

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

TOM VIII, № 3, 2018

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

Главный редактор **Б.С. КАРАМУРЗОВ**
Первый зам. главного редактора **А.П. САВИНЦЕВ**
Зам. главного редактора **Х.Б. ХОКОНОВ**
Зам. главного редактора **А.А. ШЕБЗУХОВ**
Зам. главного редактора **Г.Б. ШУСТОВ**
Зам. главного редактора **М.Х. ШХАНУКОВ-ЛАФИШЕВ**
Ответственный секретарь **М.Ч. ШОГЕНОВА**

Редакционная коллегия

Берлин А.А., Гуфан Ю.М., Заиков Г.Е., Киреев В.В., Кушхов Х.Б., Лучинин В.В., Мазуров В.Д., Махнев А.А., Радченко В.П., Рубаков В.А., Тешев Р.Ш., Фортон В.Е., Хохлов А.Р.

Свидетельство Роскомнадзора о регистрации СМИ *ПИ № ФС 77-44485 от 31.03.2011 г.*
Подписной индекс в Каталоге «Пресса России» Ф 43720.

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

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

ISSN 2221-7789

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

Телефоны: (88662) 722313
E-mail: rio@kbsu.ru, <http://izvestia.kbsu.ru>

© Авторы, 2018
© Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2018

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

Editor in chief **B.S. KARAMURZOV**
The 1st Deputy Editor **A.P. SAVINTSEV**
Deputy Editor **H.B. KHOKONOV**
Deputy Editor **A.A. SHEBZUHOV**
Deputy Editor **G.B. SHUSTOV**
Deputy Editor **M. H. SHKHANUKOV-LAFISHEV**
Executive sekretary **M.Ch. SHOGENOVA**

Editorial board

Berlin A.A., Gufan Yu.M., Zaikov G.E., Kireev V.V., Kushkhov H.B., Luchinin V.V., Mazurov V.D., Makhnev A.A., Radchenko V.P., Rubakov V.A., Teshev R.Sh., Fortov V.E., Khokhlov A.R.

Registration certificate Roskomnadzora *PI № FS 77-44485* from 31.03.2011
Subscription index in the catalog «Russian Press» F 43720
Access to abstracts of articles of the magazine is carried out on the Scientific Electronic Library Online «eLIBRARY.RU» (<http://elibrary.ru>).

ISSN 2221-7789

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

Phone number: (88662)722313
E-mail: rio@kbsu.ru, <http://izvestia.kbsu.ru>

© Authors, 2018
© Kabardino-Balkarian State University, 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКА

Люев В.К., Бжихатлов К.Ч. Расчет температуры Дебая по данным дифракции медленных электронов	5
Бжихатлов К.Ч., Люев В.К., Шхануков М.Х., Нарожнов В.В., Кузамишев А.Г., Абаев А.А. Моделирование спектров электронной оже-спектроскопии	9
Денисенко В.А., Соцков В.А., Здравомыслова Л.Х. Моделирование механизма конденсации частиц на поверхности твердого тела	13
Дохов М.П. Смачивание молибдена и вольфрама жидким индием, телуром и расчет их межфазных энергий	17
Бекулова И.З., Кацibaева А.Х., Хоконов М.Х. Кинетическое уравнение каскадного типа для описания спектров излучения электронов при высоких энергиях	21

ХИМИЯ

Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В. Пространство формирования контактов углеродные нанотрубки (нанофибры)–полимерная матрица в нанокompозитах	25
Бегиева М.Б., Кокоева А.А., Геккиева З., Малкандуев Ю.А. Синтез N,N-диаллиламиноэтановой кислоты и определение электропроводных свойств материалов на ее основе	32
Бегиева М.Б., Нырова Ф.М., Бегиева М.Х., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. Синтез N,N-диаллил- <i>n</i> -аминобензойной кислоты	40
Беев А.А., Шокумова М.У., Беева Д.А., Башоров М.Т., Маламатов А.Х. Сополиэфирэфиркетоны на основе ароматических диолов	45
Кушхов Х.Б., Адамокова М.Н., Ашинова О.Б., Карацуква Р.Х., Кяров А.А. Электрохимический синтез боридов хрома в галогенидно-оксидных расплавах	49
Мамхегов Р.М., Мурзаканова М.М., Курданова Ж.И., Шахмурзова К.Т., Байказиев А.Э., Хаширова С.Ю. Исследование влияния катализаторов, температуры и давления на синтез полифениленсульфида	59
Мамхегов Р.М., Мурзаканова М.М., Джандигова З.В., Мурзамуратова Л.С., Башоров М.Т., Мусаев Ю.И. Разработка методики очистки полифениленсульфида	63
Хакяшева Э.В., Шабаев А.С., Хаширова С.Ю. Влияние режимов сушки ПЭЭК на его термическую стабильность	68
Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»	73

CONTENTS

PHYSICS

Lyuev V.K., Bzhikhatlov K.Ch. Calculating the debye temperature by low energy electron diffraction data	5
Bzhikhatlov K.Ch., Lyuev V.K., Shkhanukov M.H., Narojnov V.V., Kuzamishev A.G., Abaev A.A. Spectra modelling of auger electron spectroscopy	9
Denisenko V.A., Sotskov V.A., Zdravomyslova L.K. Modeling the mechanism of condensation of particles on the surface of a solid	13
Dokhov M.P. Wettability of solids tungsten and molibdenium by melted indium, tellurium and the calculation of their interfacial energies	17
Bekulova I.Z., Katsibaeva A.Kh., Khokonov M.Kh. Description of high energy electron radiation by means of the cascade kinetic equation	21

CHEMISTRY

Atlukhanova L.B., Kozlov G.V. The space of formation of contacts carbon nanotubes (nanofilaments)–polymer matrix in nanocomposites	25
Begieva M.B., Kokoeva A.A., Gekkieva Z., Malkanduev Yu.A. Synthesis of N, N-diallylaminooethane acid and determination of electrical wire properties materials on its basis	32
Begieva M. B. Nyrova F.M., Begieva M.Kh., Bazheva R.Ch., Kharaev A.M. Synthesis of N, N-diallyl- <i>p</i> -aminobenzoic acid	40
Beev A.A., Shokumova M.U., Beeva D.A., Bashorov M.T., Malamatov A.Kh. Copolyetheretherketones based on aromatic diols	45
Kushkhov Kh.B., Adamokova M.N., Ashinova O.B., Karatsukova R.Kh., Kyarov A.A. Electrochemical synthesis of chromium borides in halide-oxide melts	49
Mamkhegov R.M., Murzakanova M.M., Kurdanova Z.I., Shakhmurzova K.T., Baikaziyev A.E., Khashirova S.Yu. Research of the impact of catalysts, temperature and pressure on polyphenylenesulfide synthesis	59
Mamkhegov R.M., Murzakanova M.M., Dzhandigova Z.V., Murzamuratova L.S., Bashorov M.T., Musaev Yu.I. Development of polyphenylene sulfide cleaning technique ...	63
Khakyasheva E.V., Shabaev A.S., Khashirova S.Yu. The effect of PEEK drying modes on its thermal stability	68
The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceedings of the Kabardino-Balkarian State University»	73

ФИЗИКА

УДК 538.9

РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕБАЯ ПО ДАННЫМ ДИФРАКЦИИ МЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Люев В.К., *Бжихатлов К.Ч.

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

*haosit13@mail.ru

Разработан программный комплекс, позволяющий рассчитывать температуру Дебая и среднеквадратичные смещения по зависимости интенсивности дифракционных рефлексов от температуры. В статье приведены алгоритм работы, расчетные формулы и описание интерфейса программы.

Ключевые слова: дифракция медленных электронов, температура Дебая.

CALCULATING THE DEBYE TEMPERATURE BY LOW ENERGY ELECTRON DIFFRACTION DATA

Lyuev V.K., Bzhikhatlov K.Ch.

Kabardino-Balkarian State University

A program for calculate the Debye temperature and root-mean-square displacements according to the temperature dependence of the diffraction reflexes has been developed. The article describes the algorithm of work, calculation expressions and description of the program interface.

Keywords: low energy electron diffraction, Debye temperature.

Данные о динамических характеристиках атомов на поверхности кристаллов позволят существенно дополнить и уточнить представления о физико-химических свойствах границы кристалл–вакуум, в частности, о ее структуре, адсорбционной активности, термодинамических потенциалах, фазовых переходах, электрон-фононных явлениях и других физических параметрах. Так, например, температура Дебая (θ_D) является важным параметром в описании теплоемкости вещества [1]. С практической точки зрения, информация о динамике поверхности необходима при разработке принципиально новых приборов и систем, основанных на использовании упругих свойств поверхностного слоя (акустоэлектроника).

Количественную теоретическую основу приобрела дифракция медленных электронов, применяемая для структурного анализа. Достижения в области теории ДМЭ сделали возможным на количественном уровне описать многие поверхностные процессы и объяснить взаимосвязь между ними [2]. В том числе с помощью ДМЭ возможно определять такие динамические параметры поверхности, как температура Дебая и среднеквадратичные смещения атомов на поверхности монокристаллов.

Для расчета динамических характеристик поверхности использовалась температурная зависимость интенсивности зеркального дифракционного рефлекса. Как известно, в соответствии с моделью твердого тела Дебая интенсивность дифракционного рефлекса в кинематическом приближении экспоненциально падает с температурой. По наклону прямой зависимости $\ln I_{рф}(T)$ (графики Дебая – Валера) можно определить температуру Дебая и эффективные величины колебаний атомов на поверхности [3, 4]. С этой целью по экспериментальным значениям интенсивности зеркального рефлекса $I_{рф}$ и фона между рефлексами I_{ϕ} строятся зависимости вида:

$$\ln \frac{I_{рф}(T) - I_{\phi}}{I_{рф}(300) - I_{\phi}} = f(T), \quad (1)$$

где $I_{рф}(300)$ – интенсивность рефлекса при комнатной температуре ($T=300$ К).

Температура Дебая и среднеквадратичные смещения атомов могут быть получены из графиков Дебая – Валера с помощью выражений:

$$I_{00} \approx \exp \left[-\frac{16\pi^2}{\lambda^2} \sin^2 \varphi_0 \overline{U^2} \right]; \quad (2)$$

$$\theta_d = \sqrt{\frac{-12h^2 \sin^2 \varphi_0 (T - T_0)}{\lambda^2 m k_B \ln(I/I_0)}}, \quad (3)$$

$$\overline{U^2} = \frac{3h^2}{2\pi m k_B \theta_d} T, \quad (4)$$

где λ – длина волны падающих электронов; φ – угол падения первичного пучка; T и T_0 – температуры, при которых были получены рефлексы ДМЭ (T_0 – комнатная); I и I_0 – интенсивности пиков при T и T_0 ; h – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана. Длина волны электронов первичного пучка определялась из их энергии:

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{E_p}} \cdot 10^{-10}. \quad (5)$$

Таким образом, программный модуль должен получить данные о интенсивности рефлекса при разных температурах и рассчитывать угол этой зависимости по (3). При этом следует учесть необходимость усреднения значения, для чего необходимо рассчитать несколько значений температуры Дебая для различных значений разницы температур ($T-T_0$) и получить среднее значение. Уже по известному значению θ_d рассчитывается значение среднеквадратичных смещений с помощью выражения (4).

Для расчета температуры Дебая после загрузки всех данных необходимо рассчитать массу атома и длину пробега, после чего рассчитывается среднее значение температуры Дебая для всех введенных точек зависимости (как отношение суммы рассчитанных температур Дебая к их количеству). По полученным данным проводится расчет значений среднеквадратичных смещений атомов и $-\ln(I/I_0)$ для всех значений T . Алгоритм расчетов приведен на рис. 1. Полученные результаты расчетов выводятся в виде двух графиков зависимостей: $-\ln(I/I_0) = f(T)$ и $U_{cp}^2 = f(T)$.

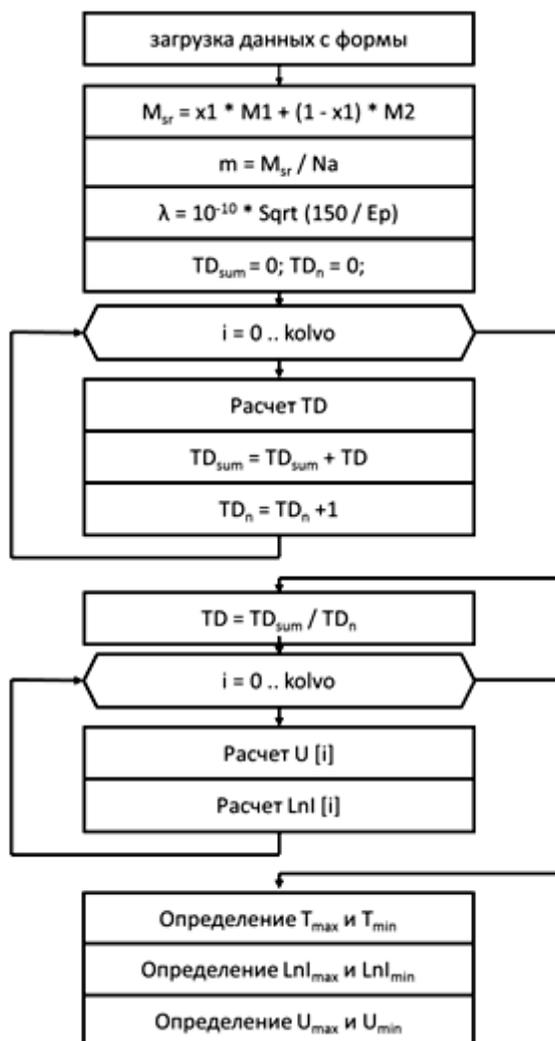


Рис. 1. Расчет температуры Дебая и СКС по данным ДМЭ

Программа расчета динамических характеристик написана на языке С# и является оконным приложением Windows. Для работы программы пользователь вводит параметры эксперимента (энергию и угол падения первичного пучка), данные о материале образца (молярную массу) и зависимость интенсивности дифракционного рефлекса от температуры. При нажатии кнопки «Расчет» программа на основе этих данных должна рассчитать температуру Дебая и среднеквадратичные смещения атомов для данного образца и вывести результат в соответствующие поля. При этом в программе формируются графики зависимости интенсивности от температуры (графики Дебая–Валлера). Кроме того, в программном модуле возможно сохранять и загружать результаты расчетов в отдельные файлы. Внешний вид программы приведен на рис. 2. Окно программы состоит из нескольких областей, в которых находятся элементы управления: область для ввода параметров исследуемой системы, область ввода и вывода зависимостей I и U от температуры, управляющие кнопки, области для вывода графиков зависимостей $-\ln(I/I_0) = f(T)$ и $U = f(T)$ и область вывода сообщений программы.

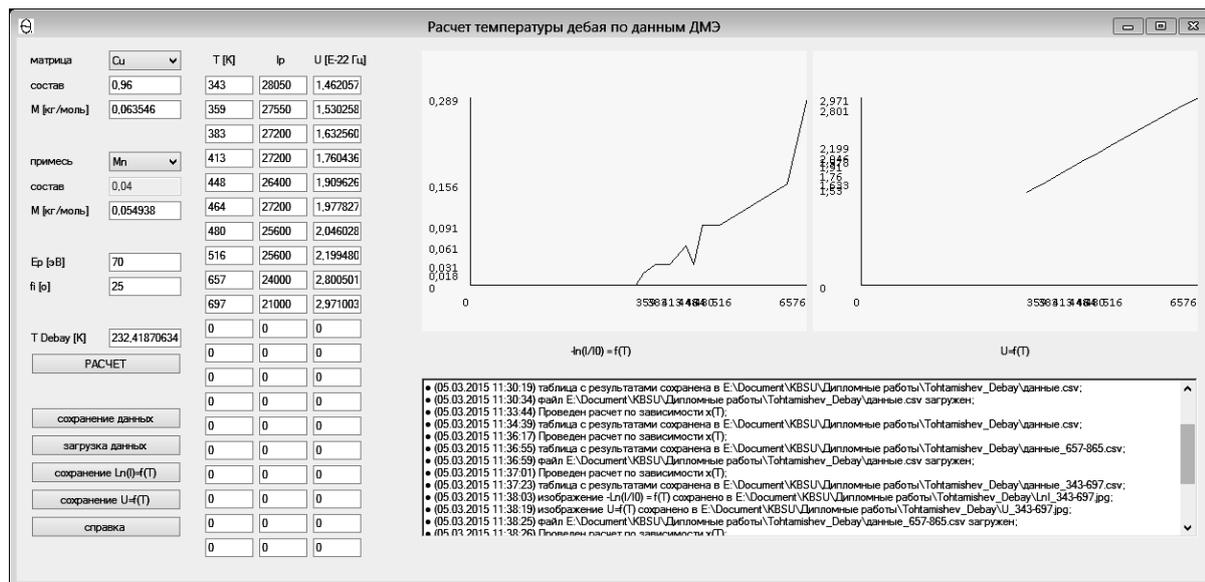


Рис. 2. Внешний вид окна программного модуля

После проведения расчетов программа позволяет сохранить их результаты в виде файла отчета. Данные сохраняются в табличный файл формата csv, что позволяет редактировать его с помощью большинства табличных и текстовых редакторов. В файл сначала записываются значения концентрации, молярной массы и параметров эксперимента, а затем в теле цикла for – значения массивов с температурой, отношением интенсивностей и СКС. Стоит отметить, что разделителем между ячейками в файле csv служит символ «;», а строки отделяются символом переноса строки «\n». Этот же файл можно загрузить для просмотра результатов расчетов.

Выводы

1. На основе расчетных формул для определения температуры Дебая по температурной зависимости интенсивностей дифракционных рефлексов разработана программа. Расчет ведется по зависимости интенсивности рефлексов на картине ДМЭ от температуры отжига образца.
2. В программе реализованы возможности загрузки параметров веществ из базы данных, сохранения и загрузки результатов расчетов, а также отображения графиков и их сохранения в jpg-файлы.

Библиография

1. Васильев М.А., Блащук А.Г., Макеева И.Н., Грищенко О.Р. Распределение атомных динамических характеристик в поверхностных слоях монокристаллов $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ (110), (100), (111) // *Металлофизика и новейшие технологии*. 2001. Т. 23, № 9. С. 1185–1201.
2. Lizzit S., Baraldi A., Grüter Ch., Bilgram J.H., Hofmann Ph. The surface phase transition and low-temperature phase of $\alpha\text{-Ga}(010)$ studied by SPA-LEED // *Surface Science*. 2009. V. 603, N 21. P. 3222–3226.
3. Бабанская Л.Н., Бойко Б.А., Васильев М.А., Городецкий С.Д., Черепин В.Т. Динамические свойства поверхности $\alpha\text{-Fe}(100)$ // *Поверхность. Физика, химия, механика*. 1982. № 6. С. 13–19.
4. Сергеев И.Н., Бжихатлов К.Ч., Шебзухов А.А. Атомная структура и электронные свойства поверхности монокристаллического сплава (100) Cu-4 ат.% Mn // *Известия РАН. Серия физическая*. 2014. Т. 78, № 1. С. 120–123.

УДК 538.9

МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

*Бжихатлов К.Ч., Люев В.К., Шхануков М.Х., Нарожнов В.В., Кузамишев А.Г., Абаев А.А.

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

*haosit13@mail.ru

Разработан и реализован программный модуль оже-спектров, который предполагается применять для обучения студентов основам электронной оже-спектроскопии (ЭОС). Описаны основные алгоритмы работы и интерфейс разработанной программы.

Ключевые слова: электронная оже-спектроскопия, моделирование физических процессов.

SPECTRA MODELLING OF AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY

**Bzhikhatlov K.Ch., Lyuev V.K., Shkhanukov M.H.,
Narajnov V.V., Kuzamishev A.G., Abaev A.A.**

Kabardino-Balkarian State University

A program for modeling Auger spectroscopy, which is supposed to be used for teaching students the AES, has been developed and implemented. Main algorithms and the interface of the developed program are described.

Keywords: auger electron spectroscopy, modeling of physical processes.

При проведении экспериментальных исследований поверхностных явлений наибольшей популярностью пользуются неразрушающие методы электронной спектроскопии, в частности электронная оже-спектроскопия, спектроскопия характеристических потерь энергии электронов и дифракция медленных электронов. ЭОС позволяет проводить анализ состава тонкого приповерхностного слоя с достаточно высокой элементной чувствительностью и применяется для исследования процессов, протекающих на поверхности твердых тел [1]. Количественный анализ поверхности твердых тел методом ЭОС, позволяет определить наличие того или иного элемента, получить, если это возможно, информацию о химических связях этого элемента с компонентами матрицы и дать максимально точную оценку его концентрации.

