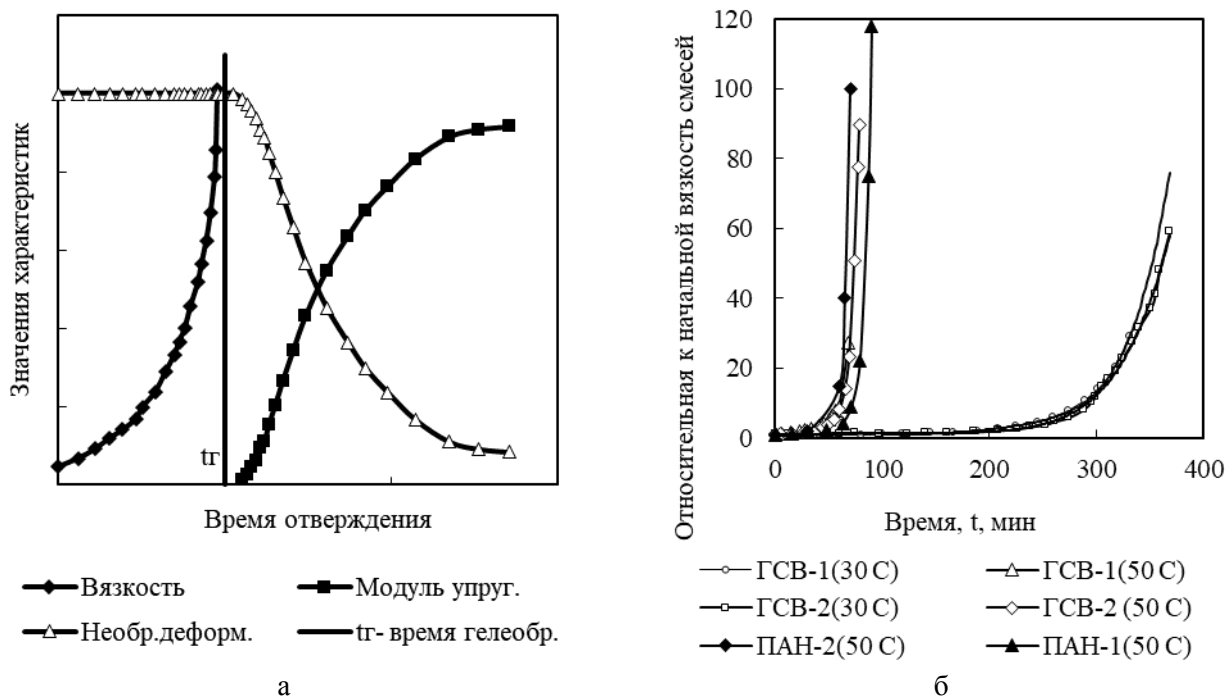


Рис. 1. Кинетика изменения характеристик связующих до и после  $t_g$  (а) и влияние температуры на рекинетику отверждения ГСВ (б)

Значения  $t_{ж}$  и  $t_g$ , как показали тестовые эксперименты, уменьшаются с увеличением содержания и характеристической вязкости полимеров в рассматриваемых связующих (рис. 1б). Определяющее влияние содержания ТОН-2 обнаруживается на скорости увеличения модуля упругости, скорости уменьшения необратимой деформации и уровне предельных механических характеристик – прочности, деформации и начальном модуле упругости. Важным результатом приведенных данных является близкая активность нитрильных групп  $-C\equiv N$  и  $-C=C-$  связей в полимерах при сшивке их ТОН-2.

На рис. 2а приведены результаты пенетрации образцов ГСВ-2 в процессе отверждения при длительности  $t$  больше  $t_g$ :  $t_g \leq t_1 < t_2 < t_3 < t_4 \leq t_0$ , где  $t_0$  – длительность отверждения с выходом значений модуля упругости  $E$  на постоянное значение. На рис. 2б приведены инвариантные зависимости между модулем упругости ( $E$  при деформации 10 %) и предельной деформацией при варьировании содержания ТОН-2 и начальной вязкости связующих в  $\sim 2$  раза путем варьирования содержания или характеристической вязкости полимеров [2, 3].

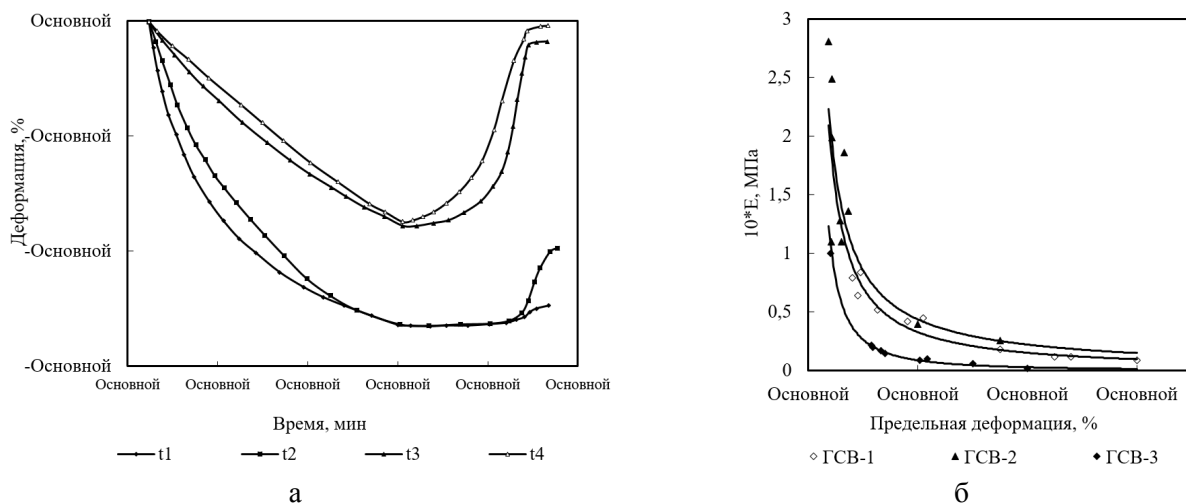


Рис. 2. Кривые пенетрации образцов (а) в процессе отверждения ГСВ-2, инвариантные зависимости между механическими характеристиками связующих (б)

Некоторые проблемы [5] с установлением взаимосвязи  $t_{ж}$ ,  $t_r$ ,  $t_o$ , начального значения вязкости тетраэзоляющего ГСВ-3, значений предельных механических характеристик с характеристиками полимера, приводимыми в ТУ связаны, по-видимому, с неполным перечнем основных характеристик и точностью их определения [5]. Анализ коэффициентов парных корреляций между параметрами полимера по ТУ [5], их корреляции с  $t_{ж}$ ,  $t_r$ , механическими характеристиками показал, что значения коэффициентов корреляции для пар переменных не превышает абсолютной величины 0,1–0,2, в том числе для количества аллильных групп – с двойными связями  $C=C$ . Значения коэффициента корреляции  $\sim 0,5$  наблюдается только для пары переменных время живучести – характеристическая вязкость полимера. Ситуация объясняется отсутствием в характеристиках содержания нитрильных групп в полимере ПМВТ, получаемого по технологии тетраэзолирования ПАН с последующим введением аллильных и метильных групп. Используемая технология приводит к широкому варьированию остаточных нитрильных групп в полимере (от 5 до 15 масс. %) в зависимости от свойств исходного сырья и вариаций технологических условий [4]. Систематические данные о содержании нитрильных групп в ПМВТ разных частных партий отсутствуют, что приводит к широкой вариации результатов по кинетике отверждения связующего (рис. 3). Например, группы связующих (№ 1-№ 3) и (№ 4, № 5, № 4/1) изготовлены на основе партий полимера ПМВТ с содержанием аллильных групп 1–3 масс. %. Связующее № 4/1 содержит нитротриазольный пластификатор [2]. Образцы с заменой нитроэфирного пластификатора на ДМСО указаны в подрисуночных подписях. На этом же рисунке приведены данные для связующих с контрольной партией полимера при степени тетраэзолирования ПАН  $\approx 79\%$  (содержание нитрильных групп  $\sim 21\%$  масс.), содержащей аллильные группы ( $\sim 2\%$ ) – образец № 6 (79), и без аллильных групп – образец № 7 (79), а также для раствора ПАН в ДМСО. Какая-либо корреляция характерных точек кинетических кривых с содержанием аллильных групп отсутствует. Наблюдается тенденция увеличения значений  $t_{ж}$  и  $t_r$  с уменьшением характеристической вязкости полимера ПМВТ. Показательным является практическое совпадение кинетических зависимостей для раствора ПАН и образца № 7 (79) в ДМСО, связующего № 1 и № 6 (79) при ярко выраженном ингибировании процесса отверждения растворителем ДМСО. Это подтверждается и данными для связующих № 5 и № 5-ДМСО. Представленные результаты однозначно показывают значимое влияние содержания нитрильных групп на кинетику отверждения связующего ГСВ-3. Нитротриазольный пластификатор оказывает мощное ингибирующее действие на ТОН-2 (связующее № 4/1). С другой стороны, использование диметилформамида вместо нитроэфиров или ДМСО в ГСВ-3 оказывает каталитический эффект на ТОН-2 [5].

Эффективным направлением блокирования активности ТОН-2 при сшивке полимерных композиций с высокой неопределенностью является использование комплексов и сокристаллизатов ТОН-2 с некоторыми компонентами композиций или капсуляция ТОН-2 в парафине, полиэтилене, централите-II и других веществах [3].