Несмотря на большую распространенность метода ЭОС не у всех вузов есть возможность обеспечить для своих студентов постоянный доступ к сложной и дорогостоящей вакуумной технике. Соответственно, для обеспечения образовательного процесса является обоснованным применение компьютерных моделей. Но в свободном доступе нет программ, позволяющих моделировать процесс записи и анализа спектров ЭОС.

Разрабатываемая программа для обучения студентов ЭОС должна моделировать оже-спектр образца, в частности, спектры бинарной системы, полученные в процессе отжига. На первом этапе работы программе необходимо загрузить базу данных с параметрами чистых элементов и файл с заданиями. База данных параметров представляет собой текстовый файл, в каждой строке которого для каждого элемента приведены необходимые для расчётов параметры, разделенные символом пробела.

Программа загружает файл с данными и поочередно считывает из него нужные строки. При этом каждая строка разбивается на отдельные числа, которые записываются в соответствующие массивы.

Похожим образом реализована загрузка списка заданий и атласа спектров. Список заданий представляет из себя файл, где указаны номер задания, атомные номера исследуемой бинарной системы и их процентное содержание в объеме. Файл спектра представляет собой набор чисел, соответствующих интенсивности оже-сигнала при определенной энергии. Данные получены из атласа оже-спектров [2]. Программа для моделирования оже-спектров при формировании сигнала учитывает процесс сегрегации. Применительно к свободной поверхности твердого раствора в состоянии равновесия состав внешнего атомного слоя связан с объемной концентрацией простым выражением [3, 4]:

$$\frac{a_1^{(\sigma)}}{(a_2^{(\sigma)})^\gamma} = \exp\left(-\frac{(\sigma_{02} - \sigma_{12}) \cdot \omega_{01}}{R \cdot T}\right) \cdot \frac{a_1^b}{(a_2^b)^\gamma}, \quad (1)$$

где $a_1^{(\sigma)} = f_1^{(\sigma)} x_1^{(\sigma)}$ и $a_1 = f_1 x_1$ – активности компонентов на поверхности и в объеме; $f_1^{(\sigma)}$ и f_1 – коэффициенты активности; $x_1^{(\sigma)}$ и x_1 – концентрации компонентов; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; σ_1 и σ_2 – поверхностные энергии чистых компонентов (добавки и растворителя); ω_{01} – молярная поверхность чистого растворителя (приближение жесткой решетки).

$$\omega_{02} \approx f_{yn} \cdot N_A^{1/3} \cdot (M/\rho)^{2/3}, \quad (2)$$

где N_A – число Авогадро; M – молярная масса; ρ – плотность; f_{yn} – коэффициент упаковки. Стоит отметить, что при моделировании не учитывался вклад коэффициента активности.

Программа проводит расчет по формуле (1), учитывая объемный состав (заданный в файле задания) и температуру отжига (заданную пользователем). В результате формируется спектр исследуемого образца. Он представляет собой сумму спектра фона и спектров компонентов бинарной системы с учетом их концентрации на поверхности. К этому спектру добавляется случайно сгенерированный шум. Спектр фона, приведенный на рис. 1, получен при обработке данных из атласа оже-пиков.

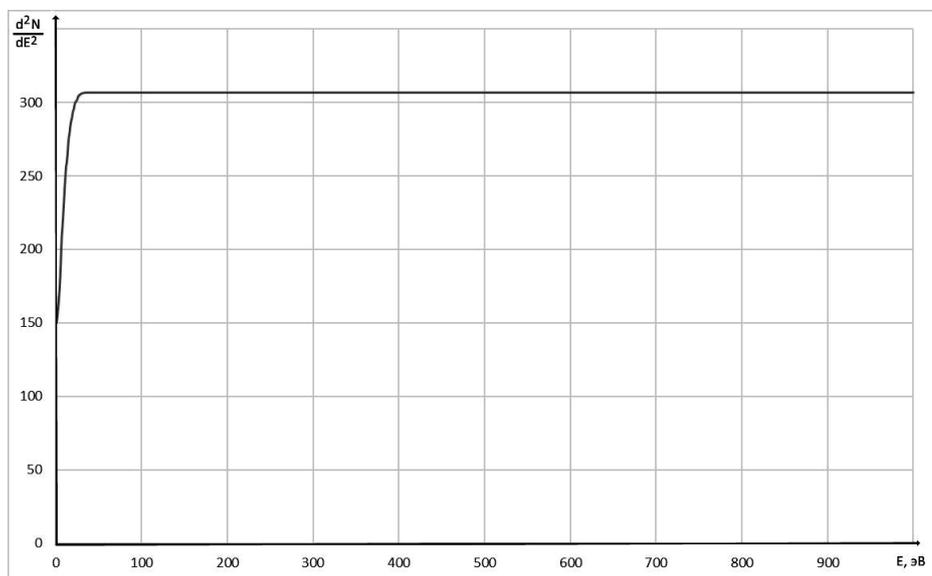


Рис. 1. Спектр фона для ЭОС

Расчет результирующего спектра осуществляется в цикле по формуле:

$$I_{рез} = I_{фон} + x_1^{(\sigma)} \cdot I_1 + x_2^{(\sigma)} \cdot I_2 + I_{шум}, \quad (3)$$

где I_1 и I_2 – интенсивности первого и второго компонентов бинарной системы; $I_{фон}$ – интенсивность фона; $I_{шум}$ – сгенерированный шум на спектре. Алгоритм расчета приведен на рис. 2.

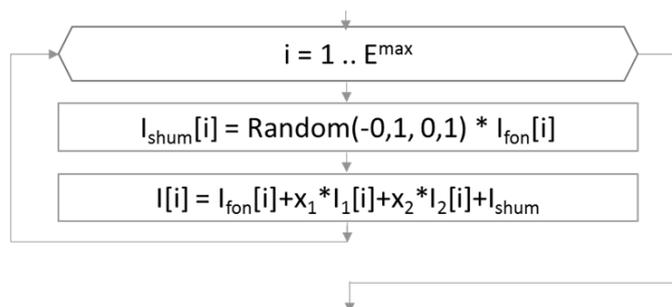


Рис. 2. Алгоритм формирования спектра

Полученный спектр затем выводится на экран. По данному изображению можно провести обработку спектра и получить данные о составе смоделированной поверхности.

Внешний вид окна разработанной программы показан на рис. 3. Основную часть занимает область для вывода полученного спектра. Справа находится область управления, где можно выбрать задание и условия эксперимента, настроить отображение графика и запустить процесс записи спектра. Кнопки в нижней части программы позволяют сохранить результаты измерений и вывести справку приложения.

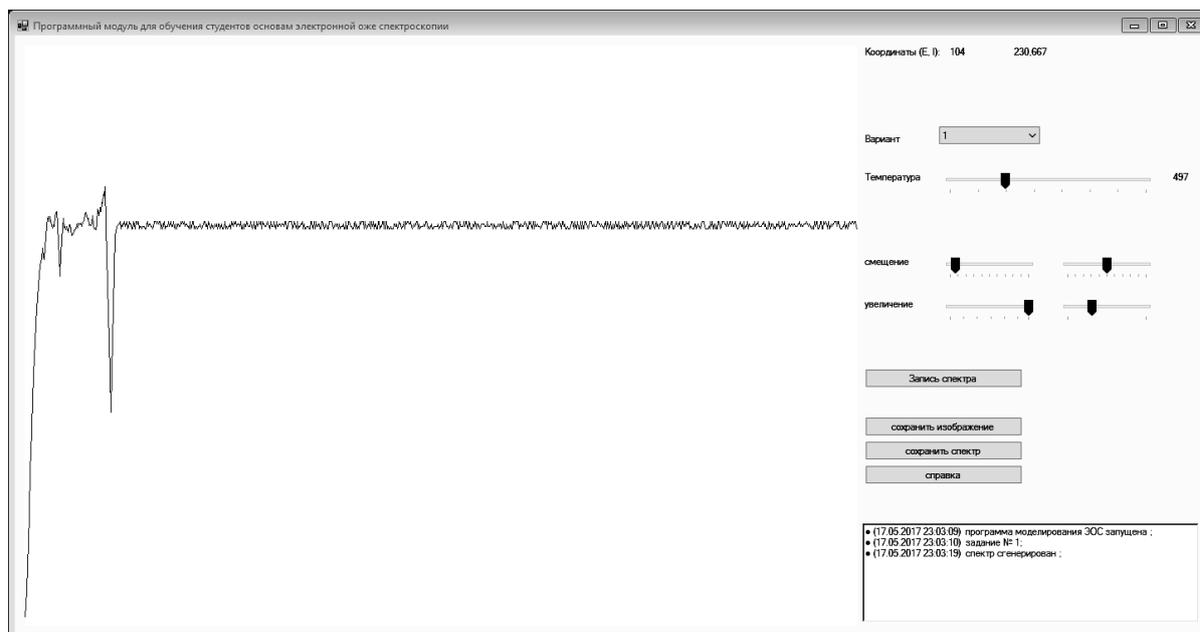


Рис. 3. Внешний вид главной формы программы для моделирования электронной оже-спектроскопии

В программе проводится загрузка файлов с параметрами веществ и файла заданий. Затем, после выбора задания и указания температуры, проводится расчет состава поверхности и формируется конечный спектр. Данный спектр выводится на главное окно программы. Стоит отметить, что в программе реализована возможность сохранить полученный спектр в виде изображения или текстового файла. Программа перебирает все значения энергии и записывает в каждую строку файла значение интенсивности.

Выводы

1. Разработан программный комплекс для обучения студентов основам электронной оже-спектроскопии. Программа рассчитывает состав поверхности с учетом явления сегрегации и моделирует получаемый оже-спектр.

2. В программе реализованы возможности загрузки текстовых файлов со спектрами ЭОС, вывода спектра на экран и сохранения результатов работы в виде текста или изображения. Данный программный модуль может использоваться для обучения студентов основам оже-спектроскопии.

Библиография

1. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. 490 с.
2. Davis L.E., MacDonald N.C., Palmberg P.W., Riach G.E., Weber R.E. Handbook of auger electron spectroscopy: a reference book of standard data for identification and interpretation of auger electron spectroscopy data. physical electronic industries, 1978. 256 p.
3. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 340 с.
4. Шебзухова М.А., Шебзухов А.А., Бжихатлов К.Ч., Люев В.К. Межатомные взаимодействия и термодинамические свойства поверхности жидких металлических растворов // Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы: труды международного междисциплинарного симпозиума, 2018. Вып. 8. С. 235–238.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА КОНДЕНСАЦИИ ЧАСТИЦ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Денисенко В.А., *Соцков В.А., Здравомыслова Л.Х.

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

*sozkov_va@ramler.ru

Разработана базовая компьютерная программа по моделированию роста островковых пленок по модернизированному механизму Странского – Крыстановова. В программе реализованы алгоритмы, согласно которым происходит конденсация частиц в потенциальных ямах, движение конденсируемых частиц осуществляется методом «слепого муравья», либо случайным попаданием на подложку. В результате проведенных исследований показано, что при алгоритме «слепой муравей» заполнение поверхности в 3–4 раза выше, а высота отдельных островков по второму алгоритму в 4–5 раз больше.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, островковые пленки, метод «слепого муравья».

MODELING THE MECHANISM OF CONDENSATION OF PARTICLES ON THE SURFACE OF A SOLID

Denisenko V.A., Sotskov V.A., Zdravomyslova L.K.

Kabardino-Balkarian State University

Developed basic computer program for modeling the growth of the island films at modernizirovanna the mechanism of the Stranski – Kristanova. The program implements algorithms, according to which the condensation of particles in potential wells, the movement of condensed particles is carried out by the method of «blind ant», or a random hit on the substrate. As a result of the research it is shown that the algorithm «blind ant» surface filling is 3–4 times higher, and the height of the individual Islands in the second algorithm is 4–5 times greater.

Keywords: computer modeling, island films, the method of «blind ant».

Свойства тонкой пленки могут сильно отличаться от свойств массивного материала, особенно если толщина пленок очень мала. Эти отличия обусловлены спецификой структуры пленки, которая, очевидно, обусловлена процессами, происходящими во время формирования пленки [1, 2]. Обычно рассматривается три основных механизма роста [3,4]:

Послойный рост по механизму Франка-ван-дер-Мерве относится к случаю, когда атомы пленки сильнее связаны с подложкой, чем друг с другом. В результате этого рост следующего слоя не начинается, пока не завершено формирование предыдущего, то есть имеет место строго двумерный рост.

Островковый рост по механизму Вольмера – Вебера соответствует ситуации, когда атомы пленки сильнее связаны между собой, чем с подложкой. В этом случае трёхмерные островки зарождаются и растут прямо на поверхности подложки.

Послойный-плюс-островковый рост по механизму Странского – Крыстанова представляет собой промежуточный случай между послойным и островковым ростом. После завершения формирования двумерного слоя идет рост трехмерных островков [5].

Процесс формирования пленки весьма сложен и зависит от многих факторов: материала и морфологии поверхности подложки, температуры поверхности, вида конденсируемого материала, способа конденсации и т.д.

Перечень этих факторов столь велик, что построение сколь либо достоверной модели чрезвычайно затруднительно [6].

Целью настоящей работы является исследование конденсации и роста островковых пленок путем создания программ для компьютерного моделирования конденсации и роста островковых пленок по механизму Странского – Крыстанова с различными алгоритмами и построение гипотетической модели конденсации и роста пленок согласно результатам сравнения алгоритма программы и динамики роста и морфологии островковой пленки.

Как видно из представленных схем, в основу построения положено взаимодействие атомов конденсата между собой и атомами подложки, что должно быть положено в основу алгоритма построения для роста пленки. Существенным вопросом является локализация частиц, которые попадают на подложку. Во всех теориях зародышеобразования первым этапом считается столкновение атомов или молекул пара с подложкой. В результате столкновения частицы могут адсорбироваться и прочно закрепиться на подложке, могут через конечный промежуток времени после адсорбции снова испариться, а могут и мгновенно упруго отразиться от подложки или мигрировать по поверхности. Критерием возможности закрепления является существование на поверхности энергетических минимумов – потенциальных ям, в которую попадает частица и закрепляется в ней (механизм Франка-ван дер Мерве). Но действует этот механизм не в 100 % случаев, а выборочно по специально заданному закону или случайным образом. При этом рядом с закрепившейся частицей и на ней самой может образоваться потенциальная яма (механизм Странского – Крыстанова). Сочетание этих двух алгоритмов и дает управляемый механизм Странского – Крыстанова.

Программа [7] предназначена для моделирования морфологии островковых пленок, с целью изучения их структуры при разных входных данных.

Входными параметрами программы являются (слева направо сверху на рис. 1–3):

- размер решетки, на которой происходит моделирование N_1 ;
- количество узлов, являющихся центрами образования островковых структур N_2 ;
- количество вбрасываемых элементов, которые образуют пленки N_3 .

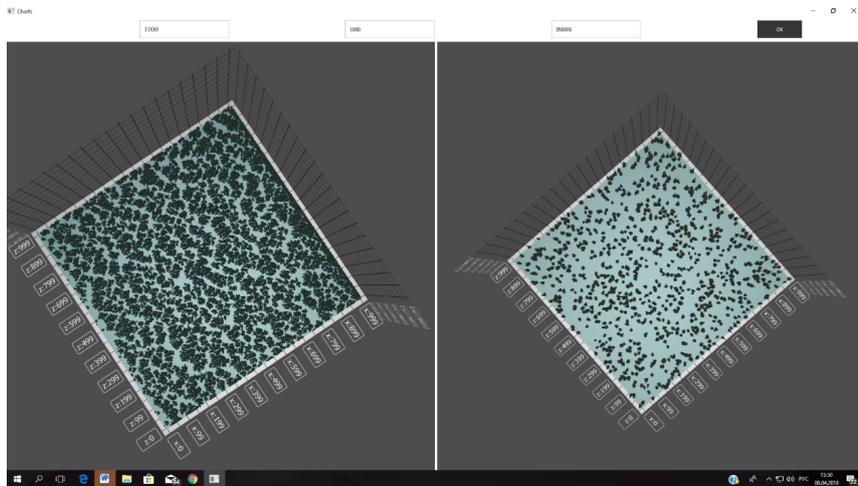


Рис. 1. Изображения островковой пленки, полученные в результате моделирования ($N_1= 1000$; $N_2= 1000$; $N_3= 350000$)

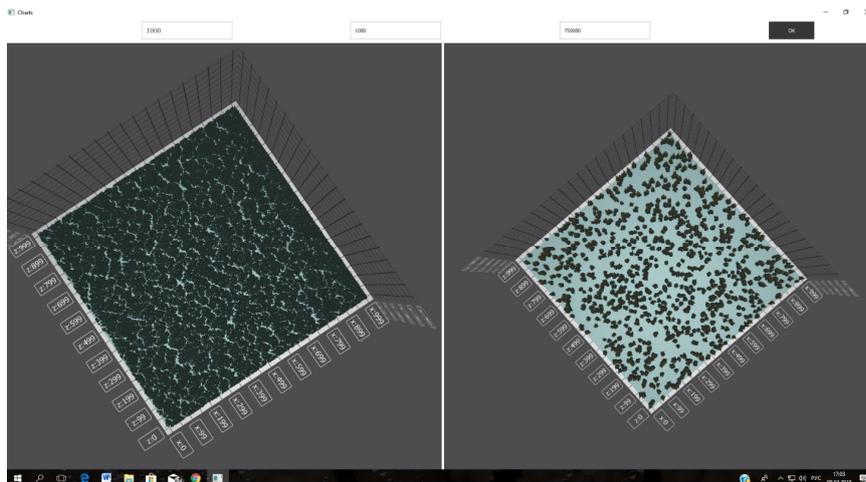


Рис. 2. Изображения островковой пленки, полученные в результате моделирования ($N_1=1000$; $N_2=1000$; $N_3=750000$)

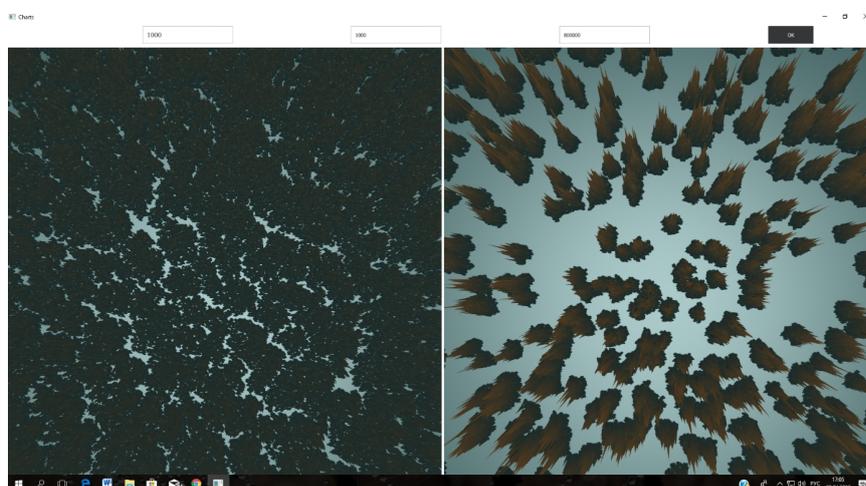


Рис. 3. Изображения островковой пленки, полученные в результате моделирования ($N_1=1000$; $N_2=1000$; $N_3=800000$)

```

0000110000
0000001000
1000001000
0000010001
0001000100
0011000100
0000000100
0000000100
0000010101
0000010011
    
```

Рис. 4. Структура первоначальной решетки

Выходными данными программы являются сведения о структуре смоделированных островковых пленок.

На первом этапе, программа случайным образом размещает на пленке введенное количество элементов, являющихся базисом для формирования островков N_2 . Первоначальная структура пленки сохраняется в виде квадратной матрицы, состоящей из значений 0 и 1. Структура решетки представлена на рис. 4.

Построенная решетка используется для моделирования процесса осаждения частиц и построения пленок. Программа реализована на языке программирования C++, с использованием Qt. В качестве среды программирования использовалась Microsoft Visual Studio 2015 Community Edition.

В программе реализованы 2 алгоритма, согласно которым происходит движение осаждаемых на поверхности частиц.

Согласно первому алгоритму (правая часть рисунков), частица (N_3) случайным образом размещается на поверхности решетки N_1 . Если указанная локация (N_2) не занята, или рядом имеется уже зафиксированная частица, то вбрасываемая частица фиксируется в указанной локации. Если частицу зафиксировать не удастся, то она освобождает текущую локацию (N_1) и десорбируется с поверхности.

Второй алгоритм реализован с помощью метода «слепого муравья» (левая часть рисунков), отличие которого состоит в том, что если указанная локация (N_2) занята, то частица мигрирует по поверхности до попадания в одну из соседних локаций (N_2). При этом направление движения миграции выбирается случайным образом. Предложенный механизм роста является модификацией послойно-плюс-островкового роста по механизму Странского – Крыстанова. В результате моделирования, в программе формируется визуальное представление решеток, построенных по разным алгоритмам. Интерфейс программы представлен на рис. 1.

Как видно из рис. 1–3, морфология роста значительно различается по двум направлениям: степени заполнения поверхности и формы островков.

Степень заполнения для левой части рисунков примерно в 3–4 раза выше, а высота отдельных островков в правой части в 4–5 раз больше, чем в левой. Алгоритм с использованием метода «слепого муравья» увеличивает подвижность частицы на подложке, что сопоставимо, с физической точки зрения, с увеличением энергии частицы или уменьшением силы взаимодействия с подложкой. Подобный процесс может происходить, например, при увеличении температуры подложки. Разработанная программа является базовой для развития моделирования островковых структур и позволяет модифицировать условия конденсации и роста [7].

Библиография

1. Асеев А.Л. Наноматериалы и нанотехнологии для современной полупроводниковой электроники // Российские нанотехнологии. 2016. № 1. С. 97–110.
2. Старостин В.В. Материалы и методы нанотехнологии. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008. 431 с.
3. Майссел Л., Глэнг Р. Технология тонких пленок: справочник: в 2 т. / под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолко. Т. 2. М.: Сов. Радио, 1977. 768 с.
4. Трусов Л.И., Холмянский В.А. Островковые металлические пленки. М.: Металлургия, 1973. 320 с.
5. Физика тонких пленок / под ред. Г. Хасса, М. Франкомба, Р. Гофмана. Т. 8. М.: Мир, 1978. 359 с.
6. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности / отв. ред. В.И. Сергиенко. М.: Наука, 2006. 490 с.
7. Свид. № 2018662798. Российская Федерация. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. Моделирование морфологии и роста островковых пленок / Денисенко В.А., Соцков В.А., Сундуков З.А.; заявитель и правообладатель КБГУ (RU), заявлено 05.06.2018; опубликовано 16.10. 2018.

СМАЧИВАНИЕ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА ЖИДКИМИ ИНДИЕМ, ТЕЛЛУРОМ И РАСЧЕТ ИХ МЕЖФАЗНЫХ ЭНЕРГИЙ

Дохов М.П.

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

Vdokhova@yandex.ru

В статье на основе имеющихся в литературе экспериментальных значений углов смачивания проведены вычисления межфазных энергий между твердыми молибденом и вольфрамом и жидкими индием и теллуrom в зависимости от температуры. Показано, что учет температуры, при которой измерен краевой угол, вносит в величину межфазной энергии существенный вклад.

Ключевые слова: краевой угол, поверхностная энергия, межфазная энергия, молибден, вольфрам, индий, теллур.

WETTABILITY OF SOLIDS TUNGSTEN AND MOLIBDENIUM BY MELTED INDIUM, TELLURIUM AND THE CALCULATION OF THEIR INTERFACIAL ENERGIES

Dokhov M.P.

Kabardino-Balkarian State Agrarian University V.M. Kokova

At article using the experimental values, wetting angles, data available in the literature, providing calculations of the interfacial energy between solid molybdenum and tungsten and liquid indium and tellurium in depending on temperature. It is shown that taking into account the temperature at which the contact angle is measured contributes to the value of the interfacial energy of a significant contribution.

Keywords: boundary angle, surface energy, interfacial energy, molybdenum, tungsten, Indium, tellurium.

В некоторых электронных приборах в качестве одного из компонентов фотокатода используется теллур. Для улучшения технических характеристик и надежности приборов стремятся повысить температуру их обезгаживания, которая ограничивается низкой температурой сублимации чистого теллура. Для этой цели используется индий.

В настоящей работе на основе экспериментальных данных углов смачивания Θ и поверхностных энергий σ_{pn} расплавов индия и теллура вычислены межфазные энергии $\sigma_{тж}$ систем: вольфрам–индий, вольфрам–теллур; молибден–индий, молибден–теллур.

В работе [1] были изучены углы смачивания вольфрама и молибдена индием в температурном интервале 433–973 К. Авторами было установлено, что в данном температурном интервале индий не смачивает вольфрам и молибден, и значения краевых углов остаются постоянными и равными для вольфрама 140°, для молибдена 152°.

Смачивание теллуrom этих металлов авторы изучали в температурном интервале 723–923 К. Выше этой температуры было невозможно измерить Θ , так как вследствие интенсивного испарения жидкого теллура наблюдалось искажение формы капли.

Для расчетов нами использованы поверхностные энергии твердых вольфрама и молибдена, измеренные высокоточным компенсационным методом «нулевой ползучести» в работе [2]

$$\sigma_{mn}(W) = 2670 \text{ мДж} / \text{м}^2; \sigma_{mn}(Mo) = 2620 \text{ мДж} / \text{м}^2 - \text{при их температурах плавления.}$$

Температурные коэффициенты поверхностных энергий твердых вольфрама и молибдена $\Delta\sigma_{mn} / \Delta T$ заимствованы из работы [3].

В качестве примера проведем процедуру расчета σ_{mn} вольфрама при температуре, при которой измерен краевой угол, образуемый расплавом индия на поверхности твердого вольфрама. Ниже покажем методику расчета межфазной энергии в указанной системе.

Сначала найдем поверхностную энергию вольфрама при температуре 433 К по формуле:

$$\sigma_{mn} = \sigma_{mn}(nl) + (T_{nl} - T_{изм}) \cdot \Delta\sigma_{mn} / \Delta T. \quad (1)$$

Подставив в (1) числовые значения, получим:

$$\sigma_{mn} = 2670 + (3668 - 433) \cdot 0,17 = 3220 \text{ мДж} / \text{м}^2. \quad (2)$$

Здесь и в дальнейших расчетах результаты округлены до целых чисел.

Теперь вычислим межфазную энергию между индием и вольфрамом.

Воспользовавшись уравнением Юнга, имеем:

$$\sigma_{mj} = \sigma_{mn} - \sigma_{pn} \cos \Theta. \quad (3)$$

Подставляя в (3) значения величин, получим:

$$\sigma_{mj} = 3220 - 556 \cos 140^\circ = 3220 + 556 \cdot 0,766 = 3646 \text{ мДж} / \text{м}^2. \quad (4)$$

Поскольку работа адгезии жидких индия и теллура к вольфраму и молибдену вычислена авторами [1], то их здесь мы не приводим.

По такой же схеме проведены расчёты для других систем при разных температурах. Результаты вычислений межфазных энергий исследованных систем представлены в табл. 1, 2 и 3.

Таблица 1

Результаты вычислений в системах: W–In, Mo–In в зависимости от температуры

№ п/п	Т, К	In						
		W				Mo		
		Θ, град	σ _{pn}	σ _{mn}	σ _{mj}	Θ, град	σ _{mn}	σ _{mj}
1	433	140	556	3220	3646	152	3063	3556
2	473	140	552	3217	3640	152	3056	3543
3	523	140	548	3205	3625	152	3047	3531
4	573	140	544	3196	3613	152	3038	3518
5	623	140	540	3188	3602	152	3029	3506
6	673	140	535	3179	3589	152	3020	3492
7	723	140	531	3171	3578	152	3011	3480
8	773	140	527	3162	3565	152	3002	3467
9	823	140	522	3154	3554	152	2993	3454

Из табл. 1 следует, что вольфрам и молибден вплоть до 823 К не смачиваются жидким индием. Из таблицы также следует, что σ_{mj} вольфрама и молибдена в контакте с индием при всех температурах больше соответствующих значений σ_{mn} вольфрама и молибдена. С увеличением температуры значения величин σ_{mn} и σ_{mj} линейно уменьшаются.

Таблица 2

Результаты вычислений σ_{mj} в системе: Te–W в зависимости от температуры

№ п/п	T, K	Te				
		W				
		σ_{pn}	$\Theta, град$	σ_{mn}	σ_{mj}	W_A
1	723	179	124	3171	3271	79
2	773	175	118	3162	3244	93
3	823	172	110	3154	3213	113
4	873	168	102	3145	3180	133
5	923	165	94	3137	3148	153
6	1073	154	70	3111	3058	207

В табл. 2 наряду с другими величинами приведены рассчитанные нами величины работ адгезии теллура к вольфраму. Заметим, что в системе Te–W авторы приводят одно и то же значение $\sigma_{pn} = 178 \text{ мДж} / \text{м}^2$ при всех температурах. Поэтому, используя имеющийся в литературе температурный коэффициент поверхностной энергии теллура, равный $\Delta\sigma_{pn} / \Delta T = -0,07 \text{ мДж} / (\text{м}^2 \cdot \text{K})$, мы провели расчет σ_{pn} теллура для каждой температуры.

По данным авторов, на молибденовых подложках теллур растекается полностью при температуре плавления в течение 15 минут за счет химического взаимодействия компонентов. Вычислим поверхностную энергию твердого молибдена при температуре плавления теллура по формуле:

$$\sigma_{mn}(Mo) = \sigma_{mn}(nl) + [T_{nl}(Mo) - T(Te)] \cdot \Delta\sigma_{mn} / \Delta T, \quad (5)$$

где $T(Te)$ – температура, при которой измерен угол смачивания.

Подставляя численные значения величин, получим:

$$\sigma_{mn}(Mo) = 2620 + (2893 - 723) \cdot 0,18 = 3011 \text{ мДж} / \text{м}^2. \quad (6)$$

Межфазная энергия определится по формуле:

$$\sigma_{mj}(Mo - Te) = \sigma_{mj} - \sigma_{pn} = 3011 - 179 = 2832 \text{ мДж} / \text{м}^2. \quad (7)$$

В (7) учтено, что при полном смачивании $\Theta = 0^\circ$, и косинус нуля равен единице.

Таблица 3

Результаты вычислений σ_{mj} в системе Te–Mo в зависимости от температуры

№ п/п	T, K	Te				
		Mo				
		σ_{pn}	$\Theta, град$	σ_{mn}	σ_{mj}	W_A
1	723	179	0	3011	2832	358
2	773	175	0	3002	2827	350
3	823	172	0	2993	2821	344
4	873	168	0	2984	2816	336
5	923	165	0	2975	2810	330
6.	1073	154	0	2948	2794	308

Во всех трех таблицах межфазные характеристики измеряются в $\text{мДж} / \text{м}^2$. Из табл. 3 следует, что при $\Theta = 0^\circ$ $\sigma_{mj} < \sigma_{mn}$.

Выводы

1. По известным экспериментальным значениям температурных коэффициентов твердых вольфрама и молибдена их поверхностные энергии приведены к температурам, при которых измерены углы смачивания этих металлов жидкими индием и теллуrom.

2. Рассчитаны межфазные энергии $\sigma_{тж}$ указанных выше переходных металлов на границах жидких индия и теллура.

3. Показано, что при краевом угле $\Theta > 90^\circ$ межфазная энергия всегда больше, чем поверхностная энергия твердого тела, а при $\Theta < 90^\circ$ межфазная энергия $\sigma_{тж} < \sigma_{тп}$.

Библиография

1. Натапова Р.И., Казакевич З.А., Жемчужина Е.А., Тарасова А.Б. Смачивание тугоплавких металлов расплавами теллура, сурьмы и их сплавами // Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова Думка, 1976. С. 112–117.

2. Дигилов Р.М., С.Н. Задумкин, Кумыков В.К., Хоконов Х.Б. Измерение поверхностного натяжения тугоплавких металлов в твердом состоянии // Физика металлов и металловедение. 1976. Т. 41, № 5. С. 979–982.

3. Хоконов Х.Б., Таова Т.М., Шебзухова И.Г., Кумыков В.К., Алчагиров Б.Б. Поверхностная энергия и натяжение металлов и двойных металлических сплавов в твердом состоянии // Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы: труды международного и междисциплинарного симпозиума. Нальчик–Ростов-на-Дону–Грозный–Шепси. 2018. Т. 8. С. 5–20.

КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ КАСКАДНОГО ТИПА ДЛЯ ОПИСАНИЯ СПЕКТРОВ ИЗЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ПРИ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЯХ

Бекулова И.З., Кацibaева А.Х., *Хоконов М.Х.

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

*khokon6@mail.ru

С помощью решения кинетического уравнения каскадного типа изучен многофотонный процесс излучения гамма квантов больших энергий, возникающих при прохождении электронов с энергиями 150 и 240 ГэВ через ориентированные кристаллы кремния и германия. Адекватность такой модели подтверждается удовлетворительным согласием расчётов с экспериментом. Показано, что охлаждение кристалла приводит к существенному росту интенсивности излучения в максимуме.

Ключевые слова: ориентированный кристалл, генерация гамма квантов, каскадное кинетическое уравнение.

DESCRIPTION OF HIGH ENERGY ELECTRON RADIATION BY MEANS OF THE CASCADE KINETIC EQUATION

Bekulova I.Z., Katsibaeva A.Kh., Khokonov M.Kh.

Kabardino-Balkarian State University

Multiphoton process of hard gamma quanta emission during penetration of 150 and 240 GeV electrons through oriented silicon and germanium crystals has been analysed by means of the solution of the cascade equation. The consistency of such model is confirmed by the satisfactory agreement with experiments. It has been shown that cooling of the crystal gives rise to essential increase of the radiation intensity in the maximum of the spectrum.

Keywords: oriented crystal, gamma quanta generation, cascade kinetic equation.

Экспериментальное изучение эффектов сильного поля квантовой электродинамики (КЭД) впервые стало возможным почти 30 лет назад, когда появились результаты по излучению электронов с энергиями выше 100 ГэВ в ориентированных кристаллах (ОК) [1]. Под сильными полями мы понимаем электромагнитные поля, напряжённость которых порядка или выше критического поля Швингера $E_c = 10^{16}$ эВ/см. Такое стало возможным благодаря высоким энергиям электронов, Лоренц-фактор которых $\gamma > 10^5$, то есть при энергиях электронов $E > 100$ ГэВ.

Здесь $\gamma = (1 - \beta^2)^{-1/2}$; $\beta = v/c$; v – скорость электрона; c – скорость света в вакууме; $E = \gamma mc^2$ – энергия электрона (не путать с обозначением напряжённости электрического поля E); m – масса покоя электрона.

Напряжённость электростатического поля непрерывного потенциала атомных цепочек в ОК достигает $E \sim 10^{11}$ эВ/см. Тогда в собственной системе отсчёта электрона это поле будет в γ раз больше и достигнет значений E_c . Таким образом, при достижимых на сегодня энергиях становится

возможным наблюдать эффекты сильного поля в ОК, поскольку безразмерный параметр сильного поля Швингера $\chi = E / E_c \geq 1$. Спустя 10 лет после экспериментов с ОК появилась альтернатива для изучения КЭД в сильных полях в виде лазеров тера и пета-ваттной мощности, через поля которых пропускается пучок ультрарелятивистских электронов [2].

Более того, лазерные источники излучения (ЛИИ) с пета-ваттными установкам позволяют достигать $\chi \sim 1$ уже при энергиях электронов в несколько ГэВ, что невозможно в ОК. Тем не менее, необходимость совместить дорогостоящую пета-ваттную лазерную установку с ускорителем делает такие исследования в настоящее время невозможными. В работе [3] реализовано взаимодействие электронов с энергией в несколько десятков ГэВ с тера-ваттным лазером, когда было достигнуто значение $\chi \approx 0.25$ при $E=46.6$ ГэВ, что позволило впервые наблюдать первые четыре гармоники в спектре излучения. В ОК при энергиях 100-200 ГэВ в тяжёлых кристаллах достигаются значения $\chi \sim 10$.

ОК и ЛИИ пета-ваттной мощности обладают тем общим свойством, что в обоих случаях проявляются такие эффекты сильного поля, как генерация высших гармоник в спектре и многофотонный стохастический характер излучения [4, 5, 6]. Целью данной работы является анализ такого многофотонного характера излучения и его влияния на спектр измеряемой в экспериментах интенсивности излучения. В отличие от традиционного компьютерного моделирования [7] мы исходим из аналитического решения кинетического каскадного уравнения, предложенного в [4].

Наша задача заключается в нахождении вероятности $W_\omega(E, t) d\omega$ того, что к моменту времени t электрон с начальной энергией E_0 потеряет на излучение энергию, лежащую в интервале $(\omega, \omega + d\omega)$. Функция распределения $W_\omega(E, t)$ нормирована на единицу и при $t \rightarrow 0$ удовлетворяет начальному условию $W_\omega \rightarrow \delta(\omega)$. В экспериментах измеряется спектр интенсивности излучения $I_\omega(E, t) = \omega W_\omega(E, t)$, который определяет энергию излучения в заданном интервале $(\omega, \omega + d\omega)$. Отметим, что ω в этих выражениях есть суммарная энергия всех фотонов, излучённых одним электроном.

Эволюция функции распределения электронов $W_\omega(E, t)$ определяется уравнением каскадного типа [4]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial W_\omega(E, t)}{\partial t} = & \int_0^\omega W_{\omega-u}(E, t) v_u E_0 - \omega + u du \\ & - \int_0^{E_0-\omega} W_\omega(E, t) v_u E_0 - \omega du \end{aligned} \quad (1)$$

где $v_\omega(E, d\omega)$ – вероятность излучения за единицу времени. Эту величину мы вычисляли в приближении постоянного поля (ППП) с учётом квантовых эффектов отдачи фотона и влияния спина на излучение. Кроме того, нами предполагалось, что полное сечение излучения V_0 не зависит от энергии электрона E , что оправдано при больших энергиях. В этом случае решение уравнения (1) имеет вид [4]:

$$W_\omega(E, t) = \sum_{k=0}^{\infty} P_k(t) g_\omega^{(k)}(E_0), \quad (2)$$

где $P_k(t) = \frac{\xi^k}{k!} e^{-\xi}$ – распределение Пуассона; $\xi = v_0 t$; функции $g_\omega^{(k)}$ нормированы на единицу и определяются из рекуррентного соотношения:

$$g_\omega^{(k)}(E_0) = \int_0^\omega g_{\omega-u}^{(k-1)}(E_0 - u) g_u(E_0) du, \quad (3)$$

где исходное нормированное дифференциальное сечение излучения одного фотона есть $g_{\omega}^{(1)}(E)/v_{\omega} = v_{\omega}^{-1} E^{-1} v_0$. В ППП эта величина зависит только от расстояния до атомной цепочки в ОК r , $g_{\omega}^{(1)}(E) \propto v_{\omega}^{-1} E^{-1} r^{-1} v_0 r^{-1}$ имея максимум на расстояниях $r \sim a_{TF}$ и быстро спадая с увеличением r , здесь $a_{TF} \sim (0.1-0.2) E$ – параметр экранирования Томаса – Ферми.

Исходные сечения брались нами в ППП и усреднялись по всем поперечным координатам по статистически равновесному распределению в поперечном фазовом пространстве для реалистичного атомного потенциала Дойля–Тёрнера при заданных значениях поперечной энергии электрона \mathcal{E} и его углового момента μ [4]. После этого проводилось ещё одно усреднение по начальной функции распределения электронов по \mathcal{E} и μ для заданного угла влёта в кристалл θ_0 . Вторичные эффекты многократного рассеяния электронов на атомах кристалла и уменьшение поперечной энергии при излучении мы не учитывали.

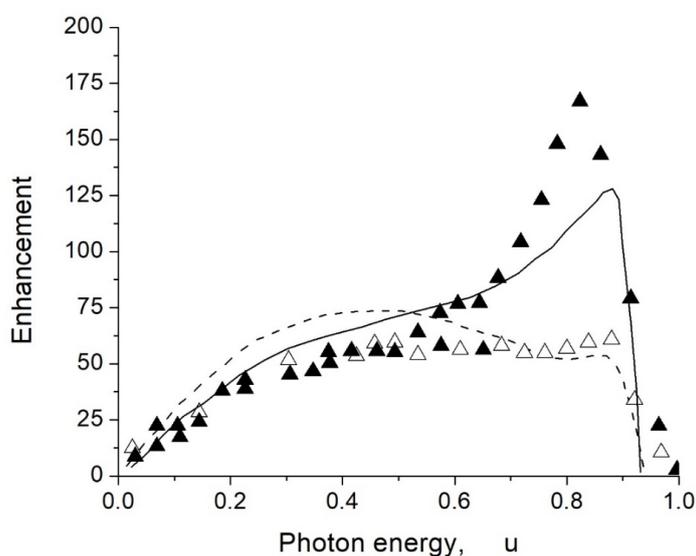


Рис. 1. Спектр интенсивности излучения электронов с энергией 240 ГэВ в кремнии <110> с толщиной 600 мкм. Символы и кривые – эксперимент [8] и теория, соответственно.