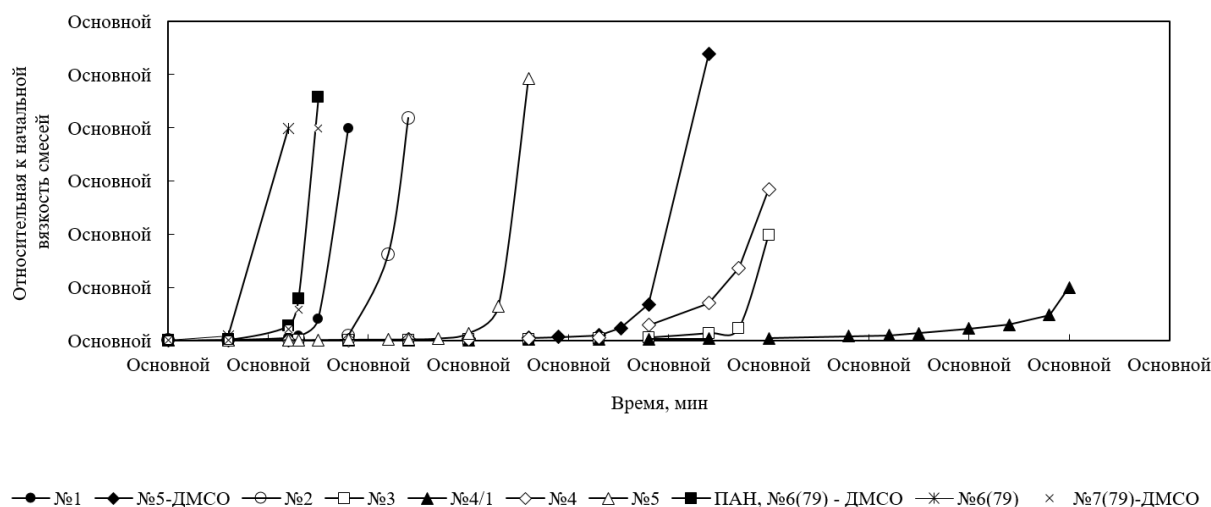


Рис. 3. Реокинетические зависимости отверждения ГСВ-3 и других композиций. Температура отверждения 50 °С, содержание ТОН-2 в смесях 0,2 масс. %

Применение молекулярных комплексов ТОН-2 с дифениламином, резорцином, фенолом, сокристаллизата ТОН-2 с динитразапентаном позволяет увеличивать время живучести композиций в 2–3 раза без изменения предельных механических характеристик. Аналогичный эффект достигается и при использовании капсуляции ТОН-2. Стеариновая, бензойная кислоты,  $\epsilon$ -капролактан и бензотриазол полностью блокируют сшивающую активность ТОН-2 при использовании их в виде комплекса, а в ряде случаев и при раздельном введении в смесь. Показана блокирующая активность в отношении ТОН-2 оксидов  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (на поверхности частиц Alex) и анатазной модификации  $\text{TiO}_2$  – вплоть до полной блокировки сшивающей активности ТОН-2. Аминоуксусная кислота и оксид цинка катализируют процесс сшивки связующих ТОН-2. Результаты термоаналитических и спектроскопических исследований рассмотренных смесей приведены в работах [3].

### **Выводы**

Проведенные исследования и анализ полученных результатов позволяют сделать следующие выводы:

1. Установлена практически идентичная активность ТОН-2 – скорость сшивки, время живучести и гелеобразования, при сшивке связующих на основе полимеров с высокой неопределенностью: бутадиеновых, бутадиен-нитрильных, акрилонитрильных, тетраэтильных.
2. Показано, что молекулярные комплексы, сокристаллизаты ТОН-2 или его капсуляция позволяют в 2–3 раза увеличить время живучести и время начала гелеобразования при отверждении связующих ГСВ-1, ГСВ-2, ГСВ-3, что существенно расширяет технологические возможности переработки композиций на их основе.

### **Библиография**

1. Patent US № 8507610 B2. 2013. Modified polymer material modified by nitrile oxide, and production method thereof / Seo A., Imai H., Iwase N. 2013.
2. Попок В.Н., Хмелев В.Н. Смесевые конденсированные химические топлива на основе нитрата аммония. Принципы компоновки и свойства. Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2014. 222 с.
3. Попок В.Н., Федорищева Н.А. Молекулярные комплексы и взаимодействие 1,3-динитрилоксида-2,4,6-триэтилбензола и стабилизаторов химической стойкости смесевых энергетических материалов // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 43, № 7. С. 48–63.
4. Huang M.R., Li X.G., Li S.X. Resultful synthesis of polyvinyltetrazole from polyacrylonitrile // Reactive and Functional Polymers. 2004. V. 59. P. 53–61.
5. Белоусов А.М., Пазников Е.А., Петрова Г.Я. Калмыков П.И. Исследование низкотемпературного процесса отверждения поли-N-метилаллил-5-винилтетразола // Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76, № 7. С. 1197–1199.
6. Попок В.Н., Пивоваров Ю.А., Бычин Н.В. Влияние микро-, нанодисперсных порошков алюминия и пассивирующих добавок на реокинетику отверждения 1,3-динитрилоксид-2,4,6-триэтилбензолом и механические характеристики композиций на основе каучука СКД // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 44, № 12. С. 120–131.

## СОПОЛИМЕР ПОЛИПЕРФТОРОКТИЛМЕТИЛСИЛОКСАН-ПОЛИДЕЦИЛМЕТИЛСИЛОКСАН: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Рохманка Т.Н.\*, Голубев Г.С., Василевский В.П., Грушевенко Е.А.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской Академии наук*

\*rokhmankatn@ips.ac.ru

*Впервые подтверждена возможность введения перфтороктена-1 в полиметилгидросилоксан по реакции гидросилирования, а также синтезашитых сополимеров полидецилметилсилоксан-полиперфтороктилметилсилоксан (ПДец-ПФОМС). На основании данных ЯМР определено количественное замещение связи Si-H в ПДец-ПФОМС. Изучены термические свойства и поверхностное натяжение по воде и n-бутанолу. Показано, что увеличение содержания фторсодержащих групп приводит к росту угла смачивания по n-бутанолу.*

**Ключевые слова:** полидецилметилсилоксан, фторсилоксаны, полиметилперфтороктилсилоксан, липофобность.

## POLYPERFLUOROOCXYLMETHYLSILOXANE-POLYDECYLMETHYLSILOXANE COPOLYMER: SYNTHESIS AND PROPERTIES

Rokhmanka T.N., Golubev G.S., Vasilevsky V.P., Grushevenko E.A.

*A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS*

*The possibility of the introduction of perfluorooctene-1 into polymethylhydrosiloxane by hydrosilylation reaction as well as the synthesis of cross-linked copolymers polydecylmethylsiloxane-polyperfluorooctylmethylsiloxane (PDec-PFOMS) was confirmed for the first time. The quantitative substitution of the Si-H bond in PDec-PFOMS was determined from NMR data. Thermal properties and surface tension against water and n-butanol were investigated. It is shown that an increase in the content of fluorine-containing groups leads to an increase in the wetting angle for n-butanol.*

**Keywords:** polydecylmethylsiloxane, fluorosiloxanes, polymethylperfluorooctylsiloxane, lipophobicity.

### Введение

В последние десятилетия большое внимание привлекает задача создания амфифобной поверхности, обладающей как гидрофобностью, так и липофобностью [1]. Создание липофобной поверхности, не смачиваемой органическими жидкостями, является более сложной задачей, в сравнении с созданием гидрофобной поверхности. Основная трудность заключается в более низком поверхностном натяжении органических жидкостей в сравнении с водой [2]. Подобного рода амфифобные мембраны применимы для задач опреснения воды, разделения нефти и воды [3] и выделения биобутанола из ферментационной смеси [4]. Однако разработка амфифобных мембран остается довольно сложной задачей.

Как правило, для увеличения гидрофобности и липофобности поверхности вводятся фторсодержащие соединения. Введение фторалкилфенильных соединений в полиакрилат позволило изменить свойства поверхности при сохранении механических свойств материала [5]. Кроме того, наличие фторорганических групп в боковых заместителях в таких полимерах придает им высокую термическую и химическую устойчивость, что позволяет использовать полимеры в средах, содержащих агрессивные компоненты или окислители [6]. Интерес к фторуглеродным заместителям обусловлен тем, что сополиме-

ры с такими боковыми группами образуют жидкокристаллические мезофазы [7], которые способствуют снижению биообрастания поверхности мембраны [8]. В ряде работ, посвященных синтезу фторсодержащих полисилоксанов отмечается изменение поверхностных свойств в отношении воды и спиртов [9–11]. Ввиду высокой проницаемости полисилоксанов данная полимерная матрица является хорошей основой для создания мембранных материалов с заданными поверхностными свойствами. В данной работе исследована возможность введения 1Н,1Н,2Н-перфтороктена-1 в боковую цепь полиметилгидросилоксана и создания сополимера с полидецилметилсилоксаном с целью получения материала с амфибными свойствами.

### **Эксперимент**

Для синтеза образцов перфторированных силоксанов были использованы: полиметилгидросилоксан (ПМГС) ( $M_n = 1900$  г/моль, ABCR, Германия); 1-децен (95 % мас., Sigma-Aldrich, США); изооктан (ХЧ, Компонент реактив, РФ); 1Н,1Н,2Н-перфторокт-1-ен (ПФО) (ООО НПО «ПиМ-Инвест», Россия), 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан комплекс платины (0), раствор в ксилоле (Sigma-Aldrich, США); полидиметилсилоксан винилтерминированный (ПДМС) ( $M_n = 25000$  г/моль, Sigma-Aldrich, США), толуол (ХЧ, Компонент реактив, РФ).

Для синтеза образцов полимеров ПМГС смешивали с 15 % мас. раствором ПФО в толуоле. Соотношение ПФО к 1-децену варьировали в соотношении 2:98 – 50:50. Полученную смесь перемешивали в течение 2 ч. при температуре 60 °С в присутствии катализатора Карстеда. Затем к раствору добавляли 3 мас. % раствор ПДМС в толуоле. Продолжали перемешивание полученной реакционной смеси в течение 1 ч при 60 °С. После количество ПМГС в растворе доводили до стехиометрического соотношения и продолжали перемешивание в течение 30 мин. Полимерные пленки получали путем полива полимерного раствора на поверхность глицерина и последующей сушки в нагревательном шкафу (FED 115, Binder, Германия) в течение 24 ч. при 80 °С.

С целью подтверждения включения в цепь полиметилгидросилоксана боковых заместителей (1-децена и ПФО) был проведен ЯМР анализ состава реакционной смеси после взаимодействия ПМГС и ПФО. Смесь ПМГС, бокового заместителя и катализатора Карстеда готовили аналогично п. 2.2 с применением  $CDCl_3$  в качестве растворителя. Спектры ЯМР  $^1H$  высокого разрешения были получены для растворов в  $CDCl_3$ , в соответствии со стандартной процедурой на спектрометре ЯМР Bruker AVANCE III HD 400.

Для характеристики структуры и морфологии мембран был использован метод энергодисперсионного анализа. Анализ проводился на установке «Thermo Fisher Phenom XL G2 Desktop SEM» (США). Сколы мембран получали разламыванием их в среде жидкого азота. С помощью настольного магнетронного напылителя «Cressington 108 auto Sputter Coater» (Великобритания) на подготовленные образцы в вакуумной камере (~0,01 мбар) наносился тонкий (5-10 нм) слой золота. Ускоряющее напряжение при съёмке микрофотографий составляло 15 кэВ.