Чёрные символы и сплошная кривая – для углов влёта электронов в кристалл $\delta\theta_0$ лежащих в интервале [0–7] мкрад; светлые символы и пунктирная кривая для $\delta\theta_0$ в интервале [11–15] мкрад

На рис. 1 показано сравнение нашего расчёта (сплошные линии) с экспериментами в ЦЕРН (треугольные символы) [8] для электронов с энергией 240 ГэВ, падающих на кристалл кремния с толщиной 600 мкм в направлении <110> для двух интервалов углов падения. По оси ординат отложено отношение интенсивности излучения в кристалле от той же величины в разориентированной мишени, а именно величина I_{ω} / I_{am} , где $I_{am} = z / EL_{rad}$; z – толщина кристалла; L_{rad} – радиационная длина в аморфном веществе (для кремния $L_{rad}=10.2$ см). По оси абсцисс отложена энергия фотонов в единицах начальной энергии электронов, $u = \omega / E$. Критический угол в данном случае $\theta_L = 30$ мкрад [1]. Из рис. 1 видно, что в области максимума интенсивность излучения в ОК примерно в 175 раз превышает интенсивность в аморфном веществе, причём это превышение сильно зависит от угла влёта в кристалл.

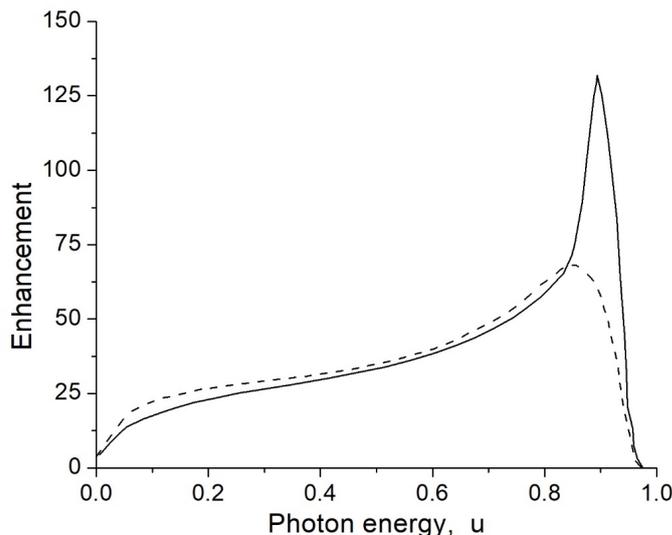


Рис. 2. То же, что на рис. 1, но для германия $\langle 110 \rangle$ с толщиной 200 мкм для $E = 150$ ГэВ при разных температурах кристалла: 100 К (сплошная кривая) и 293 К (пунктирная линия); углы влёта электронов в кристалл $\theta_m < 7$ мкрад

На рис. 2 показаны рассчитанные нами спектры интенсивности излучения электронов с энергией 150 ГэВ в кристалле германия при разных температурах. В данном случае $\theta_L = 54$ мкрад при температуре 293 К. Из рис. 2 следует, что понижение температуры в указанных пределах приводит к существенному росту интенсивности в максимуме в 1.5 раз. Причина такого роста интенсивности заключается в увеличении глубины потенциальной ямы атомной цепочки при охлаждении кристалла. Так, в рассматриваемом случае глубина ямы составляет 202 эВ при 273 К и 260 эВ при 100 К.

Можно заключить, что в области энергий 150–240 ГэВ каскадная теория удовлетворительно описывает экспериментальные данные по спектру интенсивности излучения. Интенсивность в максимуме возрастает 1.5 раз при охлаждении кристалла до 100 К, что может быть легко измерено в эксперименте.

Библиография

1. Uggerhoj U.I. The interaction of relativistic particles with strong crystalline fields // *Reviews of Modern Physics*. 2005. V. 77. P. 1131–1171.
2. Di Piazza A., Muller C., Hatsagortsyan K. Z., Keitel C. H. Extremely high-intensity laser interactions with fundamental quantum systems // *Reviews of Modern Physics*. 2012. V. 84. P. 1177–1228.
3. Bula C., McDonald K.T., Prebys E.J. et.al. Observation of nonlinear effects in Compton scattering // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 76, N.17. P. 3116–3119.
4. Хоконов М.Х. Каскадные процессы потерь энергии на излучение жёстких фотонов // *ЖЭТФ*. 2004. Т. 126, вып. 4 (10). С. 799–818.
5. Di Piazza A., Hatsagortsyan K.Z., and Keitel C.H. Quantum radiation reaction effects in multiphoton Compton scattering // *Phys. Rev. Lett.* 2010. V. 105, N 22. P. 220403.
6. Li J.-X., Chen Y.-Y., Hatsagortsyan K.Z., Keitel Ch.H. Angle-resolved stochastic photon emission in the quantum radiation-dominated regime // *Scientific Reports*. 2017. V. 7, N 11556.
7. Khokonov M.Kh. Influence of electromagnetic radiation on the angular distributions of electrons in oriented crystals // *Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res. B*. 1996. V. 119. P. 63–66.
8. Medenwaldt R.R., Moller S.P., Tang-Peterson S. et. al. Investigations of the coherent hard photon yields from (50–300) GeV/c electrons/ positrons in the strong crystalline fields of diamond, silicon and germanium crystals // *Phys. Lett.* 1990. B. V. 242. P. 517–523.

ХИМИЯ

УДК 541

ПРОСТРАНСТВО ФОРМИРОВАНИЯ КОНТАКТОВ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ (НАНОВОЛОКНА)– ПОЛИМЕРНАЯ МАТРИЦА В НАНОКОМПОЗИТАХ

Атлуханова Л.Б.¹, *Козлов Г.В.²

¹*Дагестанский государственный медицинский университет, г. Махачкала*

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

*i_dolbin@mail.ru

Показано сильное влияние размерности пространства (включая фрактальное), в котором формируется структура нанокomпозитов полимер/углеродные нанотрубки на уровень межфазной адгезии в этих наноматериалах. При размерностях $d \leq 1$ формирование контактов полимерная матрица–нанонаполнитель невозможно. Указанная структура пространства определяется структурой кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок или нановолокон. Предложенная модель дает возможность количественной трактовки ряда полученных ранее экспериментальных данных.

Ключевые слова: нанокomпозит, углеродные нанотрубки (нановолокна), кольцеобразные формирования, показатель Херста, связность среды, неоднородность.

THE SPACE OF FORMATION OF CONTACTS CARBON NANOTUBES (NANOFILAMENTS)–POLYMER MATRIX IN NANOCOMPOSITES

Atlukhanova L.B.¹, *Kozlov G.V.²

¹*Dagestan State Medical University*

²*Kabardino-Balkarian State University*

The strong influence of space dimension (including fractal one), in which structure of nanocomposites polymer/carbon nanotubes is formed, on level of interfacial adhesion in these nanomaterials has shown. At dimensions $d \leq 1$ formation of contacts polymer matrix-nanofiller is impossible. The indicated structure of space is defined by structure of annual formations of carbon nanotubes or nanofilaments. The proposed model gives possibility of quantitative treatment of number of obtained earlier experimental data.

Keywords: nanocomposite, carbon nanotubes (nanofilaments), Herst exponent, annual formations, medium connectivity, nonhomogeneity.

Введение

Как известно, углеродные нанотрубки (нановолокна) обладают очень высоким продольным модулем упругости (1000–2000 ГПа) и низкой поперечной жесткостью [1]. Эти факторы совместно с большим отношением длина/диаметр (высокой степенью анизотропии), характерным для указанных нанонаполнителей, приводят к формированию ими кольцеподобных структур, внешне похожих на макромолекулярные клубки [2, 3]. Это обстоятельство уже отмечалось в литературе. Так, авторы [2] предположили, что кольцеподобные структуры углеродных нанотрубок можно рассматривать как макромолекулярные клубки в полуразбавленных растворах. Авторы [4] использовали формулу Флори для стержнеобразных макромолекул в случае определения порога перколяции углеродных нанотрубок в полимерном нанокompозите. Тем не менее такие примеры являются достаточно редкими и не носят систематический характер.

Евклидова геометрия предполагает четыре возможных размерностей объектов (пространств) d , в которых протекают те или иные реальные процессы: точка ($d=0$), линия ($d=1$), плоскость ($d=2$) и объем ($d=3$). Как известно, структура формирующихся фрактальных объектов критическим образом зависит от размерности евклидова пространства, в котором они формируются. Наиболее простой пример такой зависимости фрактальной размерности d_f диффузионно-контролируемых кластеров приведен в работе [5]:

$$d_f = \frac{5d}{6} \quad (1)$$

для $d=2-6$, где в указанном интервале d величина d_f изменяется в пределах $\sim 1,67-5,0$.

Целью настоящей работы является определение размерности пространства, в котором формируется структура нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна) и исследование ее влияния на некоторые характеристики указанных нанокompозитов.

Эксперимент

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

В качестве нанонаполнителя использованы углеродные нанотрубки (УНТ) марки «Таунит», имеющие наружный диаметр 20–70 нм, внутренний диаметр 5–10 нм и длину 2 мкм и более. В исследуемых нанокompозитах ПП/УНТ содержание таунита варьировалось в пределах 0,25–3,0 масс. %. Кроме того, использованы многослойные углеродные нановолокна (УНВ) с числом слоев 20–30 и диаметром 20–30 нм с длиной порядка 2 мкм. Содержание УНВ в нанокompозитах ПП/УНВ варьировалось в пределах 0,15–3,0 масс. %.

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

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 11262-80. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000, производство Тайвань, при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Результаты и их обсуждение

Радиус кольцеподобных структур УНТ (УНВ) $R_{\text{УНТ}}$ можно определить с помощью следующего перколяционного соотношения [6]:

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

где φ_n – объемное содержание нанонаполнителя; $L_{\text{УНТ}}$ и $r_{\text{УНТ}}$ – длина и радиус углеродной нанотрубки (нановолокна) соответственно.

Величина φ_n рассчитывалась согласно хорошо известной формуле [7]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (3)$$

где W_n – массовое содержание нанонаполнителя; ρ_n – его плотность, определяемая для наночастиц следующим образом [7]:

$$\rho_n = 188(D_{\text{УНТ}})^{1/3}, \text{ кг/м}^3, \quad (4)$$

где $D_{\text{УНТ}}$ – диаметр углеродной нанотрубки (нановолокна), который дается в нм.

Размерность пространства d , в котором протекает тот или иной процесс, можно определить с помощью следующего уравнения [8]:

$$2H = \frac{d'_s}{d}, \quad (5)$$

где H – показатель Херста; d'_s – эффективная спектральная размерность среды, отражающая ее фракталоподобную структуру [9].

Показатель Херста H определяется следующим образом [8]:

$$H = \frac{1}{d_w}, \quad (6)$$

где d_w – размерность случайных блужданий на фрактале, связанная с его размерностью D_f соотношением Аарони–Штауффера [10]:

$$d_w = D_f + 1. \quad (7)$$

В свою очередь, эффективная спектральная размерность d'_s определяется согласно уравнению [9]:

$$d'_s = 2(1-h), \quad (8)$$

где h – показатель неоднородности среды ($0 < h < 1$), обращающийся в нуль только для однородных образцов, который определяется следующим образом [11]:

$$h = \frac{D_f - 1}{2}. \quad (9)$$

Как следует из уравнений (5)–(9), для оценки параметров H и d'_s необходимо знание размерности кольцеподобных структур УНТ (УНВ) D_f , которая определена согласно методике [3]. Отметим, что размерность D_f является истинной структурной характеристикой, поскольку она описывает распределение элементов кольцеподобных формирований УНТ (УНВ) в пространстве [7]. Расчет величины $R_{\text{УНТ}}$ согласно уравнению (2) показал ее снижение по мере роста φ_n . При наибольших из использованных значений φ_n , соответствующих $W_n=3,0$ масс. %, указанные зависимости имеют тенденцию выхода на асимптотическую ветвь, что предполагает достижение кольцеподобными структурами УНТ или УНВ своих минимальных значений $R_{\text{УНТ}}$. По аналогии с макромолекулярными клубками это означает достижение максимально плотной кольцеподобной структуры с максимальным предельным значением ее фрактальной размерности $D_f(D_f^{np})$, которая определяется согласно уравнению [12]:

$$D_f^{np} = \frac{4(d+1)}{7}, \quad (10)$$

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

Далее для оценки величины D_f можно использовать модель необратимой агрегации, которая описывает процессы полимеризации (формирования макромолекулярного клубка) и дает следующее соотношение для определения радиуса агрегата частиц R_{agr} [13]:

$$R_{agr} \sim c_0^{-1/(d-D_f)}, \quad (11)$$

где c_0 – исходная концентрация агрегирующихся частиц.

Коэффициент в соотношении (11) можно определить при следующих условиях: $R_{acr}=R_{УНТ}$, $c_0=\varphi_n$ и $D_f=D_f^{np}$. Значения $R_{УНТ}$ и φ_n приняты для $W_n=3,0$ масс. %. Как показали оценки, согласно указанному соотношению, величина D_f растет по мере увеличения φ_n (снижения $R_{УНТ}$) от 1,91 до 2,29 для нанокompозитов ПП/УНТ и от 1,76 до 2,21 для нанокompозитов ПП/УНВ.

На рис. 1 показана взаимосвязь размерности D_f кольцеподобных структур УНТ (УНВ) и размерности пространства d , в котором эти структуры формируются. Как следует из приведенного графика, увеличение d приводит к снижению D_f , что положительно сказывается на свойствах нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна) [3].

Наиболее эффективны в упрочнении полимерных нанокompозитов прямолинейные углеродные нанотрубки (нановолокна), т.е. имеющие размерность $D_f=1,0$ и $R_{\infty} \rightarrow \infty$ [14]. Из уравнения (9) следует, что величина $D_f=1,0$ может быть получена только для однородных сред, имеющих $h=0$ и $d'_s=2,0$ [9].

Кроме того, для евклидовых пространств, где выполняется правило $d_s=d$ [15], также может быть получено $D_f=1,0$. Следовательно, полученное из графика рис. 1 условие $D_f=1,0$ при $d=2,0$ является частным случаем этого правила, которое справедливо для $d=2-6$ [15]. Это означает, что условие $D_f=1,0$ достигается при контакте полимерная матрица–углеродные нанотрубки (нановолокна) либо по поверхности ($d=2$), либо по объему ($d=3$) последних. Такой эффект может быть достигнут функционализацией указанных нанонаполнителей [7, 14], а также рядом специальных методов получения нанокompозитов [14].

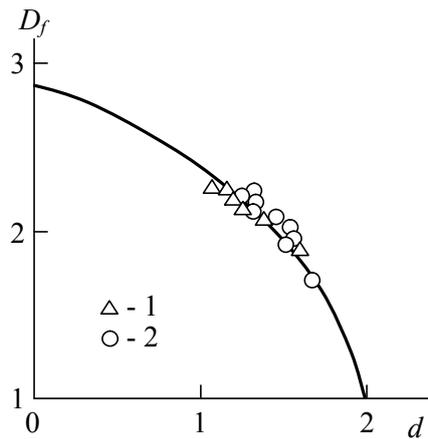


Рис. 1. Взаимосвязь размерности D_f кольцеподобных структур УНТ (УНВ) и размерности пространства их формирования d для нанокompозитов ПП/УНТ (1) и ПП/УНВ (2)

Как следует из уравнения (2), радиус кольцеподобных структур УНТ (УНВ) $R_{УНТ}$ при фиксированной геометрии нанонаполнителя ($L_{УНТ}$, $r_{УНТ}$) определяется только его содержанием φ_n . Это обстоятельство предполагает, что размерность пространства d , в котором формируются контакты (взаимодействие) углеродных нанотрубок (нановолокон) и полимерной матрицы, определяется величиной $R_{УНТ}$. На рис. 2 приведена зависимость $d(R_{УНТ}^{1/2})$ (такая форма указанной зависимости выбрана с целью ее линейризации) для рассматриваемых нанокompозитов. Как можно видеть, получены линейные зависимости $d(R_{УНТ}^{1/2})$, которые аналитически описываются следующими эмпирическими уравнениями:

$$d = 0,063R_{УНТ}^{1/2} + 0,26 \quad \text{для углеродных нанотрубок} \quad (12)$$

и

$$d = 0,068R_{УНТ}^{1/2} + 0,52 \quad \text{для углеродных нановолокон,} \quad (13)$$

где величина $R_{УНТ}$ дается в нм.

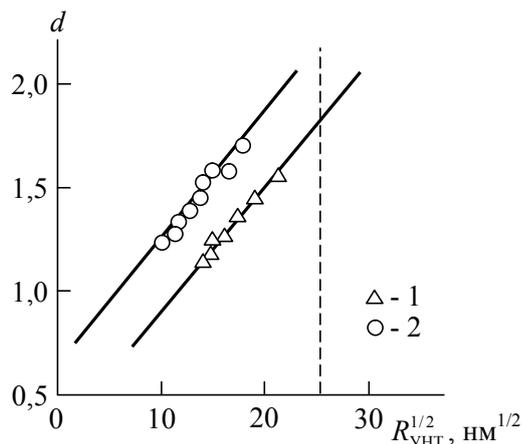


Рис. 2. Взаимосвязь размерности пространства d формирования кольцеподобных структур УНТ (УНВ) и их радиуса $R_{УНТ}$ для нанокompозитов ПП/УНТ (1) и ПП/УНВ (2). Вертикальная штриховая линия показывает переход от кольцеподобных структур к изогнутым незамкнутым УНТ (УНВ)

Рассмотрим критерий перехода кольцеподобных структур УНТ (УНВ) к однородному состоянию, которое характеризуется условием $d=2$ (см. рис. 1). Теоретически для геометрически правильного сворачивания УНТ (УНВ) в кольцо величина $R_{УНТ}=L_{УНТ}/\pi$ или $R_{УНТ}=637$ нм. На рис. 2 это условие показано вертикальной штриховой линией, которое хорошо соответствует критерию $d=2$. Это означает, что указанный критерий разделяет кольцеподобные структуры УНТ (УНВ) и незамкнутые изогнутые углеродные нанотрубки (нановолокна). Согласно модели [9], это является условием перехода от неоднородной фракталоподобной среды ($h>0$) к однородной ($h=0$).

Размерность пространства d , в котором формируются контакты (взаимодействие) нанополюнитель–полимерная матрица, имеет также большое практическое значение. Как известно, уровень межфазной адгезии, характеризуемый безразмерным параметром b_α , оказывает сильное влияние на свойства нанокompозитов, в частности, на их степень усиления [7]. Величину b_α можно определить с помощью следующего перколяционного соотношения [7]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(c\varphi_n b_\alpha)^{1,7}, \quad (14)$$

где E_n и E_m – модули упругости нанокompозита и матричного полимера соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокompозита); c – постоянный коэффициент, равный 2,8 для углеродных нанотрубок [7].

На рис. 3 приведены зависимости $b_\alpha^{1/2}(d)$ для рассматриваемых нанокompозитов. Как можно видеть, указанные зависимости линейны, показывают повышение b_α по мере увеличения d и аналитически описываются следующими эмпирическими уравнениями:

$$b_\alpha^{1/2} = 5,4(d - 1) \text{ для углеродных нанотрубок} \quad (15)$$

и

$$b_\alpha^{1/2} = 3,9(d - 1) \text{ для углеродных нановолокон.} \quad (16)$$

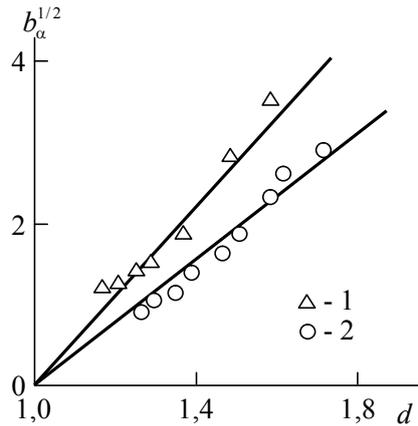


Рис. 3. Зависимость уровня межфазной адгезии, характеризуемого параметром b_α , от размерности пространства d для нанокompозитов ПП/УНТ (1) и ПП/УНВ (2)

Параметр b_α позволяет не только количественную, но и качественную градацию уровня межфазной адгезии. Так, величина $b_\alpha=0$ означает отсутствие межфазной адгезии, $b_\alpha=1,0$ определяет совершенную (по Кернеру) адгезию, а условие $b_\alpha>1,0$ дает критерий реализации эффекта наноадгезии [7]. Согласно уравнениям (15) и (16), величина $b_\alpha=0-117$ для нанокompозитов ПП/УНТ и $b_\alpha=0-61$ для нанокompозитов ПП/УНВ в интервале $d=1-3$, т.е. углеродные нанотрубки (нано волокна) могут дать очень сильный эффект наноадгезии, где уровень межфазной адгезии примерно на два порядка превышает уровень совершенной адгезии по Кернеру.

В заключение рассмотрим практический аспект приложения изложенной выше теоретической модели. В последнее время появился ряд работ (например, [4, 16]), показывающих относительно высокую степень усиления нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки при сверхмалых (порядка 0,10 масс. % и менее) содержаниях нанонаполнителя. Так, в работе [4] для семи нанокompозитов на основе эпоксиполимера ЭД-20, наполненных УНТ, при $W_n=0,0083-0,10$ масс. % (среднее значение $W_n=0,035$ масс. %) получена средняя степень усиления $E_n/E_m=1,11$. Расчет φ_n , согласно уравнениям (3) и (4), при $D_{УНТ}=50$ нм и $W_n=0,035$ масс. % дает среднюю величину 0,00052. Далее уравнение (2) позволяет определить при этих условиях величину $R_{УНТ}=973$ нм, а оценка, согласно уравнению (12), дает $d=2,23$, что, согласно уравнению (15), позволяет получить $b_\alpha=44$. И, наконец, определение теоретической степени усиления, согласно уравнению (14), дает величину $E_n/E_m=1,103$, что превосходно согласуется со средним экспериментальным значением этого параметра $E_n/E_m=1,110$.

Заключение

Результаты настоящей работы продемонстрировали важную роль размерности пространства d , в котором формируются контакты (взаимодействие) полимерная матрица–нанонаполнитель для нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки (нано волокна). Формирование таких контактов невозможно при $d\leq 1$. Размерность d определяется структурой кольцеподобных формирований углеродных нанотрубок (нано волокон). Применение предложенной модели позволяет количественное объяснение полученных ранее экспериментальных результатов.

Библиография

1. Елецкий А.В. Механические свойства углеродных нанотрубок // Успехи физических наук. 2007. Т. 177, № 3. С. 223–274.
2. Schaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites? // Macromolecules. 2007. V. 40, N 24. P. 8501–8517.

3. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Жирикова З.М., Алоев В.З., Карнет Ю.Н. Геометрия углеродных нанотрубок в среде полимерных композитных матриц // *Механика композиционных материалов и конструкций*. 2012. Т. 18, № 1. С. 131–153.
4. Комаров Б.А., Джавадян Э.А., Иржак В.И., Рябенко А.Г., Лесничая В.А., Зверева Г.И., Крестинин А.В. Эпоксисаминные композиты со сверхмалыми концентрациями однослойных углеродных нанотрубок // *Высокомолек. соед. А*. 2011. Т. 53, № 6. С. 897–906.
5. Meakin P. Diffusion-controlled cluster formation in 2–6-dimensional space // *Phys. Rev. A*. 1983. V. 27, N 3. P. 1495–1507.
6. Bridge B. Theoretical modeling of the critical volume fraction for percolation conductivity of fibre-loaded conductive polymer composites // *J. Mater. Sci.Lett*. 1989. V. 8, N 2. P. 102–103.
7. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
8. Зеленый Л.М., Милованов А.В. Фрактальная топология и странная кинетика: от теории перколяции к проблемам космической электродинамики // *Успехи физических наук*. 2004. Т. 174, № 8. С. 809–852.
9. Копельман Р. Динамика экситонов, напоминающая фрактальную: геометрический и энергетический беспорядок // *Фракталы в физике* / ред. Л. Пьетронеро, Э. Тозатти. М.: Мир, 1988. С. 524–527.
10. Стенли Х. Фрактальные поверхности и модель «термита» для двухкомпонентных случайных материалов // *Фракталы в физике* / ред. Л. Пьетронеро, Э. Тозатти. М.: Мир, 1988. С. 463–477.
11. Kozlov G.V., Dolbin I.V., Zaikov G.E. Fractal physical chemistry of polymer solutions // *Polymer Research J*. 2007. V. 1, N 1/2. P. 167–210.
12. Family F. Fractal dimension and grand universality of critical phenomena // *J. Stat. Phys*. 1984. V. 36, N 5/6. P. 881–896.
13. Шогенов В.Н., Козлов Г.В. Фрактальные кластеры в физико-химии полимеров. Нальчик: Полиграфсервис и Т, 2002. 268 с.
14. Moniruzzaman M., Winey K.I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes // *Macromolecules*. 2006. V. 39, N 16. P. 5194–5205.
15. Rammal R., Toulouse G. Random walks on fractal structures and percolation clusters // *J. Phys. Lett. (Paris)*. 1983. V. 44, N 1. P. L13–L22.
16. Эстрин Я.И., Бадамшина Э.Р., Гришук А.А., Кулагина Г.С., Лесничая В.А., Ольхов Ю.А., Рябенко А.Г., Сульянов С.Н. Свойства нанокомпозитов на основе сшитого эластомерного полиуретана и ультрамалых добавок однослойных углеродных нанотрубок // *Высокомолекулярные соединения А*. 2012. Т. 54, № 4. С. 568–577.

СИНТЕЗ N,N-ДИАЛЛИЛАМИНОЭТАНОВОЙ КИСЛОТЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА ЕЕ ОСНОВЕ

*Бегиева М.Б., Кокоева А.А., Геккиева З., Малкандуев Ю.А.

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

*madibeg@mail.ru

Обсуждены условия синтеза нового мономера – N,N-диаллиламиноэтановой кислоты. Реакцией радикальной полимеризации получен новый полимер – поли-N,N-диаллиламиноэтановая кислота. Структуры полученных мономера и полимера подтверждены ИК- и ЯМР-спектроскопией. Кондуктометрическим методом были измерены молярная и удельная значения электропроводности водных растворов аминокислоты, N,N-диаллиламиноэтановой кислоты и поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты. Показано, что наиболее ярко выраженными электропроводящими свойствами обладает – поли-N,N-диаллиламиноэтановая кислота.

Ключевые слова: синтез, мономер, алкилирование, радикальная полимеризация, N,N-диаллиламиноэтановая кислота, поли- N,N-диаллиламиноэтановая кислота, электропроводность.

SYNTHESIS OF N, N-DYLLYLAMINOETHANE ACID AND DETERMINATION OF ELECTRICAL WIRE PROPERTIES MATERIALS ON ITS BASIS

Begieva M.B., Kokoeva A.A., Gekkieva Z., Malkanduev Yu.A.

Kabardino-Balkarian State University

The conditions for the synthesis of a new monomer, N,N-diallylaminoethanoic acid, are discussed. The radical polymerization reaction yielded a new polymer of poly-N, N-diallylaminoethanoic acid. The structure of the obtained monomer and polymer is confirmed by IR and NMR spectroscopy. The conductometric method was used to measure the molar and specific values of the electrical conductivity of aqueous solutions of aminoethanoic acid, N, N-diallylaminoethanoic acid and poly-N, N-diallylaminoethanoic acid. It is shown that poly-N, N-diallylaminoethanoic acid has the most pronounced conductive properties

Keywords: synthesis, monomer, alkylation, radical polymerization, N,N-diallylaminoethanoic acid, poly-N,N-diallylaminoethanoic acid, electroconductivity

Введение

В настоящее время синтезу синтетических полиэлектролитов диаллильной природы уделяется большое внимание [1–3]. Интерес исследователей обусловлен широким спектром применения водорастворимых ионогенных полимеров, поэтому актуальной является проблема синтеза растворимых полиэлектролитов контролируемого состава и строения, выяснения факторов, влияющих на реакционную активность ионогенных мономеров, а также исследование комплекса ценных свойств, которые они приобретают.

Цель нашей работы – синтез нового водорастворимого мономера и полимера диаллильной природы – N,N-диаллиламиноэтановой кислоты и определение электрических свойств мономера и полимера.

Экспериментальная часть

Получение N,N-диаллиламиноэтановой кислоты

N,N-диаллиламиноэтановую кислоту (ДААУК) получали алкилированием α-аминоэтановой кислоты хлористым (бромистым) аллилом [4]. Структура синтезированного мономера – N,N-диаллиламиноэтановой кислоты подтверждена ИК- и ¹³С-ЯМР спектроскопией.

Получение полимера

Поли-N,N-диаллиламиноэтановую кислоту получали в водном растворе реакцией радикальной полимеризации N,N-диаллиламиноэтановой кислоты в присутствии радикального инициатора – персульфата аммония (ПСА) [5].

Структура синтезированного полимера – поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты подтверждена ¹³С-ЯМР спектроскопией.

Методы анализа

Спектры ¹³С ЯМР регистрировались на спектрометре WP-80 фирмы «Брукер» с рабочей частотой на ядрах ¹³С 10.115 МГц при температуре 35–40 °С. В качестве стандарта использовали внешний эталон. Химические сдвиги ¹³С ЯМР приведены в δ-шкале и определялись относительно внешнего стандарта по формуле: δ_{ТМС}=δ + 49,5 м.д.

Точность измерения химических сдвигов составила ±0,03 м.д.

Спектры ИК-спектроскопии

ИК-спектры регистрировались на Spekdord M-82 в области 4000–400 см⁻¹. Тонко измельченный образец полимера смешивается с порошком КВг и прессуется под большим давлением в прозрачные тонкие диски. Толщина прессуемого диска 1 мм; диаметр 12 мм; пропускание 95 %.

Измерение характеристической вязкости полимеров

Значения характеристической вязкости поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты были определены вискозиметрическим методом в 0,1н растворе NaCl при 25 °С. Молекулярные веса определяли по формуле Марка – Куна – Хаувинка:

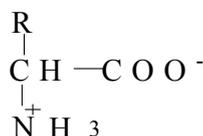
[η]=1,12 × 10⁻⁴ М^{0,82} Коэффициенты К и α были определены для 1н раствора NaCl при 25 °С [6].

Поли-N,N-диаллиламиноэтановую кислоту (ДААУК) использовали с молекулярной массой (M_r=1500–45000).

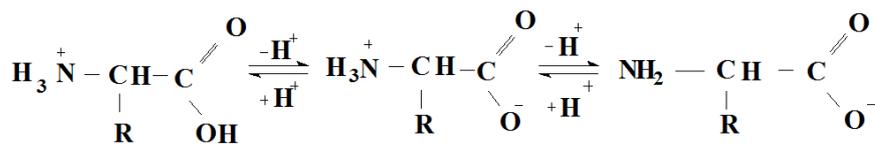
Результаты и их обсуждение

1. Синтез и исследование структуры N,N-диаллиламиноэтановой кислоты

Из литературы известно, что достаточно сложно получать алкилированные α-аминокислоты. В работе [7] авторами было показано, что основные и кислые аминокислоты не реагируют с бромистым аллилом и не образуют продукты замещения. Трудности, возникающие при проведении алкилирования α-аминокислот, по-видимому, связаны с тем, что α-аминокислоты являются амфотерными (биполярными) соединениями и отвечают общей формуле. Для алкилирования α-аминокислоты ее необходимо перевести в анионную форму:



В водном растворе в зависимости от pH среды молекула принимает формы:



Сильнокислая среда

Биполярный ион

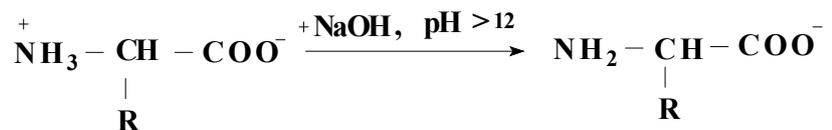
Сильнощелочная среда

Катионная форма

Анионная форма

СХЕМА 1

Депротонирование аминокислоты приводит к образованию анионной формы α -аминокислоты:



в которой основные свойства NH_2 -группы усиливаются, в результате чего возможно протекание реакции алкилирования.

Для синтеза N,N-диаллиламиноэтановой кислоты (ДААУК) – мономера диаллильной природы, в молекуле которой содержались бы функциональные группы как положительно, так и отрицательно заряженные, нами проводилась реакция алкилирования α -аминоэтановой кислоты хлористым аллилом (схема 2):

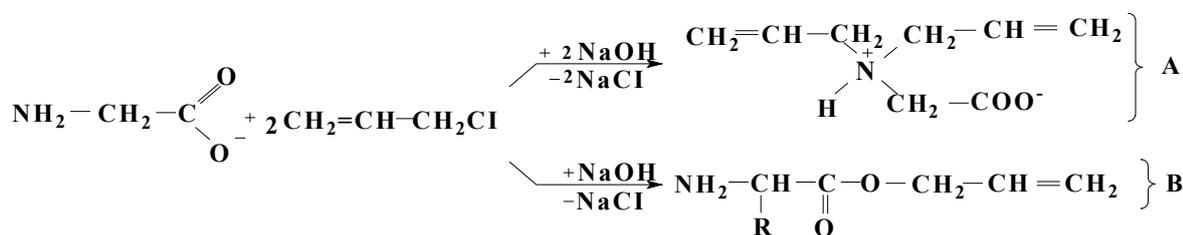


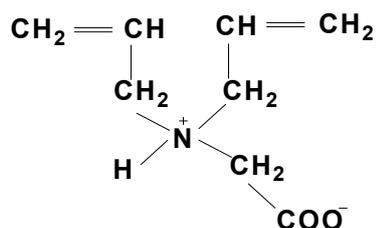
СХЕМА 2

где R = H.

При алкилировании α -аминокислоты теоретически возможно получение продуктов по схеме (А) – алкилирование по аминогруппе и по схеме (В) – с образованием сложного эфира.

Идентификацию образующегося продукта проводили сравнением полос поглощения характеристических групп ИК-спектров. В аминокислоте присутствуют две функциональные группы – NH_2 и $-\text{COO}^-$, для которых характерны полосы поглощения в области $3100\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$ для ассоциированной группы NH_2 и в области $1725\text{--}1680 \text{ см}^{-1}$ для карбоксильной группы $-\text{COO}^-$.

В случае протекания реакции по схеме (А) и получения N,N-диаллиламиноэтановой кислоты формулы:



аналитическим сигналом, служащим подтверждением реакции алкилирования, является присутствие спектра интенсивного поглощения в области 1620 см^{-1} , что характерно для присутствия $\text{C}=\text{C}$ -группы. Не наблюдается полоса поглощения в области $1750\text{--}1735 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об отсутствии сложноэфирной $-\text{COO}$ -группы, и присутствует интенсивная полоса поглощения в области 1485 см^{-1} характерная для деформационных колебаний N^+R_3 -группы.

Таким образом, из анализа ИК-спектра можно сделать вывод о протекании реакции алкилирования по аминогруппе с получением диаллильного мономера в протонированной форме.

Структура углеродного скелета синтезированного мономера – N,N-диаллиламиноэтановой кислоты подтверждена ^{13}C -ЯМР-спектроскопией (табл. 1), данные которой согласуются с результатами ИК-спектроскопии.

Таблица 1

Данные ^{13}C -ЯМР-спектроскопии в D_2O *N,N*-диаллиламиноэтановой кислоты

Образец	^6C или $^6'\text{C}$	^3C	^4C или $^4'\text{C}$	^1C	^2C	^5C или $^5'\text{C}$	^7C или $^7'\text{C}$
ДААУК	–	58.76	58.27	122.12	135.76	180.47	–

2. Исследование реакции полимеризации *N,N*-диаллиламиноэтановой кислоты

Радикальную полимеризацию *N,N*-диаллиламиноэтановой кислоты осуществляли в водных растворах в условиях термического иницирования.

Проведение реакции полимеризации без инициаторов радикального характера показало, что реакция практически не протекает. Данный факт свидетельствует об отсутствии катионной полимеризации. Условия и результаты полимеризации представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты реакции радикальной полимеризации *N,N*-диаллиламиноэтановой кислоты

Мономер, [M]= 2 моль/л	Инициатор [I]= 5×10^{-3}	Среда полимеризации	Температура, °C	Выход, %	Привед. вязкость ($\eta_{\text{привед}}$), дл/г
ДААУК	[ПСА]	Вода	60	56	0,25
	[ПСА]	Вода	75	68,3	0,35
	[ПСА]	Водно-спиртовая	60	45	0,10
	[ПСА]	Водно-спиртовая	75	51	0,12
	[ПБ] (перекись бензоила)	Водно-спиртовая	75	35,5	0,10

Как видно из табл. 2, наиболее высокие значения приведенной вязкости получили в водном растворе в присутствии в качестве инициатора ПСА при температуре 75 °C.

Реакция радикальной полимеризации поли-*N,N*-диаллиламиноэтановой кислоты протекает по схеме 3

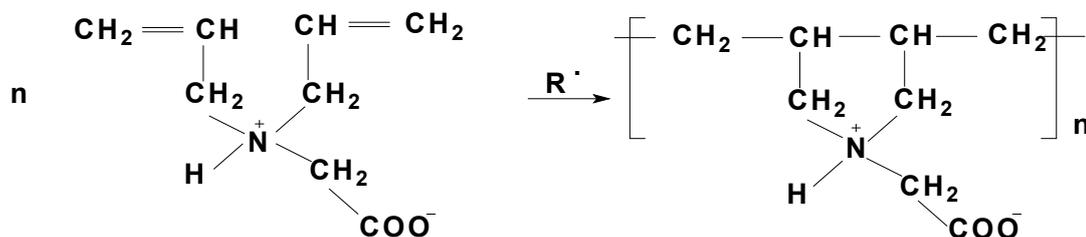


СХЕМА 3

Структура синтезированной поли-*N,N*-диаллиламиноэтановой кислоты установлена на основе данных элементного анализа и ^{13}C -ЯМР-спектра. Данные ^{13}C -ЯМР-спектроскопии в D_2O приведены в табл. 3.

Таблица 3

Данные ^{13}C -ЯМР-спектроскопии в D_2O поли-*N,N*-диаллиламиноэтановой кислоты

Образец	^6C или $^6'\text{C}$	^3C	^4C или $^4'\text{C}$	^1C	^2C	^5C или $^5'\text{C}$	^7C или $^7'\text{C}$
ПДААУК	–	58.82	58.00	123.31	134.48	179.23	–

В отличие от ранее исследованных мономеров диаллильной природы, мы предполагаем, что в молекуле N,N-диаллиламиноэтановой кислоты присутствует –COO⁻-группа, которая будет оттягивать на себя электронную плотность, в результате чего α-подвижный атом Н при аллильной группе будет фиксированным, конкурентная способность отрыва подвижного атома водорода будет уменьшаться, за счет чего и вклад деградационной передачи цепи на мономер уменьшится, повышая эффективную передачу цепи на мономер.

3. Исследование электропроводности водных растворов

Кондуктометрическим методом были измерены молярная и удельная значения электропроводности водных растворов аминокислоты, N,N-диаллиламиноэтановой кислоты и поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты.

Постоянную ячейки определяли 0,01 молярным раствором KCl.

Постоянную ячейки вычисляли по формуле:

$$K_{я} = \frac{l}{S} = \kappa_{KCl} R_{KCl} = \frac{\kappa}{L_{KCl}}, \text{ см}^{-1} \quad (1)$$

где κ – удельная электропроводность, $\text{см} \cdot \text{м}^{-1}$; l – расстояние между параллельными электродами, м; S – площадь поверхности электродов, м^2 ; R – сопротивление раствора KCl, Ом; L_{KCl} – электрическая проводимость раствора; KCl численно равна 3,494 см при $t = 18^\circ\text{C}$ (с погрешностью в 1°C).

Удельная электропроводность растворов хлорида калия κ_{KCl} при разных концентрациях приводится в справочниках в виде таблицы [8]. Для 0,01 моль/л раствора $\kappa_{KCl} = 0,1227 \text{ см} \cdot \text{м}^{-1}$.

Значение молярной электропроводности вычисляли по формуле:

$$\lambda_M = \kappa \cdot V_M = \kappa / C, \quad (2)$$

где κ – удельная электропроводность, $\text{см}/\text{м}$; V_M – разведение раствора, $\text{м}^3/\text{моль}$; C – концентрация, $\text{моль}/\text{м}^3$; λ_M – молярная электропроводность, $\text{см} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. Если концентрация раствора выражена в моль/л ($1 \text{ моль}/\text{л} = 10^3 \text{ моль}/\text{м}^3$), то выражение (2) примет вид:

$$\lambda_M = \kappa / 10^3 C. \quad (3)$$

В табл. 4 приведены данные электрической проводимости, молярной и удельной электропроводности водных растворов аминокислоты, мономера и полимера.