Калориметрические исследования выполнялись на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы «Mettler Toledo» марки DSC823 при скорости изменения температуры 10 град/мин. в атмосфере аргона в диапазоне температур от –100 до 50 °С.

Измерения краевых углов смачивания проводили стандартным методом лежащей капли на гониометре ЛК-1 производства ООО «НПЦ Открытая наука» (Красногорск, Россия). Сбор данных и последующая цифровая обработка изображений капель для прямого расчета углов по уравнению Юнга–Лапласа осуществлялась с помощью программы DropShare. Погрешность измерений составляла  $\pm 2^\circ$ . Температура, при которой проводились эксперименты равнялась температуре окружающей среды и составляла  $21 \pm 2$  °С.

### **Результаты и их обсуждение**

С целью исследования возможности введения ПФО-групп в ПМГС по реакции гидросилилирования были получены образцы несшитых полимеров с различным теоретическим соотношением ПФО:1-децен = 10:90, 90:10 и 100:0 (здесь и далее 10ПФО, 90ПФО и 100ПФО, соответственно) (рис. 1).



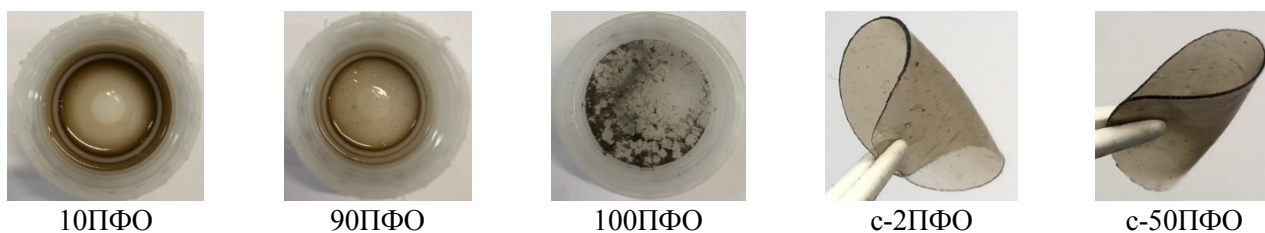


Рис. 1. Фотографии несшитых (ХПФО) и сшитых (с-ХПФО) образцов фторсодержащих силиконов

Несшитые пленки характеризовались плохими механическими свойствами, связанными с низкой молекулярной массой исходного ПМГС (1900 г/моль). Образование однородной пленки наблюдалось для образца 10ПФО и 90ПФО. При синтезе 100ПФО было обнаружено расслоение полимера в растворе и выпадение осадка. На основании чего был сделан вывод, что данный метод не подходит для синтеза ППФОМС.

Протекание реакции гидросилилирования оценивали на основании анализа спектров  $^1\text{H}$  ЯМР (рис. 2). Химический сдвиг 7,26 ppm соответствует растворителю –  $\text{CDCl}_3$ . Химические сдвиги, характерные для ПМГС расположены в областях 4,74, 0,22 и 0,13 ppm и относятся к атомам водорода групп Si-H, Si- $\text{CH}_3$  и Si-( $\text{CH}_3$ ) $_3$ , соответственно.

Для сравнения был также получен спектр для ПДецМС, на котором присутствуют характерные признаки замещения связей Si-H на связи C-C и включения в боковую цепь алифатического заместителя: 1,32 ppm. (-( $\text{CH}^*_2$ -)); 0,58 ppm (-Si- $\text{CH}^*_2$ -) и триплет 0,94 ppm (группа - $\text{CH}^*_3$  в алифатической цепи). Присутствие мультиплета в спектре образца ПДецМС в области 5 ppm, соответствующего атому водорода при концевом атоме углерода с двойной связью, говорит о наличии непрореагировавшего 1-децена. Об этом же свидетельствует наличие пика в районе 4,77-4,79 ppm, соответствующего -Si-H\*. При анализе  $^1\text{H}$  ЯМР спектров образцов 5ПФО и 90ПФО были обнаружены пики, соответствующие образованию сополимера П(ДецМС-ПФОМС). Наблюдаются характерные признаки присоединения к силиконовой цепи фторированного (4,94 ppm – - $\text{CH}^*_2\text{-CF}_2$ -) и алкильного (1,47 ppm – - $\text{CH}^*_2$ - и 1,08 ppm – - $\text{CH}^*_3$ ) заместителей.

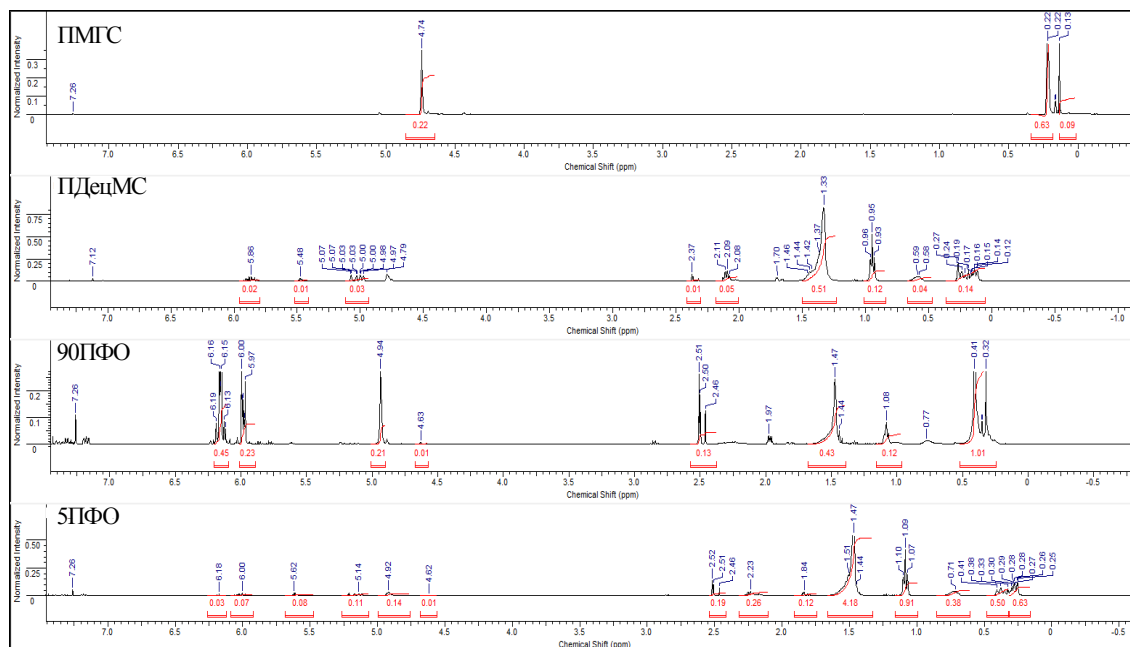


Рис. 2.  $^1\text{H}$  ЯМР спектры образцов ПМГС, ПДецМС, 90ПФО и 5ПФО

Пики в областях 6,00 и 5,97 ppm соответствуют двум концевым атомам водорода при двойной углеродной связи ( $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ ) в непрореагировавшем ПФО. Пик в области 6,15–6,16 ppm соответствует атому водорода при двойной связи ( $=\text{CH}-$ ), а также характерный непрореагировавшему ПФО. В области химических сдвигов 5,59–5,63 находится группа пиков, соответствующих водороду при  $\beta$  атоме углерода

после двойной связи (=СН-) от непрореагировавшего 1-децена. Пики, характерные исходному ПМГС обнаружены на спектре в областях, аналогичных спектру индивидуального вещества, что свидетельствует об избыточном добавлении боковых агентов в реакционную смесь.

Полноту протекания реакции гидросилилирования оценивали по остаточному содержанию Si-H связи в исследованных образцах полимера, степень превращения ПФО определяли, исходя из возникновения новых химических сдвигов на спектрах, соответствующих атомам водорода при углероде, соседствующем с атомом кремния и фтора (табл. 1).

Таблица 1

Степень замещения и превращения образцов 90ПФО и 5ПФО

Полимер до сшивки	Степень замещения Si-H связи ПМГС, %	Степень превращения C=C связи ПФО, %
90ПФО	99	–
5ПФО	99	97

Стоит отметить, что для образца 5ПФО наблюдается практически количественное превращение F-содержащих заместителей и Si-H связи в ПМГС. Для образца 90ПФО долю непрореагировавшего фторсодержащего заместителя не удалось определить, ввиду различных интегральных интенсивностей атомов водорода при двойной связи от исходного ПФО. Подобное может происходить из-за протекания реакции гидродефторирования фторсодержащего соединения в присутствии платинового катализатора и изменения местоположения двойной связи [12].

На основании данных о возможности введения в силоксаны количества ПФО до 90 % мол. был синтезирован ряд сшитых пленок фторсодержащих полимеров с соотношением ПФО:1-децен=2:50 (рис. 1). Полученные сшитые образцы как с минимальным (2 % мол.), так и с максимальным (50 % мол.) содержанием ПФО обладают механической прочностью и гибкостью, что делает их потенциально применимыми для изготовления мембран.

Элементный анализ поверхности, проведенный с помощью энергодисперсионного анализа сшитых образцов фторсодержащих полисилоксанов, представлен в табл. 2.

Таблица 2

Элементный состав полученных образцов полимеров

Полимер	Элемент, Atomic Conc.			
	C	O	Si	F
c-5ПФО	69,2	11,8	18,9	0,082
c-10ПФО	69,9	11,4	18,7	0,092
c-20ПФО	67,6	11,7	18,4	0,327
c-50ПФО	59,6	11,3	18,8	4,2

Можно увидеть, что для всех исследуемых образцов характерно наличие атомов фтора, что говорит о наличии ПФО в сшитом образце, а также его детектировании на поверхности пленки полимера. Максимальное значение атомной концентрации фтора наблюдается для образца 50ПФО. Уменьшение атомов углерода, характерное образцу 50ПФО вызвано уменьшением количества, вводимого децильного заместителя, имеющего более длинную углеродную цепь (10С), чем ПФО (8С).

Термограммы, полученные для сшитых образцов фторсодержащих полисилоксанов, демонстрируют наличие пика плавления в полимерах (рис. 3).

Стоит отметить, что введение ПФО в боковую цепь немного снижает интенсивность пика плавления не оказывает принципиального влияния на его форму и температуру. В работе [13] для ПДецМС такой пик плавления был соотнесен с мезофазой, образованной боковыми заместителями при пониженных температурах.

Для определения смачиваемости полученных образцов сополимеров П(Дец-ПФО)МС были исследованы контактные углы смачивания по воде, а также по органическим растворителям – этанолу, ацетону и бутанолу. Было показано, что ведение ПФО в боковую цепь полиметилсилоксана приводит к изменению величины контактного угла смачивания по воде, ацетону, этанолу и н-бутанолу (табл. 3).

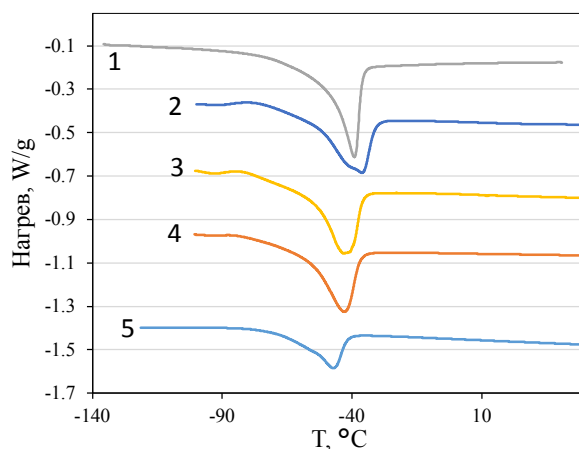


Рис. 3. Термограммы образцов: 1 – ПДецМС; 2 – с-5ПФО; 3 – с-10ПФО; 4 – с-20ПФО; 5 – с-50ПФО

Таблица 3

Контактные углы смачивания по воде, ацетону, этанолу и н-бутанолу для синтезированных сшитых образцов фторсодержащих полисилоксанов

Пленка	Вода	Ацетон	Этанол	Бутанол
ПДецМС	106±2	36±2	38±2,0	20±2,0
с-2ПФО	102±1	37±1	38±1,0	22±1,1
с-5ПФО	101±1	38±1	39±1,3	26±0,9
с-10ПФО	103±1	34±2	40±0,6	28±1,0
с-20ПФО	101±1	28±1	41±0,8	28±1,2
с-50ПФО	93±1	28±1	42±1,0	28±1,0

Увеличение содержания ПФО в полимере с 2 до 50 % мол. приводит к снижению контактного угла с  $102\pm 1^\circ$  до  $93\pm 1^\circ$  по воде и с  $37\pm 1^\circ$  до  $28\pm 1^\circ$  по ацетону. Контактные углы по этанолу и н-бутанолу напротив возрастают с  $38\pm 2^\circ$  до  $42\pm 1^\circ$  по этанолу и с  $20\pm 2^\circ$  до  $28\pm 1^\circ$  по н-бутанолу.

### Выводы

Впервые исследована принципиальная возможность введения перфторированных групп (до 90 % мол.) в боковую цепь полисилоксанов по реакции гидросилилирования ПМГС. Методом ЯМР спектроскопии было показано, что для образца 5ПФО наблюдается практически количественное превращение F-содержащих заместителей и Si-H связи в ПМГС. Был синтезирован ряд сшитых пленок фторсодержащих полимеров с соотношением ПФО:1-децен=2:50. Полученные сшитые образцы как с минимальным (2 % мол.), так и с максимальным (50 % мол.) содержанием ПФО обладают механической прочностью и гибкостью. Данные ДСК демонстрируют смешение заместителей боковой цепи и характеризуют синтезированные сополимеры одной температурой плавления мезофазы, образованной боковыми заместителями. По данным элементного анализа можно однозначно судить о внедрении фторсодержащих заместителей в цепь полиметилсилоксана и наличии фтора на поверхности полимерной пленки. Получение сополимера П(Дец-ПФО)МС с различным соотношением ПФО:децил в цепи позволяет варьировать поверхностные свойства пленки и получать материалы с характерной для полисилоксанов гидрофобностью и липофобностью, характерной для фторированных полимеров. Синтезированные сополи-

меры П(Дец-ПФО)МС перспективны для создания мембран эффективных в процессе первапорационного разделения ферментационных смесей устойчивых к засорению и биодеградации.

### **Благодарность**

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10332, <https://rscf.ru/project/22-79-10332/>. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

### **Библиография**

1. Chu Z., Seeger S. Superamphiphobic surfaces // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43, N 8. P. 2784–2798.
2. Tuteja A. et al. Designing superoleophobic surfaces // *Science.* 2007. V. 318, N 5856. P. 1618–1622.
3. Yao M. et al. A review of membrane wettability for the treatment of saline water deploying membrane distillation // *Desalination.* 2020. V. 479. P. 114312.
4. Zhu H. et al. Fluorinated PDMS membrane with anti-biofouling property for in-situ biobutanol recovery from fermentation-pervaporation coupled process // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 609. P. 118225.
5. Andruzzi L. et al. Synthesis and structure characterization of liquid crystalline polyacrylates with unconventional fluoroalkylphenyl mesogens // *Macromol.* 2001. V. 34, N 22. P. 7707–7714.
6. Карпов Г.О. и др. Синтез и метатезисная полимеризация циклоаддукта на основе квадрициклана и перфтороктена-1 // *Высокомолекулярные соединения Б.* 2019. Т. 61, № 3. С. 233–240.
7. Li X. et al. Semifluorinated aromatic side-group polystyrene-based block copolymers: bulk structure and surface orientation studies // *Macromol.* 2002. V. 35, N 21. P. 8078–8087.
8. Yonehara Y., Momiya I. Introduction of new technology for foulant-release coatings // *Proc. PRA Third Asia-Pacific Conf. 'Advances in Coatings, Inks and Adhesives Technology'*, Singapore. 1993. V. 15. P. 11.
9. Marabotti I. et al. Fluorinated/siloxane copolymer blends for fouling release: chemical characterization and biological evaluation with algae and barnacles // *Biofouling.* 2009. V. 25, N 6. P. 481–493.
10. Bertolucci M. et al. Wetting Behavior of Films of New Fluorinated Styrene–Siloxane Block Copolymers // *Macromol.* 2004. V. 37, N 10. P. 3666–3672.
11. Овчарова А.А. и др. Пористые волоконные мембраны с варьируемыми гидрофобно-гидрофильными свойствами поверхности для мембранных контакторов газ–жидкость // *Мембраны и мембранные технологии.* 2016. Т. 6. № 4. С. 418–426.
12. Pavlenko N.V. et al. Catalytic Hydrosilylation of Hydrofluoroolefins (HFOs): Synthesis of New Fluorinated Silanes and Diversity of their Synthetic Character // *Eur. J. Org. Chem.* 2020. V. 2020, N 33. P. 5425–5435.
13. Borisov I.L. et al. Influence of side chains assembly on the structure and transport properties of comb-like polysiloxanes in hydrocarbon separation // *Mater. Today Chem.* 2021. V. 22. P. 100598.

## НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЙ СЛОЙ С ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ, НАПОЛНЕННОЙ ГЛИНОЙ, ДЛЯ ГИБКИХ УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Тептина А.И., Тимошина Ю.А.\*, Вознесенский Э.Ф.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет*

\*ybuki@mail.ru

*В статье представлены результаты исследования по созданию нанокomпозиционного слоя с полимерной матрицей, армированного глиной для гибкой упаковки. Проведенные исследования показали, что включение нанокomпозитного слоя в состав многослойных материалов приводит к снижению скорости прохождения кислорода через материал. Использование нанокomпозитного слоя в составе пленочных ламинатов приводит к повышению их прочности на разрыв и прочности сварного шва. Полученные результаты могут быть использованы для создания многослойных гибких упаковочных материалов с барьерными свойствами, повышенной способностью к термосвариванию и улучшенными физико-механическими характеристиками.*

**Ключевые слова:** нанокomпозиционный слой с полимерной матрицей, армированный глиной, упаковочные материалы, барьерные свойства, скорость прохождения газообразного кислорода, прочность сварного шва.

## DEVELOPMENT OF POLYMER CLAY NANOCOMPOSITE FOR FLEXIBLE PACKAGING MATERIALS

Teptina A.I., Timoshina Yu.A., Voznesensky E.F.

*Kazan National Research Technological University*

*The paper presents the results of studies of polymer clay nanocomposite for flexible packaging materials. The inclusion of polymer clay nanocomposite in the composition of multilayer materials leads to a decrease in the oxygen gas transmission rate. The use of polymer clay nanocomposite in film laminates increases their tensile strength and weld strength.*

**Keywords:** polymer clay nanocomposite, packaging materials, barrier properties, oxygen gas transmission rate, weld strength.

### Введение

История развития полимерных барьерных пленок начинается с 50–60-х гг. XX века, когда в мире в промышленных масштабах началось производство упаковок из полиэтилентерефталата, обладающего сравнительно высокими барьерными характеристиками по сравнению с упаковками на основе полиолефинов [1]. В 2020 г. мировой рынок барьерных пленок составил 32,0 млрд долл. США и по прогнозам к 2027 г. достигнет 46,6 млрд долл., что соответствует среднегодовому темпу роста в 6,5 %. При этом мировой тенденцией в производстве барьерных упаковок являются гибкие многослойные упаковочные материалы с количеством слоев от 9 до 13 [2].

Для производства барьерных пленок используются различные виды материалов, при этом в зависимости от степени пропускания газовых сред и водяных паров различают низкобарьерные, среднебарьерные и высокобарьерные материалы. Для получения высокобарьерных упаковочных материалов применяются слои из сополимеров этилвинилового и поливинилового спиртов, оксидов алюминия и

кремния, металлов, композитных покрытий с неорганическими дисперсными наполнителями [3–6]. Наноконпозиционные материалы с полимерной матрицей, армированной наноструктурированной фазой глины, могут быть использованы для получения материалов с улучшенными физико-механическими характеристиками, повышенной термической стойкостью и барьерными свойствами [7].

В статье представлены результаты разработки и исследования свойств наноконпозиционного слоя с поливинилхлоридной матрицей, наполненной наноглиной, для гибкой упаковки.

### Эксперимент

Для создания лабораторных образцов в качестве подложки использовалась биаксиально ориентированная полипропиленовая (БОПП) пленка толщиной 20 мкм. В качестве полимерной матрицы для создания наноконпозиционного слоя выбрана поливинилхлоридная (ПВХ) композиция, в качестве растворителя использован этилацетат, в качестве неорганического наполнителя – органомодифицированный монтмориллонит (ММТ) производства АО «МЕТАКЛЭЙ», г. Карачев.