Таблица 4

Значения электрической проводимости, молярной и удельной электропроводности водных растворов

Вещества	L, см	$\lambda_M, \text{ см} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\kappa, \text{ см} \cdot \text{м}^{-1}$
аминокислота	0,06	1,2	2,08
мономер	1,22	12,4	48,6
полимер	4,19	48,5	135,4

Как видно из табл. 4, наибольшими значениями удельной и молярной электропроводности обладает синтезированный нами полиэлектролит – поли-N,N-диаллиламиноэтановая кислота.

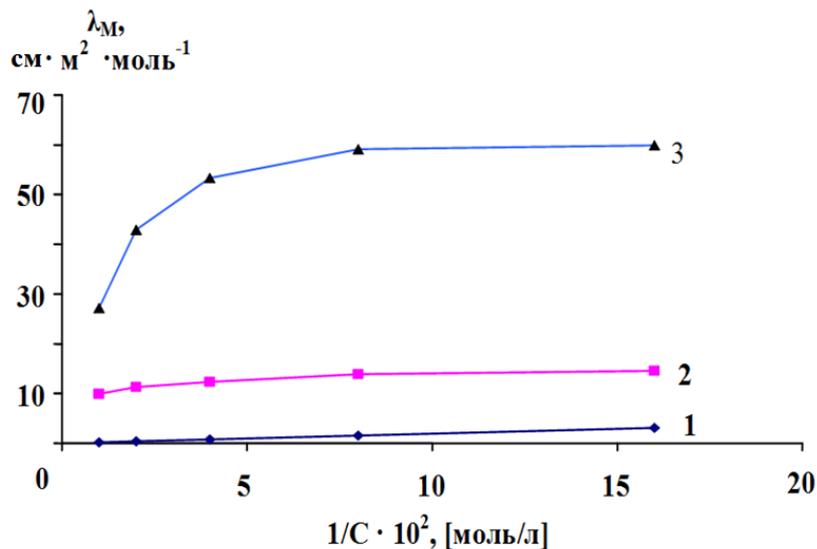


Рис. 1. Зависимость молярной электропроводности от обратной концентрации

Как видно из зависимости, полимер является слабым полиэлектролитом. При концентрации полиэлектролита $2,5 \times 10^{-3}$ моль/л значение молярной электропроводности выходит на плато.

Таблица 5

Значения электрической проводимости, молярной и удельной электропроводности водного раствора аминокетановой кислоты

№	C, моль/л	t, °C	$L \times 10^{-3}$, см	λ_m см·M²·моль ⁻¹	κ , см·M ⁻¹
1	0,01	18,4	0,07	0,23	2,37
2	0,005	18,1	0,06	0,42	2,13
3	0,0025	18,3	0,05	0,79	1,99
4	0,00125	18,4	0,05	1,56	1,96
5	0,000625	18,5	0,05	3,13	1,95
			$L_{cp}=0,05$	$\lambda_m=1,23$	$\kappa_{cp}=2,08$

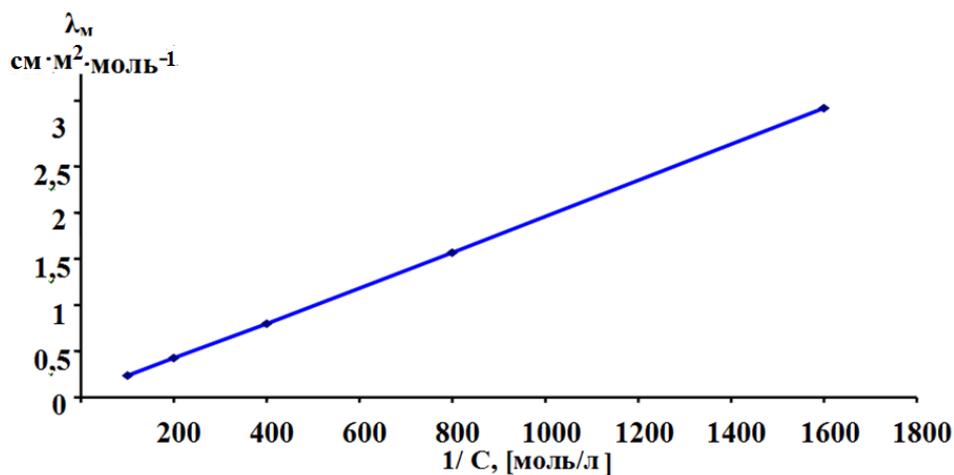


Рис. 2. Зависимость концентрации от молярной электропроводности аминокетановой кислоты

Таблица 6

Значения электрической проводимости, молярной и удельной электропроводности водного раствора N,N-диаллиламиноэтановой кислоты

№	C, моль/л	t, °C	$L \times 10^{-3}$, см	λ_m см \cdot м 2 \cdot моль $^{-1}$	κ , см \cdot м $^{-1}$
1	0,01	19,1	2,86	9,91	99,1
2	0,005	18,9	1,61	11,29	56,5
3	0,0025	18,8	0,88	12,34	30,9
4	0,00125	18,5	0,49	13,92	17,4
5	0,000625	18,5	0,26	14,59	9,1
			$L_{cp}=1,22$	$\lambda_m=12,41$	$\kappa_{cp}=48,6$

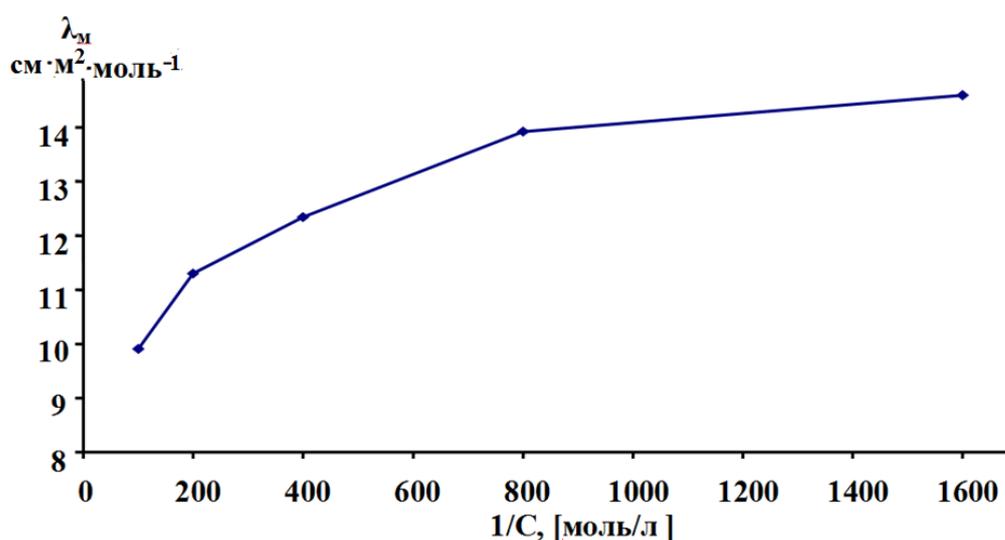


Рис. 3. Зависимость концентрации от молярной электропроводности N,N-диаллиламиноэтановой кислоты

Таблица 7

Значения электрической проводимости, молярной и удельной электропроводности водного раствора поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты

№	C, моль/л	t, °C	$L \times 10^{-3}$, см	λ_m см \cdot м 2 \cdot моль $^{-1}$	κ , см \cdot м $^{-1}$
1	0,01	19,1	7,77	27,18	271,7
2	0,005	19,1	6,14	42,92	214,6
3	0,0025	18,7	3,81	53,36	133,4
4	0,00125	18,7	2,11	59,09	73,8
5	0,000625	18,7	1,07	59,87	37,4
Средние значения			$L_{cp}=4,18$	$\lambda_m=48,48$	$\kappa_{cp}=135,4$

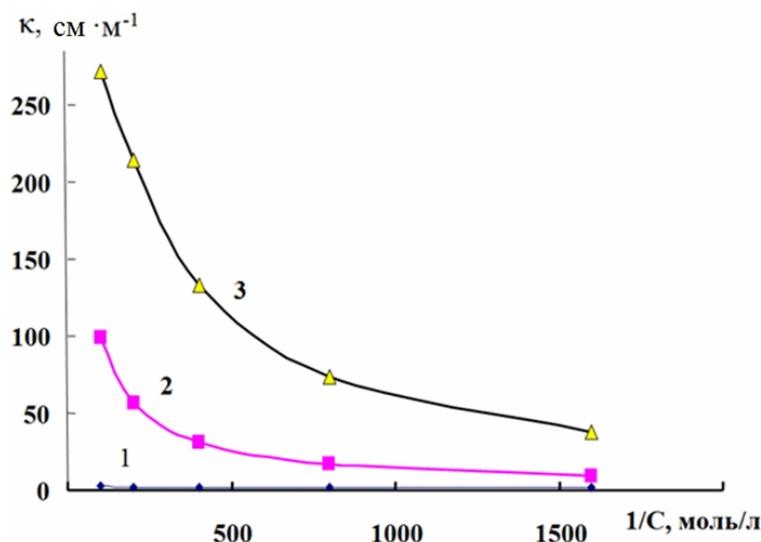


Рис. 4. График зависимости удельной электропроводности от обратной концентрации:
1 – аминокислота; 2 – мономер; 3 – полимер

Выводы

Исходя из результатов элементного анализа ИК-спектров можно сделать вывод о протекании реакции алкилирования по аминогруппе с получением диаллильного мономера в протонированной форме.

Протонированная форма мономера диаллильной природы – *N,N*-диаллиламиноэтановая кислота проявляет более высокую реакционную способность по сравнению с ранее изученными мономерами подобного класса.

Поли-*N,N*-диаллиламиноэтановая кислота обладает электропроводящими свойствами за счет наличия свободных карбоксильных групп, способных к диссоциации в водном растворе.

Значения электрической проводимости, молярной и удельной электропроводности водного раствора поли-*N,N*-диаллиламиноэтановой кислоты выше, чем у мономера.

Библиография

1. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Кинетика и механизм радикальной полимеризации *N,N*-диалкил-*N,N*-диаллидаммоний галогенидов // Высокомолекул. соединения. 1988. А. Т. 30. С. 675.
2. Murzabekova T.G., Begieva M.B., Malkanduev Yu.A., Topchiev D.A. // 2nd Iupac sponsored international symposium santa-margherita figure 26–31 may. 1996 Prep. Book. P. 148.
3. Бегиева М.Б., Хараев А.М., Альмова А.А., Малкандуев Ю.А. *N,N*-диаллиламиноэтановая кислота и полимеры на ее основе // Известия высш. учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. Ростов-на-Дону. 2012. № 3. С. 53–58.
4. *N,N*-диаллиламиноэтановая кислота и способ ее получения / М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, А.А. Альмова, Ю.А. Малкандуев // Патент (РФ) № 2458045 от 10. 08.2012. – Заявка № 2010108879 от 11.03.2010 г.
5. Поли-*N,N*-диаллиламиноэтановая кислота / М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, А.А. Альмова, Ю.А. Малкандуев, А.К. Микитаев // Патент (РФ) № 2439 086 от 10.01.2012 – Заявка № 2010119316 /04 от 13.05.2010 г.
6. Нажметдинова Г.Т. Радикальная полимеризация галогидных солей *N,N*-диалкил-*N,N*-диаллиламмония: дисс. ... канд. хим. наук. М: ИНХС. АН СССР, 1983. 189 с.
7. Канао С., Сакаери Я. Якугаку дзасси, Yakugaku Zasshi // J. Phrmac. Soc. Japan. 1966. Т. 86, № 11. С. 1105–1108.
8. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Подловченко Б.И. и др. Практикум по электрохимии: учеб. пособие для хим. спец. вузов / под ред. Б.Б. Дамаскина. – М.: Высш. шк., 1991. 288 с.

СИНТЕЗ N,N-ДИАЛЛИЛ-*p*-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

*Бегиева М.Б., Нырова Ф.М., Бегиева М.Х., Бажева Р.Ч., Хараев А.М.

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

*madibeg@mail.ru

*Обсуждены условия синтеза N,N-диаллил-*p*-аминобензойной кислоты, которая была получена алкилированием *p*-аминобензойной кислоты галоидным аллилом. Строение и структура полученного мономера подтверждены элементным анализом и ИК-спектроскопией. Исследованы физические свойства мономера.*

Ключевые слова: синтез, мономер, синтез мономера, ИК-спектроскопия, мономер N,N-диаллил-*p*-аминобензойная кислота.

SYNTHESIS OF N, N-DYALLYL-*p*-AMINOBENZOIC ACID

Begieva M. B. Nyrova F.M., Begieva M.Kh., Bazheva R.Ch., Kharaev A.M.

Kabardino-Balkarian State University

*The conditions for the synthesis of N,N-diallyl-*p*-aminobenzoic acid, which was obtained by alkylation of *p*-aminobenzoic acid with halide allyl, are discussed. The structure and structure of the obtained monomer is confirmed by elemental analysis and IR-spectroscopy. The physical properties of the monomer are investigated.*

Keywords: synthesis, monomer synthesis, monomer, IR-spectroscopy, N,N-diallyl-*p*-aminobenzoic acid monomer.

Введение

Синтезу мономеров и полимеров диаллильной природы на основе диаллильных производных аминокислот посвящен целый ряд работ [1–8]. Интерес исследователей к синтезу полимеров на основе диаллиламина и его производных обусловлен возможностью введения в структуру диаллиламина функциональных групп, что приводит к перспективе для их химической модификации и способствует получению полимеров с широким спектром применения. Поэтому синтез новых диаллильных мономеров и полимеров, которые содержали бы гидрофобные группировки, а также соответствующих полиэлектролитов с регулируемым гидрофильно-гидрофобным балансом является весьма актуальной задачей.

В настоящей работе изложены результаты экспериментальных исследований особенностей процессов получения водорастворимого мономера диаллильной природы, в молекуле которого содержатся как отрицательно заряженные, так и положительно заряженные функциональные группы, которые способны вступать в реакции радикальной полимеризации для получения новых полиэлектролитов с регулируемым кислотно-основным и гидрофильно-гидрофобным балансом.

Экспериментальная часть

В экспериментах использовали реагенты отечественного производства квалификации х.ч.

Исходные вещества

p-аминобензойная кислота (ПАБК), $M_r = 137,15$ г/моль, $T_{пл} = 186^\circ$ – кристаллическое вещество белого или светло-желтого цвета, хорошо растворимое в воде, спирте. Использовали химически чистое вещество «х.ч.»

Бромистый и хлористый аллил сушили над хлористым кальцием, а затем перегоняли над $CaCl_2$. $T_{кип.}$ бромистого аллила = $69,5-70^\circ C$, $n_D^{20}=1,4651$. $T_{кип.}$ хлористого аллила составляла $45^\circ C$, $n_D^{20}=1,4100$.

Получение *N,N*-диаллил-*p*-аминобензойной кислоты

N,N-диаллил-*p*-аминобензойную кислоту (ДААПАБК) получали алкилированием *p*-аминобензойной кислоты хлористым (бромистым) аллилом [8]. Элементный состав *N,N*-диаллил-*p*-аминобензойной кислоты (ДААПАБК) (табл. 1).

Таблица 1

Элементный состав *N,N*-диаллил-*p*-аминобензойная кислота (ДААПАБК)

Мономер	Формула	Элементный анализ					
		Теоретический состав, %			Практический состав, %		
		C, %	H, %	N, %	C, %	H, %	N, %
ДААПАБК	$C_{13}H_{14}NO_2$	72.22	6.49	6.48	71.96	6.89	6.26

Структура синтезированного мономера-*N,N*-диаллил-*p*-аминобензойной кислоты подтверждена элементным анализом и ИК-спектроскопией.

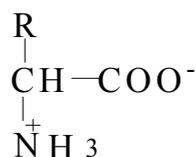
Методы анализа

Спектры ИК-спектроскопии

ИК-спектры регистрировались на Spekord M-82 в области $4000-400\text{ см}^{-1}$. Тонко измельченный образец полимера смешивается с порошком КВг и прессуется под большим давлением в прозрачные тонкие диски. Толщина прессуемого диска 1 мм, диаметр 12 мм, пропускание 95 % и на ИК-Фурье-спектрометре IR- PRESTIGE в области $4000-400\text{ см}^{-1}$. Тонко измельченный образец полимера смешивают с медицинским вазелином Р № 0033/17 и помещают между пластинами КВг с толщиной пластины 0.6 см. Пропускание 95 %.

Результаты и их обсуждение

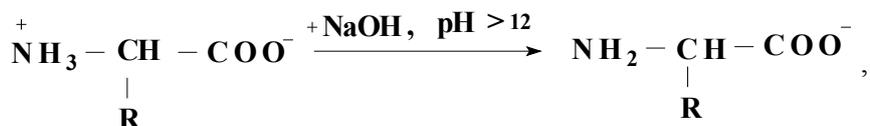
Из литературы известно, что достаточно сложно получать алкилированные α -аминокислоты. В работе [9] авторами было показано, что основные и кислые аминокислоты не реагируют с бромистым аллилом и не образуют продукты замещения. Трудности, возникающие при проведении алкилирования α -аминокислот, по-видимому, связаны с тем, что α -аминокислоты являются амфотерными (биполярными) соединениями и отвечают общей формуле. Для алкилирования α -аминокислоты ее необходимо перевести в анионную форму:



В водном растворе в зависимости от pH среды молекула принимает формы:



Депротонирование аминокислоты приводит к образованию анионной формы α -аминокислоты:



в которой основные свойства NH_2 -группы усиливаются, в результате чего возможно протекание реакции алкилирования.

Для синтеза мономера N,N-диаллил-*p*-аминобензойной кислоты (ДПАБК), в молекуле которой содержались бы функциональные группы, как положительно, так и отрицательно заряженные, нами проводилась реакция алкилирования α -аминокарбоновых кислот хлористым аллилом (схема 1).

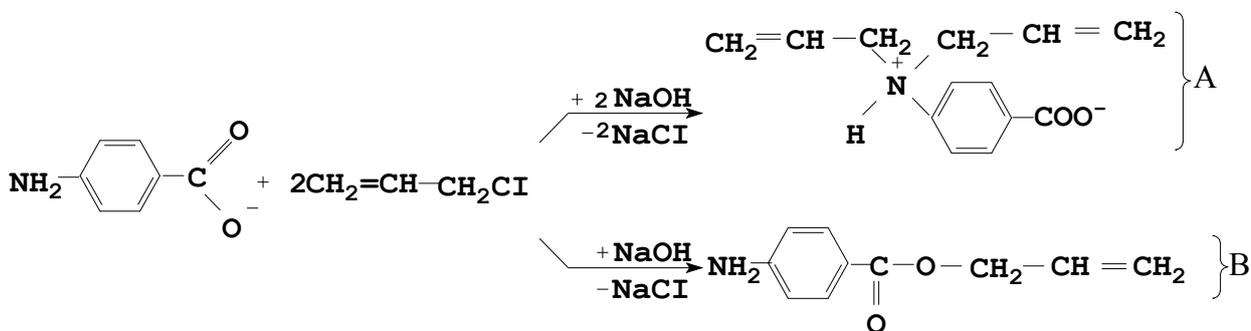


СХЕМА 1

При алкилировании *p*-аминобензойной кислоты теоретически возможно получение продуктов по схеме (А) (алкилирование по аминогруппе) и по схеме (В) – с образованием сложного эфира.

Идентификацию образующегося продукта N,N-диаллил-*p*-аминобензойной кислоты (ДААПАБК) проводили сравнением полос поглощения характеристических групп ИК-спектров. В ИК-спектре *p*-аминобензойной кислоты (рис. 1) присутствуют две функциональные группы $-\text{NH}_2$ и $-\text{COO}^-$, для которых характерны полосы поглощения в области $3100\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ для ассоциированной группы NH_2 , и в области $1700\text{--}1680\text{ см}^{-1}$ для карбоксильной группы $-\text{COO}^-$, связанной с ароматическим кольцом.

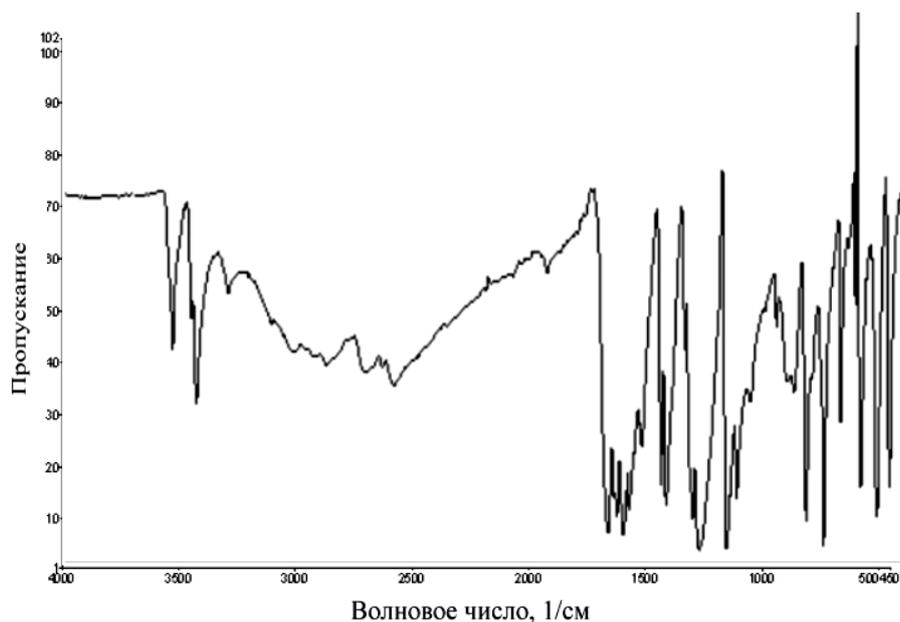
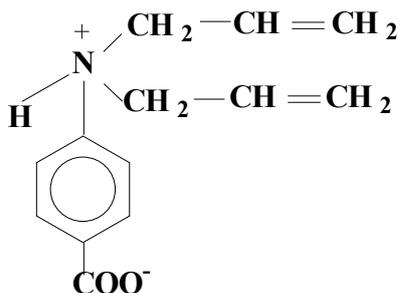


Рис. 1. ИК-спектр *p*-аминобензойной кислоты

В случае протекания реакции по схеме (А) и получения *N,N*-диаллил-*p*-аминобензойной кислоты



аналитическим сигналом, служащим подтверждением реакции алкилирования, является присутствие спектра интенсивного поглощения в области 1620 см^{-1} , что характерно для присутствия $\text{C}=\text{C}$ -группы. Не наблюдается полоса поглощения в области $1750\text{--}1735 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об отсутствии сложноэфирной -COO^- -группы и присутствии интенсивной полосы поглощения в области 1485 см^{-1} , характерной для деформационных колебаний N^+R_3 -группы (рис. 2).

N,N-ДААПАБК

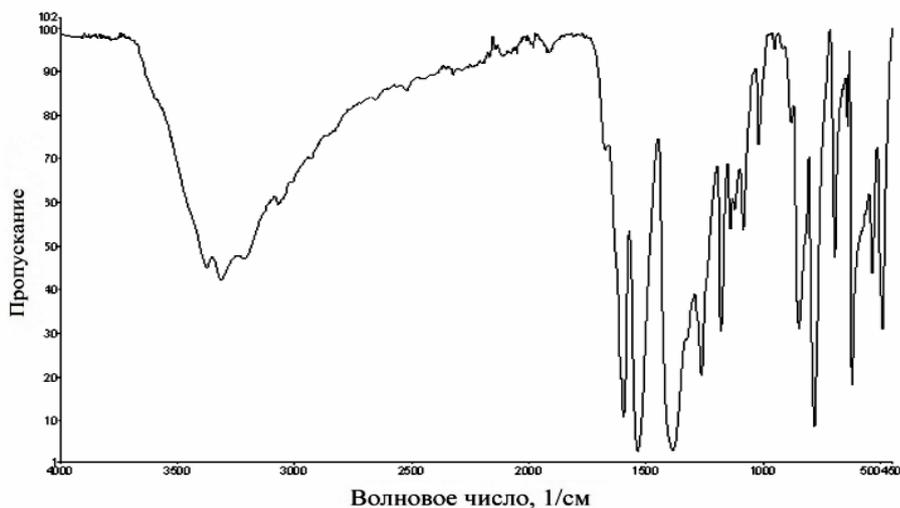


Рис. 2. ИК-спектр *N,N*-диаллил-*p*-аминобензойной кислоты

Таким образом, из результатов элементного анализа ИК-спектров можно сделать вывод о протекании реакции алкилирования по аминогруппе с получением диаллильного мономера в протонированной форме.

Библиография

1. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Кинетика и механизм радикальной полимеризации N,N-диалкил-N,N-диаллидаммоний галогенидов // Высокомолекул. соединения. 1988. А. Т. 30. С. 675.
2. Murzabekova T.G., Begieva M.B., Malkanduev Yu.A., Topchiev D.A. // 2nd iurac sponsored international symposium santa-margherita ligure 26–31 may, 1996. Prep. Book. P. 148.
3. Бегиева М.Б., Хараев А.М., Альмова А.А., Малкандуев Ю.А. N,N-диаллиламиноэтановая кислота и полимеры на ее основе // Известия высш. учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. Ростов-на-Дону. 2012. № 3. С. 53–58.
4. Бегиева М.Б., Хараев А.М., Малкандуев Ю.А. N,N-диаллиласпарагиновая кислота и полимеры на ее основе // Известия высш. учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. Ростов-на-Дону. 2012. № 5. С. 58–63.
5. N,N-диаллиламиноэтановая кислота и способ получения / М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, А.А. Альмова, Ю.А. Малкандуев // Патент (РФ) № 2458045 от 10. 08.2012. – Заявка № 2010108879 от 11.03.2010 г.
6. Бегиева М.Б. Синтез и исследование структуры мономеров N,N-диаллиламинокарбоновых кислот // Известия Кабардино-Балкарского госуниверситета. Нальчик. 2013. Т. III, № 5. С. 47–52.
7. N,N-диаллиллейцин / М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, Ю.А. Малкандуев // Патент (РФ) № 2529 028 от 27.09.2014. – Заявка № 2013135920 от 30.07.2013.
8. N,N-диаллилваллин / М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, Ю.А. Малкандуев.// Патент (РФ) № 2533 835 от 24.09.2014. – Заявка № 2013135921 от 30.07.2013.
9. N-алкиламинокислоты. Канао С., Сакаери Я. Якугаку дзасси, Yakugaku zasshi // J. Phrmac. Soc. Japan. 1966. 86. № 1161105–1108.

СОПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНЫ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИОЛОВ

Беев А.А., Шокумова М.У., *Беева Д.А., Башоров М.Т., Маламатов А.Х.

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

*d.beeva@mail.ru

Приведены результаты синтеза сополиэфирэфиркетонов на основе ароматических диолов – 4,4'-диоксифталофенона и 4,4'-дигидроксидифенила с 4,4'-дифторбензофеноном по упрощенным высокотемпературным реакциям нуклеофильного замещения. Определено, что для сополиэфирэфиркетонов с повышением содержания 4,4'-диоксифталофенона имеет место устойчивое повышение приведенных вязкостей.

Ключевые слова: поликонденсация, нуклеофильное замещение, сополиэфирэфиркетон, 4,4'-дигидроксифталофенон, 4,4'-дигидроксидифенил, 4,4'-дифторбензофенон

COPOLYETHERETHERKETONES BASED ON AROMATIC DIOLS

Beev A.A., Shokumova M.U., Beeva D.A., Bashorov M.T., Malamатов A.Kh.

Kabardino-Balkarian State University

The results of the synthesis of copolyether ether ketones based on aromatic diols – 4,4'-dioxypthalophenone and 4,4'-dihydroxydiphenyl with 4,4'-difluorobenzophenone by simplified high-temperature nucleophilic substitution reactions are presented. It was determined that for copolyether ether ketones with an increase in the content of 4,4'-dioxypthalophenone there is a steady increase in reduced viscosities.

Keywords: polycondensation, nucleophilic substitution, copolyether ether ketone, 4,4'-dihydroxyphthalophenone, 4,4'-dihydroxydiphenyl, 4,4'-difluorobenzophenone.

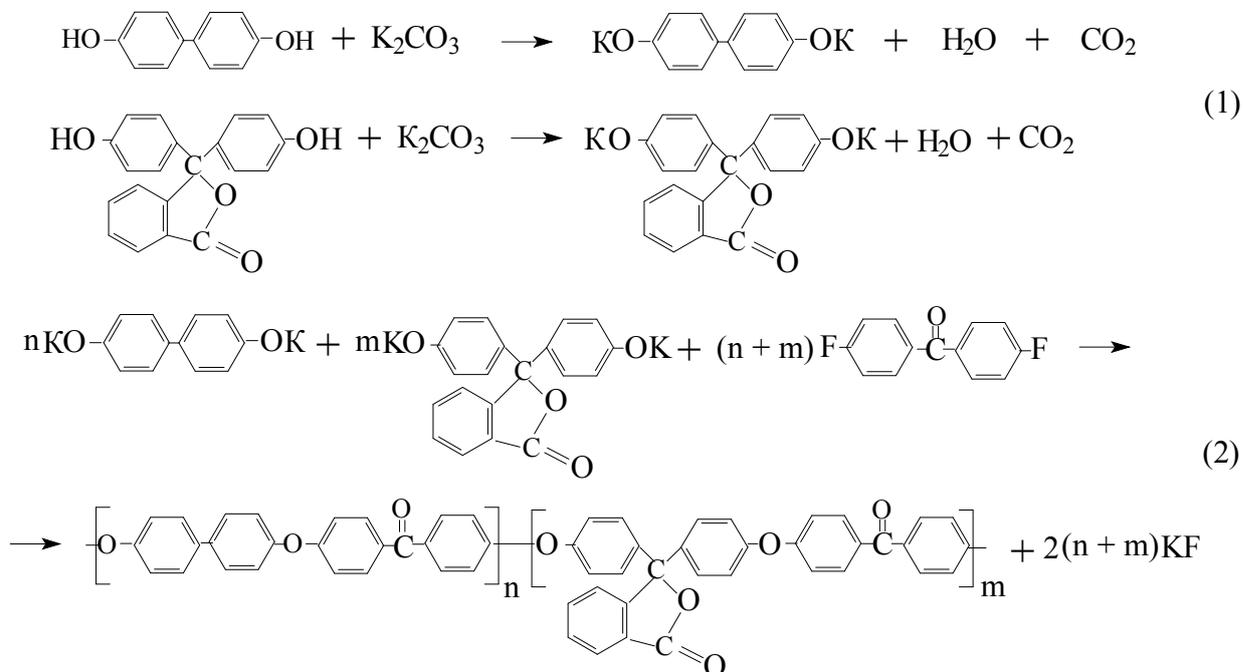
В настоящее время имеется много работ, посвященных усовершенствованию и упрощению способов получения важного класса полимерных соединений – ароматических сополиэфирэфиркетонов (АСПЭЭК) различных химических структур [1–3], представляющих большой научный и прикладной интерес. Это можно объяснить тем обстоятельством, что в структуре сополиариленэфиров заложен огромный, пока не до конца раскрытый потенциал. Реализация этих возможностей приведет к получению конструкционных полимерных соединений и композиционных материалов на их основе с превосходными эксплуатационными свойствами для многих важных отраслей современной техники.

Регулируя молекулярный дизайн сополиэфиров путем изменения химического строения исходных мономеров и порядка их связи между собой, можно получать полимерные субстанции, существенно отличающиеся друг от друга по важным эксплуатационным свойствам.

В некоторых случаях таким путем можно синтезировать сополиэфиры, способные к кристаллизации [4]. Последнее важно для аддитивных технологий, в частности для 3 D-печати. Также следует принять во внимание и тот факт, что использование смеси мономеров различного строения (к примеру, дифенолов и активированных ароматических арилендигалогенидов) в ряде случаев позволит оптимизировать и упростить сам процесс синтеза ароматических сополиэфиров в сравнении со способами получения гомополимеров [5].

В настоящей работе приводятся результаты проведенных работ по получению АСПЭЭК на основе 4,4'-диоксифталофенона (ДОФФ), 4,4'-диоксидифенила (ДОДФ) и 4,4'-дифторбензофенона (ДФБФ).

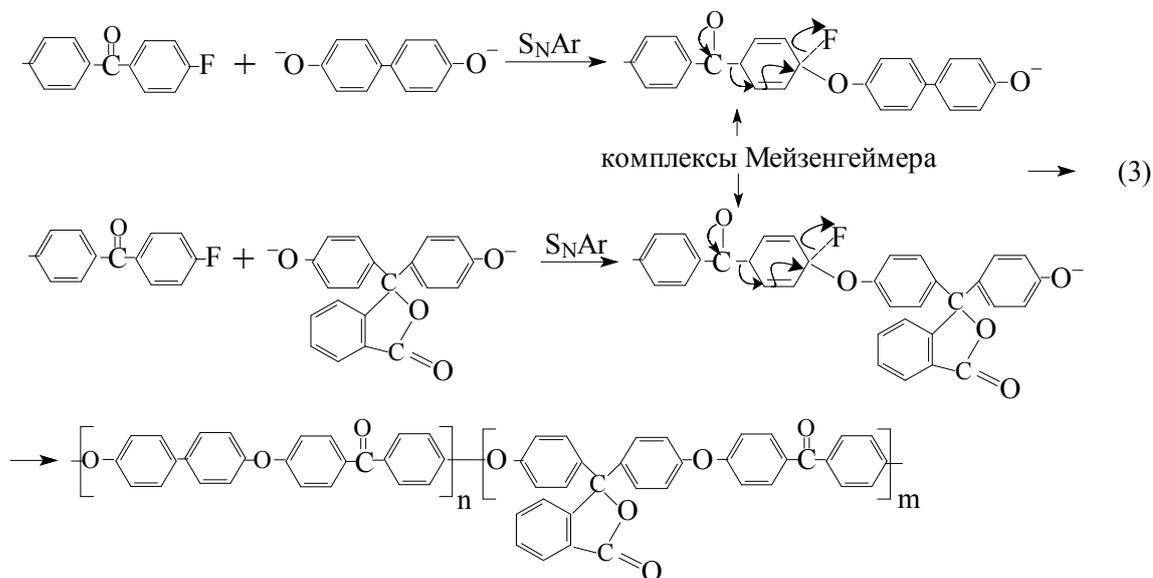
Процессы получения сополиариленэфиркетонов проведены по упрощенным высокотемпературным реакциям нуклеофильного замещения, как показано в приведенных ниже схемах:



Как видно из схемы (1), сначала образуются дифеноляты калия 4,4'-дигидроксидифенила и 4,4'-диоксифталофенона, которые далее (2) реагируют с 4,4'-дифторбензофеноном.

Синтезы сополиэфиров осуществлены при таких мольных соотношениях дифенолов, как 4,4'-диоксифталофенон:4,4'-диоксидифенил 0,1 ÷ 0,9 и 0,9 ÷ 0,1.

Процессы нуклеофильного замещения атомов фтора в арилдигалогенидах протекают через стадию образования комплекса Мейзенгеймера (3), причем отрицательный заряд кольца стабилизируется электроном электроноакцепторной группы:



Из полученных (в некоторой степени неожиданных) результатов следует, что с увеличением содержания 4,4'-диоксифталофенона в системе в условиях проведения реакции сополиконденсации происходит повышение значений приведенной вязкости и молекулярной массы АСПЭЭК (рисунок).

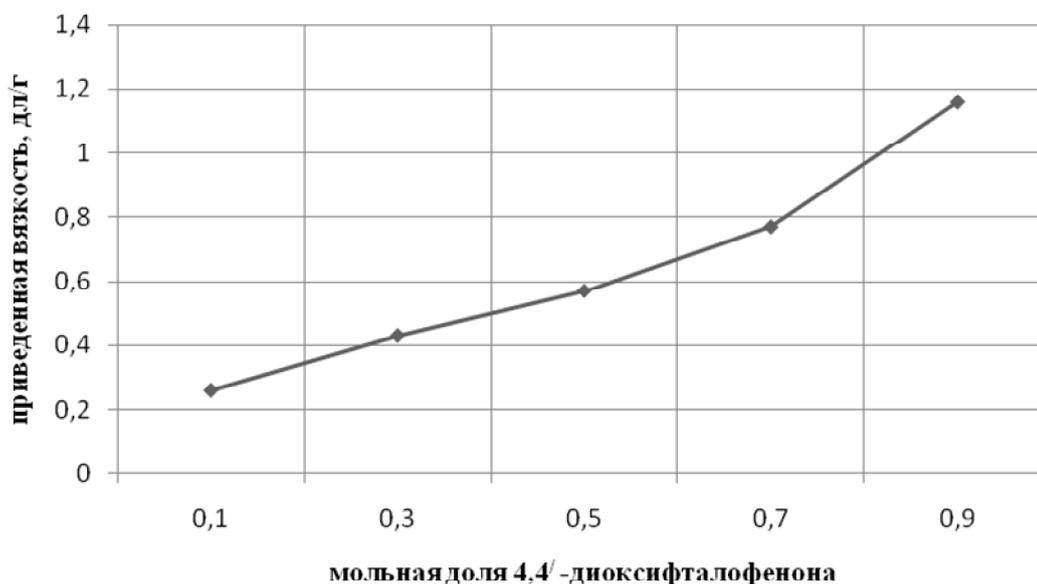
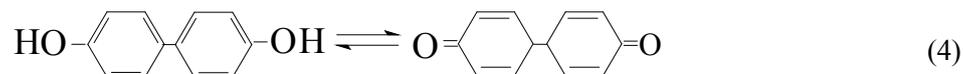


Рисунок. Зависимость приведенной вязкости сополиэфиркетонов от содержания 4,4'-диоксифталофенона

Приведенные вязкости найдены для 0,5 % растворов АСПЭЭК в 2,2-дихлорэтановой кислоте.

Полученный экспериментальный результат на первый взгляд находится в противоречии с классически известными сведениями о том, что некоторые ароматические диолы вследствие наличия объемистых радикалов, проявляющих экранирующее действие, не дают возможности получать полиэфир с высокими значениями вязкостей растворов.

Обнаруженное устойчивое повышение приведенных вязкостей АСПЭЭК при повышении мольной концентрации 4,4'-диоксифталофенона, видимо, связано с некоторой склонностью 4,4'-дигидроксидифенила к реакции окисления (4) с переходом его в хиноидную форму [6]:



Переход дифенола в хиноидную форму должен сопровождаться нарушением эквимолекулярности мономеров и, как следствие, уменьшением приведенной вязкости ароматических сополиэфирэфиркетонов, что и наблюдается в действительности.

Синтезированные в рамках работы ароматические сополиэфирэфиркетоны перспективны как основа термо- и теплостойких конструкционных полимерных материалов для ряда отраслей техники, в частности для 3D-технологий, представляют несомненный прикладной интерес.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках соглашения № 14.577.21.0240 от 26 сентября 2017 года. Идентификатор проекта: RFMEFI57717X0240.

Библиография

1. Саламов А.Х., Микитаев А.К., Беев А.А., Беева Д.А. Синтез полиэфиркетонов и полиэфирэфиркетонов // Современные наукоемкие технологии. 2016. № 4. С. 53–56.
2. Саламов А.Х., Микитаев А.К., Беев А.А., Беева Д.А., Лигидов М.Х., Пахомов С.И. Полиарилэфирсульфонкетоны, получаемые реакцией нуклеофильного замещения // Изв. высших учебных заведений. Сер. хим. и хим. технология. 2016. Т. 59, № 7. С. 4–17.
3. Ароматические полиэфиркетоны. Пат. США № 4703102.
4. Шапошникова В.В. Синтез полиарилэфиркетонов с заданным комплексом ценных свойств: автореф. дисс. ... д-ра хим. наук. М., 2013.
5. Беев А.А., Беева Д.А. Синтез ароматических сополиэфиркетонов высокотемпературной неравновесной поликонденсацией // Развитие науки и технологий: проблемы и перспективы развития: сб. науч. трудов междунар. науч.-практич. конф. СПб., 2017. С. 331–336.
6. Осянин В.А., Климочкин Ю.Н. Окисление: учебно-метод. пособие. Самара, 2014. 34 с.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ БОРИДОВ ХРОМА В ГАЛОГЕНИДНО-ОКСИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Кушхов Х.Б., Адамокова М.Н., * Ашинова О.Б., Карацуква Р.Х., Кяров А.А.

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

*oksanaashinova@mail.ru

Методом циклической вольтамперометрии изучен процесс электровосстановления кислород-содержащих ионов хрома CrO_4^{2-} и $Cr_2O_7^{2-}$ и их совместного электровосстановления с фторборат-ионом BF_4^- в эквимольном расплаве $KCl-NaCl$ при температуре 1073 К.

Ключевые слова: вольтамперометрия, галогенидно-оксидные расплавы, электровосстановление, хромат- и бихромат-ионы, оксид-фторидные комплексы хрома и бора, электрохимический синтез, бориды хрома.