Нанесение наноконпозиционного слоя с полимерной матрицей, армированного глиной, на БОПП пленку проводили в лабораторных условиях при помощи проволочного аппликатора с толщиной мокрого слоя 10 мкм. Концентрацию ПВХ варьировали от 2,5 до 10 масс. %, содержание ММТ составляло 10 масс. % к массе сухого остатка ПВХ. Для диспергирования наполнителя в полимерной композиции использовалась ультразвуковая ванна. В качестве контрольных образцов использованы образцы БОПП пленки с ПВХ слоем.

Барьерные свойства образцов оценивали по скорости прохождения газообразного кислорода по стандартной методике ASTM F2622 на газовом анализаторе Mocom OX-TRAN 2/21 (США). Для определения прочности на разрыв (по ASTM D3039) и прочности сварного соединения (по DIN 55543-5) испытывали ламинированные (БОПП/БОПП) образцы на универсальной испытательной машине Shimadzu AG-X plus (Япония).

### Результаты и их обсуждение

Исследованы барьерные свойства полимерных пленок с наноконпозиционными покрытиями в зависимости от концентрации ПВХ лака. Результаты представлены на рис. 1.

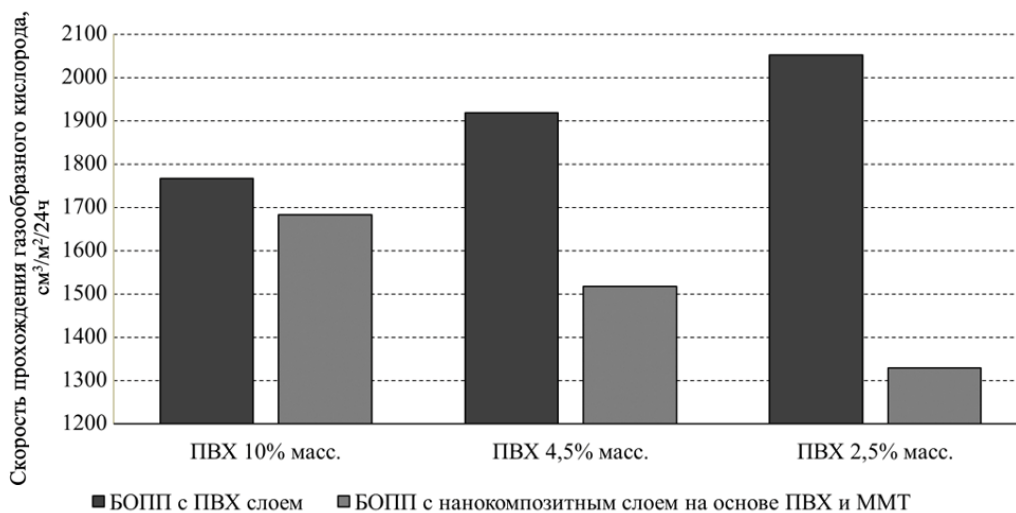


Рис. 1. Скорость прохождения газообразного кислорода от концентрации ПВХ лака в наноконпозиционном покрытии

Полученные результаты показали, что для образцов с наноконпозиционными слоями с ПВХ матрицей, армированными глиной, характерно снижение скорости прохождения газообразного кислорода с уменьшением концентрации лака в барьерном слое, тогда как для образцов с ПВХ слоем наблюдается обратная тенденция. Наибольшими барьерными свойствами обладает образец БОПП с наноконпозиционным покрытием на основе ММТ и ПВХ с концентрацией полимера 2,5 % масс.

Для определения физико-механических свойств получали образцы пленочных ламинатов на основе БОПП пленки с нанокomпозиционным слоем, армированным глиной, толщиной 2,5 мкм с концентрацией ПВХ 2,5 % масс. Ламинирование производили в лабораторных условиях с БОПП пленкой с использованием сольвентного клея на основе полиуретана. Результаты испытаний представлены на рис. 2.

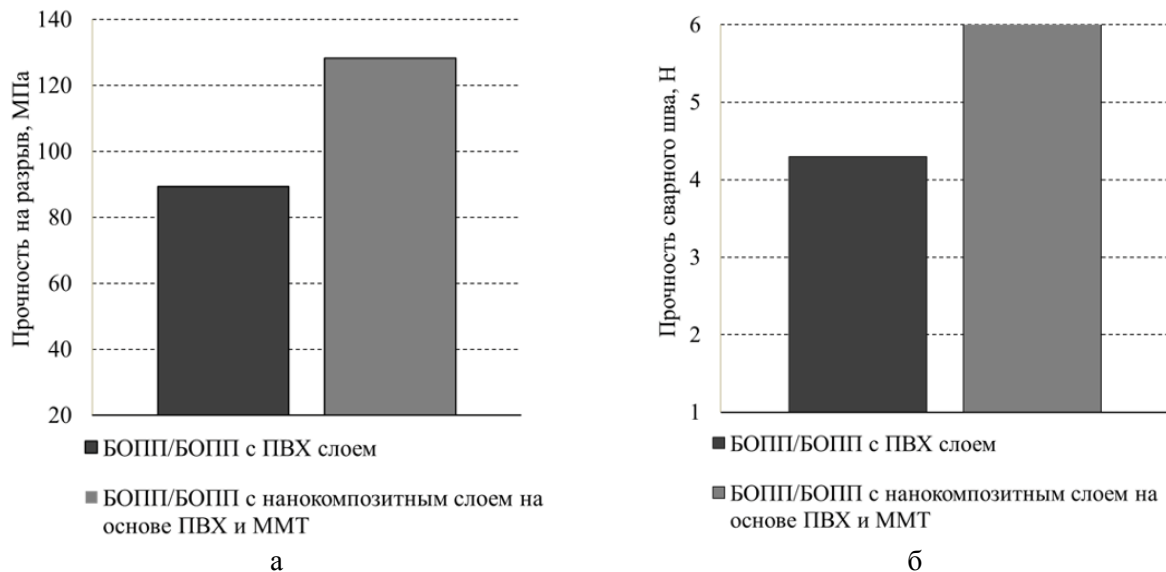


Рис. 2. Результаты испытания физико-механических свойств образцов ламинатов: а – прочность на разрыв; б – прочность сварного шва

Результаты испытаний показали, что значения прочности на разрыв для образцов с нанокomпозитным слоем с полимерной матрицей, армированным глиной, превосходят значения для контрольного образца на 44 %, прочность сварного соединения повышается на 40 %.

### Выводы

Таким образом, проведенные исследования по созданию нанокomпозиционного слоя с полимерной матрицей, армированного глиной, показали, что включение нанокomпозитного слоя в состав многослойных материалов приводит к снижению скорости прохождения кислорода через материал. Наибольшими барьерными свойствами обладает образец БОПП с нанокomпозитным слоем, армированным глиной, с концентрацией полимера 2,5 % масс. Использование нанокomпозитного слоя в составе пленочных ламинатов приводит к повышению их прочности на разрыв и прочности сварного шва. Полученные результаты могут быть использованы для создания многослойных гибких упаковочных материалов с барьерными свойствами, повышенной способностью к термосвариванию и улучшенными физико-механическими характеристиками.

### Библиография

1. Feldman D. Polymer History // *Designed Monomers and Polymers*. 2008. V. 11, N 1. P. 1–15.
2. Магаюмова О.Н., Гаврилов И.Г. Инновации в области производства полимерных упаковочных материалов для продовольственной продукции // *Инновационные технологии производства и хранения материальных ценностей для государственных нужд*. 2018. № 10 (10). С. 149–162.
3. Вольфсон С.И., Гарипов Р.М., Охотина Н.А., Закирова Л.Ю., Ефремова А.А. Барьерные свойства пленок на основе нанокomпозитов // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. Т. 16, № 5. С. 128–132.
4. Мусская О.Н., Крутько В.К., Кулак А.И., Лесникович Ю.А. Пленочные композиты на основе поливинилового спирта и гидроксипатита // *Полимерные материалы и технологии*. 2017. Т. 3, № 2. С. 28–33.
5. Hirvikorpi T., Vaha Nissi M., Nikkola J., Harlin A., Karppinen M. Thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> barrier coatings onto temperature-sensitive packaging materials by atomic layer deposition // *Surface & Coatings Technology*. 2011.

N 205. P. 5088–5092.

6. Тептина А.И., Тимошина Ю.А., Вознесенский Э.Ф., Харापудько Ю.В. Современные полимерные пленочные материалы с барьерными свойствами // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2023. № 10 (281). С. 25–29.

7. Митюкова Э.Н., Чалая Н.М., Осипчик В.С. Изучение структуры экструзионных пленок с введенными наноразмерными частицами слоистых алюмосиликатов // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27, № 3 (143). С. 86–92.



## РОЛЬ АНИЗОТРОПИИ НАПОЛНИТЕЛЯ В ФОРМИРОВАНИИ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

<sup>1</sup>Точиев Дж.С., <sup>2</sup>Сапаев Х.Х., <sup>3</sup>Давыдова В.В., <sup>4</sup>Долбин И.В.\*

<sup>1</sup>*Ингушский государственный университет*

<sup>2</sup>*Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова*

<sup>3</sup>*Российский государственный университет туризма и сервиса*

<sup>4</sup>*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

\*i\_dolbin@mail.ru

*Показано, что степень анизотропии наполнителя в полимерной матрице, влияющая на свойства композитов, является структурным фактором. Этот фактор определяется аффинностью компонент композита в рамках фрактального анализа. Аффинность компонент композита однозначно определяет такие важные свойства этих материалов как, например, эффективность наполнителя в качестве армирующего элемента, его реальный модуль упругости и т. п. Предложен ряд методов, позволяющих целенаправленно изменять степень анизотропии наполнителя в процессе получения композитов.*

**Ключевые слова:** композит, наполнитель, степень анизотропии, аффинность, эффективность наполнителя, модуль упругости.

## THE ROLE OF FILLER ANISOTROPY IN FORMATION OF POLYMER COMPOSITES PROPERTIES

<sup>1</sup>Tochiev D.S., <sup>2</sup>Sapaev Kh.Kh., <sup>3</sup>Davydova V.V., <sup>4</sup>Dolbin I.V.

<sup>1</sup>*Ingush State University*

<sup>2</sup>*Chechen State University*

<sup>3</sup>*Russian State University of Tourism and Service*

<sup>4</sup>*Kabardino-Balkarian State University*

*It has been shown that the anisotropy degree of filler in polymer matrix, essentially influencing on composites properties, is structural factor. This factor is defined by composite components affinity within the frameworks of fractal analysis. The composite components affinity defines unequivocally such important properties of these materials as, by example, the filler efficiency as reinforcing element, its real elastic modulus and another things. The number of methods was proposed, allowing to change purposefully anisotropy degree in process of composites preparation.*

**Keywords:** composite, filler, anisotropy degree, affinity, filler efficiency, elastic modulus.

### Введение

В общем случае под анизотропией того или иного материала понимается различие его свойств в разных ортогональных направлениях. Для наполнителей (нанонаполнителей) в полимерных композитах (нанокompозитах) под анизотропией понимают различие их наибольшего и наименьшего размеров, а степень анизотропии количественно описывается параметром  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{L_B}{L_M}, \quad (1)$$

где  $L_B$  и  $L_M$  – наибольший и наименьший размеры частиц (агрегатов частиц) наполнителя в полимерной матрице композита.

В настоящее время хорошо известно существенное влияние анизотропии наполнителей на свойства полимерных композитов и для количественного описания этого влияния разработан ряд моделей [1]. Так, наиболее простое (используемое для малых содержаний наполнителей) соотношение свойств композита (выраженных наиболее важным его показателем – степенью усиления  $E_K/E_M$ ) и степени анизотропии имеет следующий вид [1]:

$$\frac{E_K}{E_M} = 1 + \alpha \varphi_n, \quad (2)$$

где  $E_K$  и  $E_M$  – модули упругости композита и матричного полимера, соответственно,  $\varphi_n$  – объемное содержание наполнителя.

Однако все используемые для учета влияния степени анизотропии наполнителя модели носят достаточно формальный характер и не раскрывают физического смысла указанного параметра. Поэтому целью настоящей работы является выяснение этого смысла и количественный анализ влияния  $\alpha$  на наиболее важные характеристики композитов на основе полиамида-6.

### Эксперимент

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

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

После гранулирования полученного экструдата из него получали образцы для испытаний на инжекционной литьевой машине фирмы Ray-Ran Test Equipment LTD (производство Великобритании) 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  $293 \pm 3$  К и скорости перемещения ползуна прибора 10 мм/мин.

### Результаты и их обсуждение

Для определения степени анизотропии наполнителя  $\alpha$  будет использовано соотношение (2), в котором объемное содержание наполнителя  $\varphi_n$  оценивалось согласно следующей формуле [2]:

$$\varphi_n = \left[ 1 + \left( \frac{\rho_n}{\rho_n} \right) \left( \frac{1 - W_n}{W_n} \right) \right]^{-1}, \quad (3)$$

где  $\rho_n$  и  $\rho_n$  – плотность наполнителя и матричного полимера, соответственно, принятые равными 2200 и 1140 кг/м<sup>3</sup> [2],  $W_n$  – массовое содержание наполнителя.

Для получения взаимосвязи степени анизотропии наполнителя и структурных характеристик (а, следовательно, и свойств) полимерных композитов может быть использован специфический для двухфазных материалов показатель, а именно, аффинность компонент этих материалов [3, 4]. В общем случае степень аффинности представляет собой термодинамический показатель, который количественно описывает уровень взаимодействия веществ [5]. Этот термин характеризует сродство одного вещества к другому в ходе какой-либо реакции. Такое сродство может быть химическим сродством к протону, электрону и т. п. Оче-

видно, что в случае двухфазных материалов (в частности, полимерных композитов) под аффинностью следует понимать термодинамическое сродство их компонент (полимерной матрицы и наполнителя) [2, 6]. В этом случае, кроме химических аспектов (например, в случае функционализации наполнителя), для полимерных композитов появляется эффект структурного сродства или структурной аффинности [3, 4], учитывающий близость структурных состояний поверхности наполнителя и полимерной матрицы, которую можно охарактеризовать разностью фрактальных размерностей их структур  $\Delta d_f$  [3]. Авторы [7] получили следующее соотношение между эффективной (реальной) степенью анизотропии  $\alpha^{эф}$  и степенью аффинности компонент полимерных композитов  $\Delta d_f$ :

$$\alpha^{эф} = 1 + k(\Delta d_f^{-1/3} - 1), \quad (4)$$

где  $k$  – константа.

Важно отметить, что величина  $k$  сильно различается для разных классов полимерных композитов. Так, для нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки  $k=145$ , а для рассматриваемых композитов –  $k=15$ , т. е. примерно на порядок меньше. Можно предположить, что это различие обусловлено изначально высокой степенью анизотропии углеродных нанотрубок. Укажем еще две важные особенности уравнения (4). Во-первых, слагаемое 1 в правой части уравнения применяется потому, что в уравнении (1) величины  $L_B$  и  $L_M$  не могут быть нулевыми, а условие  $\alpha^{эф}=1,0$  означает изотропные частицы (агрегаты частиц) наполнителя. Во-вторых, из уравнения (4) следует фундаментальный постулат – для евклидовых твердых тел получить анизотропные агрегаты наполнителя ( $\alpha^{эф}>1$ ) невозможно.

Одним из способов оценки степени аффинности структуры полимерных композитов является использование следующего уравнения [4]:

$$\chi = 0,02 + 1,07(\Delta d_f)^3, \quad (5)$$

где  $\chi$  – степень агрегации наполнителя, определяемая с помощью перколяционного соотношения [8]:

$$\frac{E_\kappa}{E_m} = 1 + 11 \left( \frac{\Phi_n}{\chi} \right)^{1,7}. \quad (6)$$

На рис. 1 приведено сравнение абсолютных величин степени анизотропии  $\alpha$  и  $\alpha^{эф}$ , определенных согласно уравнениям (1) и (4), соответственно. Как следует из этого сравнения, получено примерное равенство параметров  $\alpha$  и  $\alpha^{эф}$  в пределах погрешности расчета. Это равенство предполагает сильное влияние на степень анизотропии наполнителя структурного параметра, а именно, степени аффинности структуры композитов  $\Delta d_f$ .

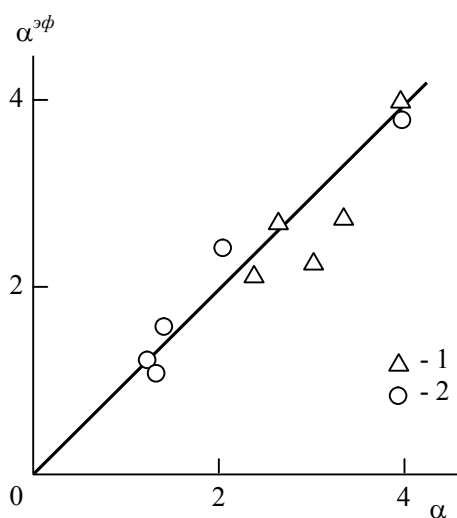


Рис. 1. Сравнение величин степени анизотропии наполнителя  $\alpha$  и  $\alpha^{эф}$ , рассчитанных согласно уравнениям (1) и (4), соответственно, для композитов ПА-6/П (1) и ПА-6/Д (2)

Рассмотрим влияние степени анизотропии наполнителя на две базовые характеристики полимерных композитов – эффективность наполнителя в качестве армирующего элемента их структуры  $dE_{\kappa}/d\varphi_n$  [9] и эффективный (реальный) модуль упругости наполнителя в полимерной матрице  $E_{nan}^{\text{эф}}$ , который контролирует модуль упругости композита (например, в рамках правила смесей [9]). На рис. 2 приведена зависимость  $dE_{\kappa}/d\varphi_n(\alpha^{\text{эф}})$ , которая показала линейный рост эффективности наполнителя по мере увеличения степени его анизотропии, что описывается аналитически следующим простым соотношением:

$$\frac{dE_{\kappa}}{d\varphi_n} = 1,75\alpha^{\text{эф}}. \quad (7)$$

Отметим, что полученный в настоящей работе интервал  $dE_{\kappa}/d\varphi_n$  (~ 2–7 ГПа) хорошо согласуется с аналогичным интервалом для нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки, полученных также методом экструзии [9]. Сравнение уравнений (4) с величинами  $k=145$  для нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки и  $k=15$  для рассматриваемых композитов наглядно демонстрирует преимущества сильно анизотропных наполнителей (в данном случае – углеродных нанотрубок) при армировании полимерных композитов.

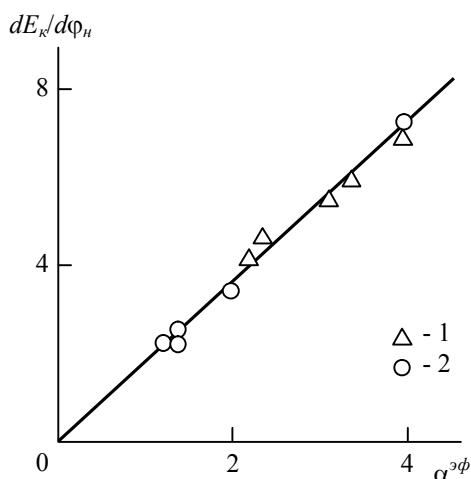


Рис. 2. Зависимость эффективности наполнителя в качестве армирующего элемента структуры  $dE_{\kappa}/d\varphi_n$  от эффективной степени анизотропии наполнителя  $\alpha^{\text{эф}}$  для композитов ПА-6/П (1) и ПА-6/Д (2)

В настоящее время хорошо известно большое различие номинального  $E_{nan}$  и эффективного (реального)  $E_{nan}^{\text{эф}}$  модулей упругости наполнителя в полимерной матрице композита, что является следствием агрегации наполнителя [10]. Определить величину  $E_{nan}^{\text{эф}}$  можно согласно следующему уравнению [11]

$$E_{nan}^{\text{эф}} = 17D_f^2 E_M, \quad (8)$$

где  $D_f$  – фрактальная размерность агрегатов наполнителя, оцениваемая с помощью уравнения [11]:

$$\frac{E_{\kappa}}{E_M} = 1 + 17D_f^2 \varphi_n. \quad (9)$$

На рис. 3 приведена зависимость  $E_{nan}^{\text{эф}}$  от  $\alpha^{\text{эф}}$ , которая оказалась линейной, демонстрирует рост  $E_{nan}^{\text{эф}}$  по мере повышения  $\alpha^{\text{эф}}$  и аналитически аппроксимируется следующим уравнением:

$$E_{nan}^{\text{эф}} = 1,75\alpha^{\text{эф}}. \quad (10)$$

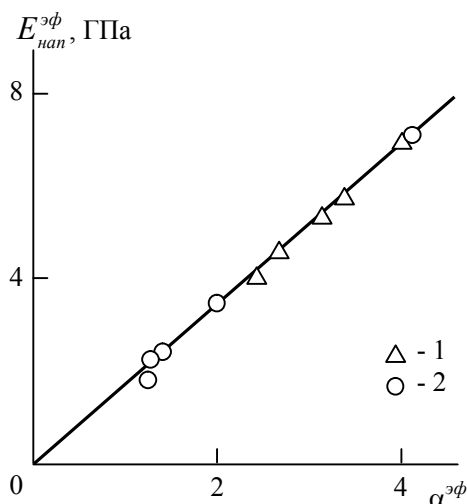


Рис. 3. Зависимость эффективного (реального) модуля упругости наполнителя  $E_{nan}^{эф}$  от его эффективной степени анизотропии  $\alpha^{эф}$  для композитов ПА-6/П (1) и ПА-6/Д (2)

Из уравнения (10) следует, что повышение степени анизотропии наполнителя  $\alpha^{эф}$  приводит к росту эффективного модуля упругости наполнителя  $E_{nan}^{эф}$  и, как следствие, к повышению модуля упругости полимерного композита  $E_k$ .

Сравнение уравнений (7) и (10) приводит к очень простому тождеству

$$\frac{dE_k}{d\varphi_n} = E_{nan}^{эф}, \quad (11)$$

которое предполагалось ранее [12].

В настоящее время известно несколько способов, позволяющих повысить степень анизотропии и, следовательно, улучшить характеристики композитов. Во-первых, для композитов важна степень анизотропии исходного (неагрегированного) наполнителя даже в случае его агрегации в полимерной матрице [13]. Во-вторых, перспективным методом является одноосная ориентация полимерных композитов [14]. В третьих, определяющее влияние на величину  $\alpha^{эф}$  оказывает способ изготовления композитов (экструзия, получение из раствора и т.п.) [15]. В четвертых, таким методом может служить функционализация и спонтанное самовыстраивание агрегатов наполнителя [16]. И наконец, для рассматриваемого случая при получении композитов методом экструзии перспективным способом является применение так называемого метода «срыва» [17], который приводит к изменению структуры наполнителя в полимерной матрице от непрерывной пространственной («цепочек») к локальной (формированию отдельных кластеров частиц) [18].

### Выводы

Показано, что степень анизотропии наполнителя в матрице полимерных композитов, определяющая свойства последних, контролируется чисто структурным фактором, а именно, структурной аффинностью компонент композита. Количественно структурную аффинность можно описать в рамках фрактального анализа. Указанный параметр однозначно определяет ряд важных характеристик композита – эффективность наполнителя в качестве армирующего элемента структуры, его эффективный (реальный) модуль упругости и т.п. Продемонстрировано наличие ряда способов, позволяющих влиять на степень анизотропии наполнителя и, следовательно, целенаправленно изменять свойства полимерных композитов.

### Библиография

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

2. Fornes T.D., Paul D.R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories // *Polymer*. 2003. V. 44, N 17. P. 4993–5013.
3. 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.
4. Козлов Г.В., Долбин И.В. Влияние аффинности компонент нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки на их свойства // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2022. Т. 58, № 5. С. 521–525.
5. Патрушев Л.И. Искусственные генетические системы. Т. 1. Генная и белковая инженерия. М.: Наука, 2004. 526 с.
6. Šupova M., Martynkova G.S., Varabaszova K. Effect of nanofiller dispersion in polymer matrices: a review // *Sci. Advanced Mater*. 2011. V. 3, N 1. P. 1–25.
7. Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В. Физикохимия нанокompозитов полимер-углеродные нанотрубки. М.: Изд-во «Спутник +», 2020. 292 с.
8. Козлов Г.В., Долбин И.В. Особенности процесса агрегации наполнителя в нанокompозитах полимер-углеродные нанотрубки // *Прикладная механика и техническая физика*. 2020. Т. 61, № 2. С. 125–129.
9. Coleman J.N., Khan U., Blau W.J., Gun'ko Yu.K. Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites // *Carbon*. 2006. V. 44, N 6. P. 1624–1652.
10. Coleman J.N., Cadek M., Ryan K.P., Fonseca A., Nady J.B., Blau W.J., Ferreira M.S. Reinforcement of polymers with carbon nanotubes: the role of an ordered polymer interfacial region. Experiment and modeling // *Polymer*. 2006. V. 47, N 23. P. 8556–8561.
11. 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.
12. Долбин И.В., Магомедов Г.М., Козлов Г.В. Влияние жесткости полимерной матрицы на эффективность армирования нанокompозитов углеродными нанотрубками // *Известия ВУЗов. Физика*. 2022. Т. 65, № 12. С. 128–131.
13. Козлов Г.В., Долбин И.В. Влияние реального уровня анизотропии углеродных нанотрубок на степень усиления полимерных нанокompозитов // *Известия ВУЗов. Физика*. 2017. Т. 60, № 6. С. 72–76.
14. Jan R., May P., Bell A.P., Habib A., Khan U., Coleman J.N. Enhancing the mechanical properties of BN nanosheet-polymer composites by uniaxial drawing // *Nanoscale*. 2014. V. 6, N 9. P. 4889–4895.
15. Kim H., Kobayashi S., AbdurRahim M.A., Zhang M.J., Khusainova A., Hillmyer M.A., Abdala A.A., Macosko C.W. Graphene/polyethylene nanocomposites: Effect of polyethylene functionalization and blending methods // *Polymer*. 2011. V. 52, N 7. P. 1837–1846.
16. Yousefi N., Lin X., Zheng Q., Shen X., Pothnis J.R., Jia J., Zussman E., Kim J.-K. Simultaneous in situ reduction, self-alignment and covalent bonding in graphene oxide/epoxy composites // *Carbon*. 2013. V. 58, N 2. P. 406–417.
17. Куличин В.Г., Семаков А.В., Карбушев В.В., Платэ Н.А., Picken S.J. Переход хаос-порядок в критических режимах течения сдвига расплавов полимеров и нанокompозитов // *Высокомолекулярные соединения А*. 2009. Т. 51, № 11. С. 2044–2053.
18. Ризванова П.Г., Магомедов Г.М., Козлов Г.В., Долбин И.В. Локальная и пространственная структура нанонаполнителя в полимерной матрице и ее влияние на свойства нанокompозитов // *Физика и химия обработки материалов*. 2019, № 3. С. 40–45.

## ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИЛОКСАНОВОГО КАУЧУКА МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Фазылова Д.И.\*, Вафина А.Р.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет*

\*dina-fazylova@yandex.ru

*Разработаны полимерные композиционные материалы (ПМК) на основе низкомолекулярного силоксанового каучука, которые предполагается использовать в качестве остеопластических материалов в челюстно-лицевой хирургии. Исследования направлены на выявление каталитической системы и определение оптимального соотношения структурирующего агента для силоксанового каучука. Также ведутся работы по определению токсикологических характеристик разрабатываемых полимерных композиций и их биосовместимости.*

**Ключевые слова:** полимерный композиционный материал, остеопластический материал, низкомолекулярные силоксановые каучуки.

## POLYMERIC COMPOSITE MATERIALS BASED ON SILOXANE RUBBER FOR MEDICAL PURPOSE

Fazylova D.I., Vafina A.R.

*Kazan National Research Technological University*

*Polymer composite materials (PMC) based on low molecular weight siloxane rubber have been developed, which are supposed to be used as osteoplastic materials in maxillofacial surgery. Research is aimed at identifying the catalytic system and determining the optimal ratio of the structuring agent for silicone rubber. Work is also underway to determine the toxicological characteristics of the developed polymer compositions and their biocompatibility.*

**Keywords:** polymer composite material, osteoplastic material, low molecular weight siloxane rubbers.

### **Введение**

Развитие имплантатов в стоматологии потребовало разработки остеопластических материалов для сохранения и увеличения костной ткани для дальнейшего размещения имплантата оптимального объема.

В настоящее время существуют композиции для заполнения костных полостей, используемых в хирургии, которые производятся за рубежом. В большинстве своем это материалы на основе фосфатов кальция, которые не являются синтетическими материалами [1].

Доступные материалы не полностью соответствуют требованиям. Ведется поиск новых композиционных материалов, содержащих остеостимулирующие и остеоиндуктивные факторы, для ускорения репаративного остеогенеза и улучшения качества регенерации кости. Поэтому разработка и изготовление новых отечественных материалов для использования в практической стоматологии и хирургии полости рта является важной проблемой.

Материал, который может использоваться для заполнения костных полостей, должен обладать рядом свойств, в частности, полностью исправлять костный дефект, для чего ему необходимо быть пластичным, иметь малую антигенную активность, противостоять инфекции.

Остеопластическим материалам должны быть также присущи:

– остеогенность – способность инициировать рост костной ткани за счет особых жизнеспособных остеогенных клеток (аутокость);

– остеоиндукция – способность стимулировать рост ткани в результате действия материала на дифференцировку мезенхимальных стволовых клеток (протеины крови, ростовые факторы и другие биоактивные компоненты);

– остеокондукция – способность остеопластического материала играть роль пассивного каркаса (матрикса) для наращивания новой ткани с последующей резорбцией имплантированного графта.

Помимо этих ключевых свойств, следует принимать во внимание пористость (обеспечивающую прорастание новой костной ткани), биологическую и иммунологическую совместимость с организмом реципиента, инфекционную безопасность (стерильность), экономическую и физическую доступность.

В этой связи актуальной является разработка композиций на основе отечественного силикоанового каучука. Полимерные композиционные материалы на основе полисиликоанов находят широкое применение в медицине. Они обладают рядом преимуществ: механической прочностью; отсутствием усадки; возможностью сохранения формы в течение длительного времени; физиологической инертностью, т. е. не взаимодействуют с клетками и реагентами в теле человека; выдерживают высокие температуры, что обеспечивает простоту стерилизации; устойчивостью к окислению, в том числе под действием УФ-излучения; устойчивостью к старению.

Исследования данной научной работы направлены на выявление каталитической системы и определение оптимального соотношения структурирующего агента для силикоанового каучука, а также на установление подходящего кремнийсодержащего наполнителя и его оптимального содержания, так как остеопластические материалы должны быть гомогенными композициями с высокой вязкостью и обладать хорошим комплексом физико-механических свойств. Также ведутся работы по определению токсикологических характеристик разрабатываемых полимерных композиций и их биосовместимости.

### **Эксперимент**

В качестве объектов исследования были выбраны: низкомолекулярный термостойкий силикоановый каучук марки СКТН-Г; неодаканоат висмута марки САТ20-А; 2-этилгексаноат висмута марки САТ-22; аэросил.

Получение полимерных композиций медицинского назначения на основе низкомолекулярного силикоанового каучука проводилось путем смешения всех ингредиентов при нормальных условиях в фарфоровой ступке с помощью пестика [2].

Методы испытаний отлитых композиций:

1. Определение рабочего времени и наблюдаемой консистенции проводили согласно требованиям ГОСТ 31573-2012.

2. Определение плотности проводилось согласно ГОСТ 267-73.

3. Определение твердости по Шору А осуществляли согласно ГОСТ 263-75

4. Определение токсикологических характеристик, разработанных силикоановых композиций проводилось ИК-спектрометрически с помощью прибора ThermoScientificNicolet iS10. Для исследования использовали дистиллированную воду, полученную после экстракции в ней силикоановых композиций при температуре 37 °С в течение 7 суток и постоянном перемешивании. Определение показателя преломления осуществлялось согласно ГОСТ 19927-74.

### **Результаты и их обсуждение**

Целью исследования была разработка остеонейтральных силикоановых материалов, используемых в стоматологической хирургии.

Остеонейтральные имплантаты – аллопластические материалы (абсолютно инертные имплантаты), которые используются только для заполнения пространства. Характеризуются как биологически совместимые чужеродные тела в тканях, которые не являются опорой для новой кости [1].

В качестве полимерной матрицы для создания новых остеопластических материалов был выбран низкомолекулярный силикоановый каучук марки СКТН-Г. Жидкие каучуки СКТН являются основой холодновулканизирующихся (при комнатной температуре) композиций. Выбор оптимальной молеку-



лярной массы полидиметилсилоксана имеет существенное значение для создания материала с заданной жизнеспособностью, пластичностью и эластичностью вулканизата. С увеличением молекулярной массы вулканизация ускоряется. Также выбор СКТН-Г для остеопластической композиции обусловлен тем фактом, что композиции на основе низкомолекулярных каучуков могут иметь большую степень наполнения.

В качестве отвердителя холодноотверждаемой системы использовались металлоорганические катализаторы на основе висмута. Согласно современным источникам, 2-этилгексаноат висмута, а также неодаканоат висмута являются эффективными сшивающими агентами для силоксановых каучуков.

Катализаторы на основе висмута являются перспективным решением в химии кремнийорганических полимеров медицинского назначения, т. к. они обладают хорошими токсикологическими свойствами.

Соединения висмута катализируют сшивание полидиметилсилоксанов конденсационного типа с такими же скоростями и результирующими свойствами, что и соединения олова. Эксперименты показали, что катализатор на основе олова в силиконовых антиадгезионных покрытиях может быть заменен висмутовым катализатором с такой же или более низкой атомной концентрацией. Система вулканизации на основе металлоорганических катализаторов позволяет получить компаунды, обладающие аутогезией [3] (рис. 1).

Исследовано влияние содержания катализаторов на основе висмута в композиции на время отверждения полимерных материалов. Результаты исследований показали, что висмутовые катализаторы существенно снижают время отверждения композиции, при этом их действие мало зависит от температуры. Выявлено, что оптимальное содержание катализатора в композиции составляет 4 мас. ч. на 100 мас. ч. силоксанового каучука.

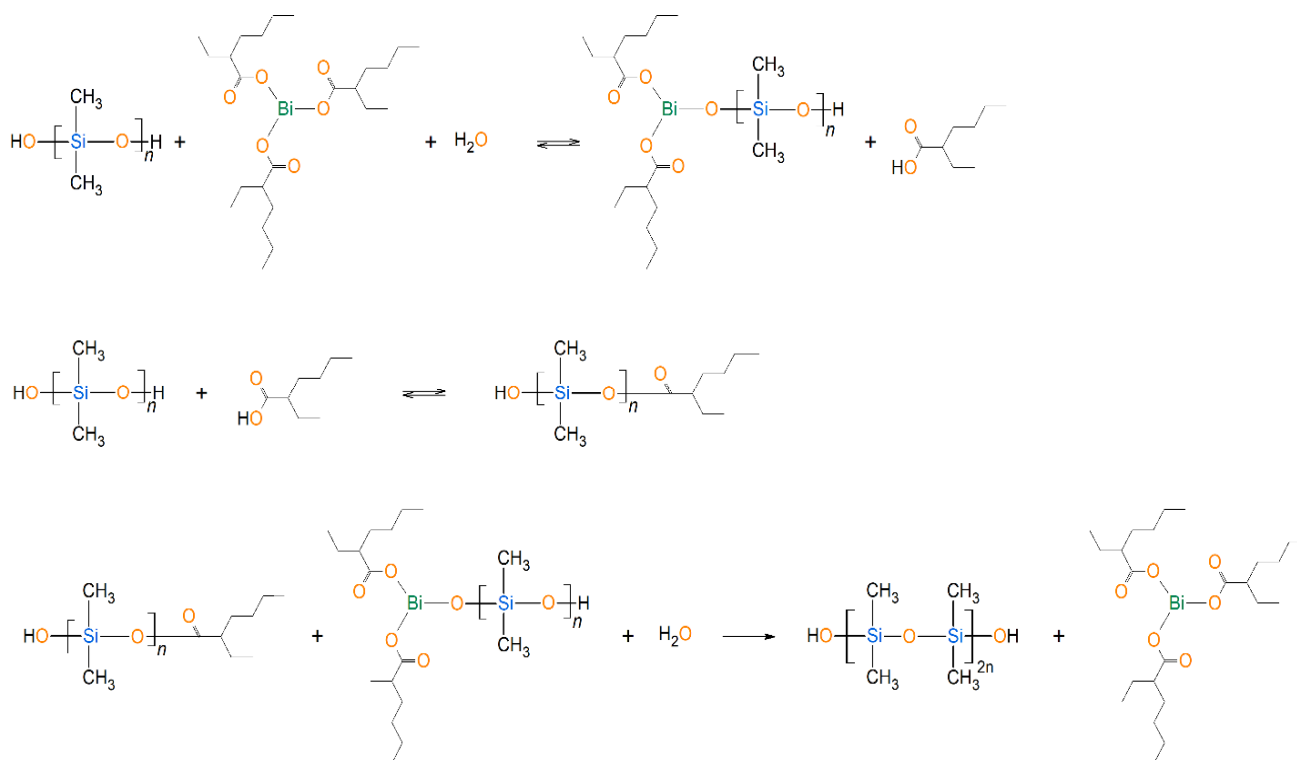


Рис. 1. Реакция взаимодействия СКТН и 2-этилгексаноатом висмута

Остеопластические композиционные материалы не обладают высокой прочностью. В восстановительной медицине материал фактически не нагружается. Результаты исследований твердости и плотности ПКМ представлены в табл. 1.

Плотность и твердость силиконовых композиций с содержанием сшивающего агента 4 мас.ч.

Образец	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Твердость по Шору А, усл. ед.
ПКМ с САТ-20А	1,566	64
ПКМ с САТ-22	1,327	57

Согласно термомеханическому анализу силиконовые композиции с использованием металлоорганических катализаторов проявляют высокую термостабильность до 275 °С.

С целью определения химико-токсикологических характеристик, разрабатываемых остеонейтральных материалов, исследована дистиллированная вода, полученная до и после процесса экстракции в ней образцов полимерных материалов. После выдержки образцов при температуре 37 °С в течение 7 суток были исследованы показатель рН среды, показатель преломления экстрагируемой воды и снят ИК-спектр. Все образцы проявили нейтральные значения кислотности, рН среды и показатель преломления после выдержки образцов соответствует значениям исходной дистиллированной воды. ИК-спектры также показали отсутствие примесных веществ в воде.

Представленные данные свидетельствуют о безопасности разрабатываемых материалов с биологической точки зрения.

Будущее синтетических биоматериалов видится в комбинировании разных веществ. В практической медицине множество примеров, когда композиционные материалы удачно совмещают положительные свойства своих компонентов. Клинический опыт подтверждает, что при использовании композиционных остеопластических материалов удастся достичь лучших результатов, чем при использовании отдельных их компонентов.

Сегодня в роли органической базы биорезорбтивных полимеров применяется коллаген, полигликолид и полилактид. Коллаген являет собой межклеточный протеин. Он отличается высокой биосовместимостью, способностью к биодеградации и активации взаимодействия между клетками костной ткани [1].

В связи с этим на следующем этапе исследований планируется создание полимерных остеопластических композиций с использованием коллагена.

### Выводы

Разработаны силиконовые композиционные материалы, которые предполагается использовать в качестве остеопластических материалов в челюстно-лицевой хирургии. Исследованы новые каталитические системы на основе висмута, определено оптимальное соотношение структурирующего агента для силиконового каучука. Определены основные характеристики полимерных композиционных материалов на основе силиконового каучука медицинского назначения.

*Работа выполнена в рамках реализации программы проекта ПИИШ «ПромХимТех».*

### Библиография

1. Обзор костно-пластических материалов для челюстно-лицевой хирургии и хирургической стоматологии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://bioimplantat.ru> (дата обращения 23.05.23).
2. Фазылова Д.И., Вафина А.Р. Полимерные композиции медицинского назначения // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2022. Т. 12, № 3. С. 96–98.
3. Вафина А.Р., Фазылова Д.И., Дулмаев С.Э., Зенитова Л.А. Исследование влияния катализатора на свойства силиконовых композиций медицинского назначения // Вестник технологического университета. 2022. Т. 25, № 8. С. 111–115.

## **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 10 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);
- фамилию, 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;
- литературу (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 подписочных 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 редакционной коллегии – **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 400 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 400 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: yka@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 450 руб. (в т.ч. НДС).

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

# ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

## PROCEEDINGS OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

**ТОМ XIV, № 2, 2024**

Редактор *Л.М. Хакулова*  
Компьютерная верстка *Е.Л. Шериевой*  
Корректор *Л.А. Скачкова*

В печать 25.06.2024. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>8</sub>.  
14,88 усл.п.л. 14,53 уч.-изд.л.  
Дата выхода в свет 28.06.2024.

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

Печать трафаретная. Бумага офсетная.  
Тираж 1000 экз. Заказ № 801

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