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF CHROMIUM BORIDES IN HALIDE-OXIDE MELTS

Kushkhov Kh.B., Adamokova M.N., Ashinova O.B., Karatsukova R.Kh., Kyarov A.A.

Kabardino-Balkarian State University

By the method of a cyclic voltammetry the process of electroreduction of oxygen-containing ions of chrome CrO_4^{2-} and $Cr_2O_7^{2-}$ and processes of their joint electroreduction with fluoroboration BF_4^- in equimolar $KCl-NaCl$ melt at temperature 1073 K were studied.

Keywords: voltammetry, halide-oxide melts, electrodeposition, chromate – and dichromate ions, oxide-fluoride complexes of chrome and boron, electrochemical synthesis, borides of chrome.

Соединения металлов с бором (бориды) представляют важный и обширный класс неорганических соединений, отличающихся тугоплавкостью, высокой химической стойкостью в различных агрессивных средах, а также металлоподобностью, выражающуюся в их высоких электро- и теплопроводности, магнитных свойствах, в специфической электронной структуре [1, 2].

В частности, бориды хрома благодаря своим свойствам твердости и износостойкости, жаропрочности и химической инертности достаточно востребованы в современной технике для изготовления защитных покрытий металлов и керметов, в качестве компонентов и легирующих добавок твердых сплавов [1–4].

Из справочных данных [1] следует, что хром образует с бором ряд соединений – боридов состава Cr_3B_4 , CrB , Cr_5B_3 , Cr_2B , CrB_4 .

Основными методами получения боридов хрома является прямой синтез из элементов в виде спрессованных таблеток при температурах 1150–1350 °С в атмосфере водорода или аргона [5], магниеборотермический метод. Чистота боридов хрома при этом не выше 97 %.

Впервые возможность получения боридов хрома электролизом ионных расплавов показана в работе [6–8]. Бориды хрома получены последовательным изменением содержания оксида Cr_2O_3 в расплаве, состоящем из CaB_4O_7 , B_2O_3 , CaF_2 . Позднее в работе [9] упоминается получение боридов

хрома состава Cr_xV_y электролизом расплава $\text{KCl-KF-Cr}_2\text{O}_3\text{-KBF}_4$ при температурах 1023–1073 К и напряжении на ванне 5,0–6,013 В. Электрохимический синтез боридов хрома осуществляли в хлоридно-криолитном расплаве $\text{NaCl-Na}_3\text{AlF}_6$, содержащем хромат натрия и оксид бора [10]. В зависимости от состава и параметров электролиза, на катоде осаждались как индивидуальные фазы Cr_2B , CrB , CrB_4 так и их смеси в различном соотношении. Оптимизацию процесса синтеза авторы [10] сводили к определению режимов получения однофазного тетраборида хрома CrB_4 . Возможность получения боридов тугоплавких металлов (в том числе боридов хрома) электролизом расплавов показана также в работах [9–13].

Необходимо отметить, что бориды хрома, полученные в работе [5], были в значительной степени загрязнены бором, карбидом бора, графитом.

Недостатком работ [9], по нашему мнению, является неудачный выбор электролита, т.к. вследствие обменных реакций в расплаве происходит его постепенное перерождение в вязкий тугоплавкий расплав с прогрессивно замедляющейся диффузией ионов хрома и бора. Кроме того, эти электролиты плохо растворимы в воде, ввиду чего получение чистого целевого продукта боридов хрома весьма проблематично.

Цель настоящей работы – разработка нового электролита, исследование возможности совместного электровосстановления ионов бора и хрома и реализация процесса электрохимического синтеза боридов хрома.

Методы исследования и методика экспериментов

Совместное электровосстановление ионов хрома и бора изучали на фоне эквимольной смеси хлоридов калия и натрия. В качестве источника хрома использовали хромат и бихромат калия. Источником ионов бора использовали фторборат калия. Используемые в качестве фонового электролита хлориды калия и натрия марки «о.с.ч.» сушили в вакуумном шкафу при температуре 200 °С в течение 5 часов. Затем переплавляли в платиновом тигле. Хромат, бихромат калия, фторборат калия марки «х.ч» сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 200 °С в течение 5 часов. Все реактивы хранили в сухом перчаточном боксе марки LabStar.

Для создания рабочей температуры 823–1023 К применяли печь сопротивления шахтного типа, нагревательным элементом в которой являлись силитовые стержни. Автоматическое регулирование температуры осуществлялось с помощью электронного терморегулятора ОВЕН-ТРМ-1 и хромель-алюмелевой термопары, позволяющей достичь точности поддержания температуры ± 1 °С.

Вольтамперные измерения и электролиз проводили в кварцевой герметичной трехэлектродной ячейке в атмосфере очищенного и осушенного аргона. В качестве контейнера для расплава использовался тигель из стеклогуглерода марки СУ-2000. Он же являлся вспомогательным электродом. В качестве индикаторного электрода использовали платиновую проволоку $d=0.5\text{--}1.0$ мм (глубина погружения 1.0–1.5 см). В качестве электрода сравнения применяли платиновую проволоку $d=0.5$ мм, закрученную в спираль для увеличения площади поверхности электрода. Для получения вольтамперных зависимостей использовали электрохимический комплекс Autolab Nova 2013, согласованный с компьютерной системой управления. В качестве источника питания для электролиза применялся источник тока БП-5А.

Для определения фазового, химического, гранулометрического состава, морфологии катодных осадков использовались рентгенофазовый анализ на дифрактометре D2 Phaser, рентгенофлуоресцентный спектрометр Спектроскан МАКС GV, лазерный анализатор размера частиц Fritsch Analysette-22 NanoTec plus.

Электроосаждение боридов хрома проводили в потенцио- и гальваностатическом режимах. После окончания электролиза катоды извлекали из электролита, и катодный осадок отмывали в кипящей дистиллированной воде, центрифугировали, высушивали. Полученный порошок боридов хрома взвешивали.

Результаты и их обсуждение

Исследование электровосстановления хромат и бихромат-ионов в эквимольном расплаве KCl–NaCl

Вольтамперные зависимости электровосстановления хромат-иона CrO_4^{2-} на платиновом электроде в эквимольном расплаве KCl–NaCl относительно квазиобратимого платино-кислородного электрода сравнения представлены на рис. 1.

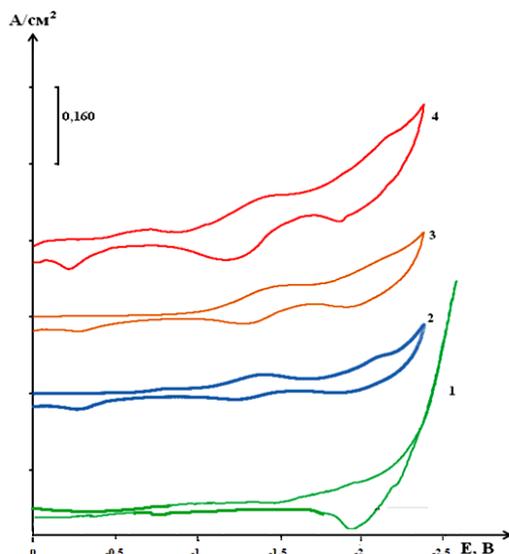


Рис. 1. Вольтамперные зависимости расплава KCl–NaCl(1:1) – K_2CrO_4 , полученные при последовательном добавлении хромата калия $C(\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot 10^4 \text{ моль/см}^3)$:
а) 1 – фоновый электролит KCl–NaCl; 2 – 1,0; 3 – 2,0; 4 – 3,0; $T = 1023 \text{ К}$. $V = 0,1 \text{ В/с}$.
Электрод сравнения – платино-кислородный

Как видно из рисунка, при добавлении в расплав хлоридов натрия и калия хромата калия с концентрацией порядка $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/см}^3$ и более на циклических вольтамперных зависимостях при потенциалах (1,4–1,45) В и (2,1–2,35) В появляются две волны восстановления в катодном цикле и две волны электроокисления продукта катодного цикла. При более высоких концентрациях хромат-иона в расплаве при потенциалах (0,5–0,25) В в анодном цикле наблюдается небольшая по высоте волна, природа которой, по видимому, связана с поверхностью электрода. Высота волны, как первой так и второй, линейно возрастает с увеличением концентрации хромата калия в расплаве, что может свидетельствовать о диффузионной природе предельных токов восстановления хромат-иона (рис. 2).

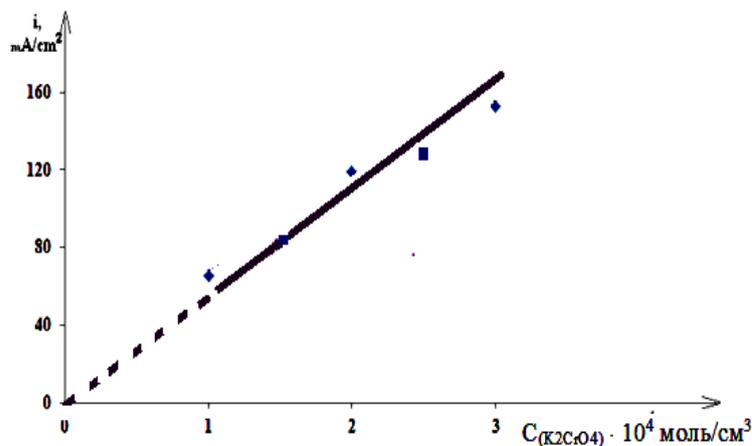


Рис. 2. Зависимость плотности тока первого катодного пика электровосстановления хромат иона от концентрации в расплаве KCl–NaCl (1:1)– K_2CrO_4 на платиновом катоде. $V = 0,1 \text{ В/с}$. $T = 1023 \text{ К}$

Аналогично нами изучено электровосстановление бихромат-иона в эквимольном расплаве $KCl-NaCl$ при 1023 К. При добавлении бихромат-иона в эквимольный расплав происходит появление в катодном цикле циклической вольтамперограммы только двух хорошо воспроизводимых волн: первая при потенциалах (1.4–1.5) В, вторая (1.9–2.1) В (рис. 3).

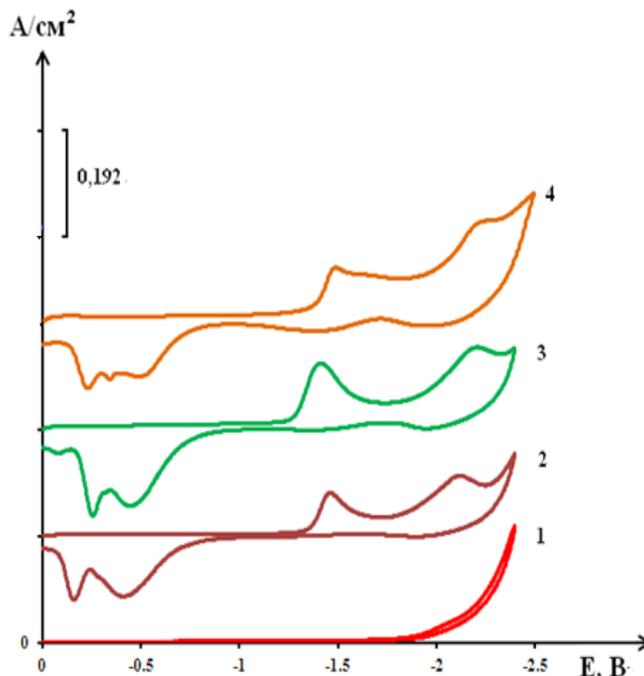


Рис. 3. Вольтамперные зависимости расплава $KCl-NaCl(1:1)-K_2Cr_2O_4$ полученные при последовательном добавлении бихромата калия $C(K_2Cr_2O_7 \cdot 10^4 \text{ моль/см}^3)$: а) 1 – фоновый электролит $KCl-NaCl(1:1)$; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 1,5. Электрод сравнения – платино-кислородный

Отличительная особенность анодного цикла циклической вольтамперограммы состоит в том, что в областях потенциалов катодных волн на анодном цикле не наблюдаются волны анодного растворения продуктов катодного цикла. Волны анодного растворения наблюдаются в значительно более положительных областях потенциалов – положительнее -0.5 В.

Как видно из рис. 3, при возрастании концентрации бихромат-ионов в расплаве происходит рост первой и второй катодных волн восстановления бихромат-ионов. Можно также заметить, что имеет место небольшое смещение волны в область положительных потенциалов. Причиной тому может служить изменение потенциала электрода сравнения при повышении концентрации бихромат-ионов, приводящее к изменению концентрации ионов кислорода в расплаве.

На рис. 4 представлены циклические вольтамперограммы при разных скоростях поляризации от 0.1 В/с до 1.0 В/с для первой волны восстановления бихромат-ионов. С увеличением скорости поляризации происходит рост высоты волны восстановления и ее смещение в относительную область потенциалов. Из рис. 4 также видно существенное (~ 1.0 В) различие в потенциалах пиков катодной волны восстановления и волны окисления продукта катодного цикла. Столь большое различие в потенциалах волн на циклической вольтамперной зависимости может свидетельствовать о необратимости электродного процесса, протекающего на первой волне электровосстановления бихромат-ионов.

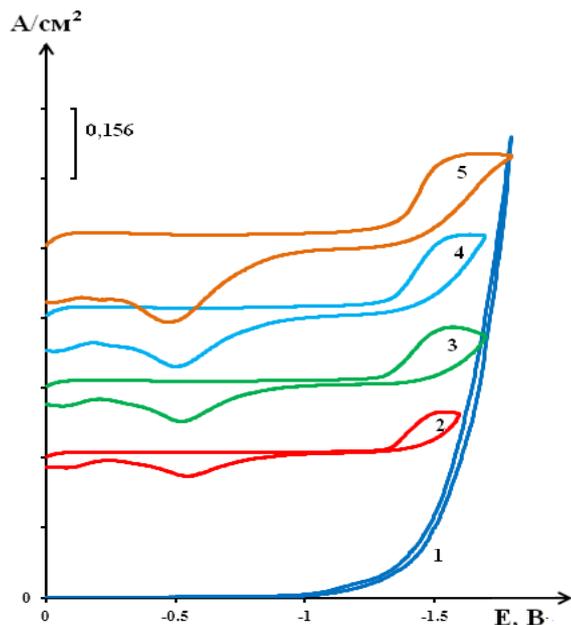


Рис. 4. Вольтамперные зависимости расплава KCl–NaCl (1:1)–K₂Cr₂O₄, полученные при последовательном увеличении скорости развертки потенциала: 1 – фоновая кривая KCl–NaCl (1:1), скорость поляризации В/с, 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,5; 1,5; C(K₂Cr₂O₇)= 1·10⁴ моль/см³. Т = 1023 К. Электрод сравнения – платино-кислородный

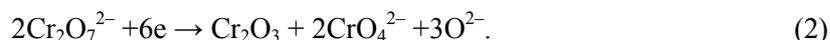
Для объяснения природы электродных реакций, протекающих при электровосстановлении хромат- и бихромат-ионов и установлении форм электрохимически активных частиц, участвующих в этих процессах, возможно на основе кислотно-основных равновесий, имеющих место в эквимольном расплаве, содержащем хромат- и бихромат-ионы. Как было установлено Ю.К. Делемарским, В.И. Шаповалов, О.Г. Циклаури [7], в хлоридном расплаве KCl–NaCl содержащем хромат-ион, имеет место кислотно-основное равновесие:



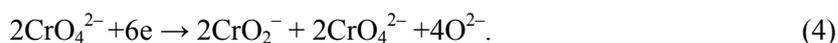
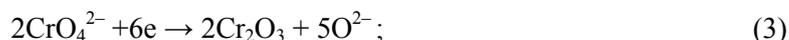
поэтому в эквимольном расплаве KCl–NaCl–K₂CrO₄ будут содержаться ионы CrO₄²⁻ и Cr₂O₇²⁻. Равновесные концентрации этих ионов будут определяться константой устойчивости CrO₄²⁻ по реакции (1). Потенциостатический электролиз расплава KCl–NaCl (1:1) – K₂CrO₄ (2.0·10⁻⁴ моль/см³) при потенциалах первой и второй волн при температуре 1023 К дает один продукт – Cr₂O₃ (рис. 5). Потенциостатический электролиз расплава KCl–NaCl (1:1) – K₂Cr₂O₇ (2.0·10⁻⁴ моль/см³) при потенциалах первой волны восстановления дает продукт, так же состоящий из оксида хрома, а при потенциалах второй волны восстановления дает продукт по результатам рентгенофазового анализа – смесь оксидов хрома и металлического хрома рис. 6.

На основании результатов анализа циклических вольтамперных зависимостей расплавов KCl–NaCl–K₂CrO₄ и KCl–NaCl–K₂Cr₂O₇ и кислотно-основных равновесий, реализуемых в этих расплавленных системах, можно предположить следующие механизмы электровосстановления хромат- и бихромат-ионов.

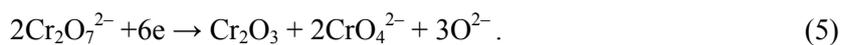
На первой волне в расплаве KCl–NaCl–K₂CrO₄



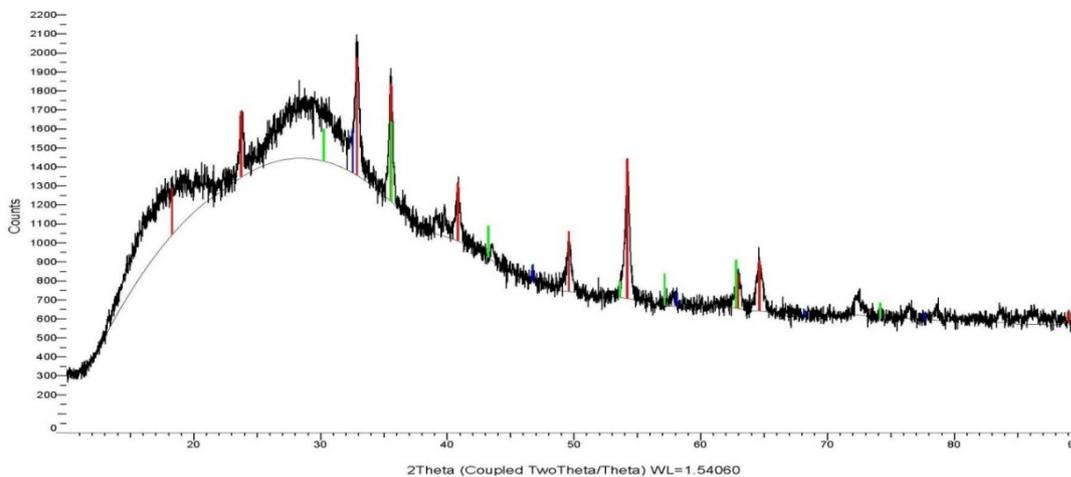
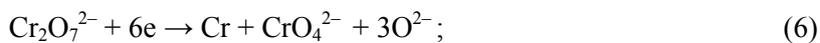
На второй волне в расплаве KCl–NaCl–K₂CrO₄



На первой волне в расплаве KCl–NaCl–K₂Cr₂O₇



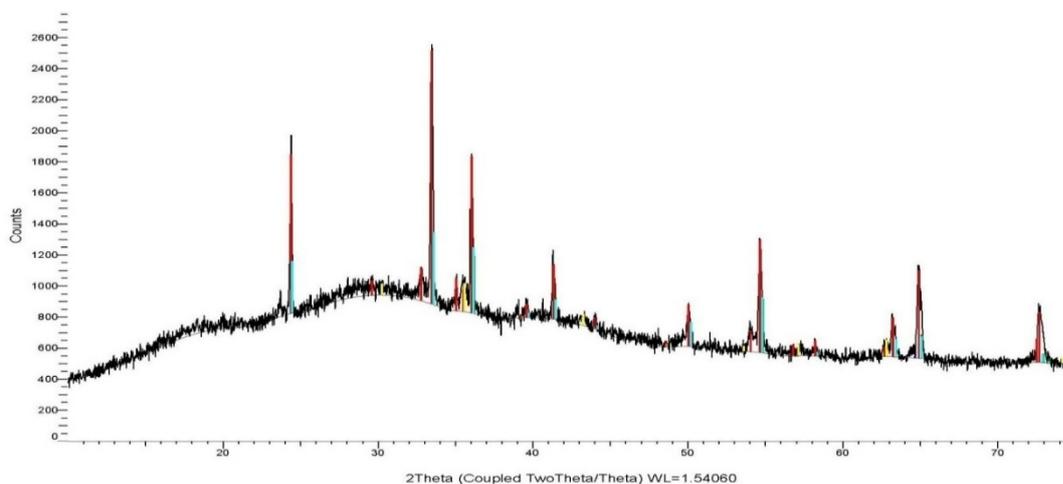
На второй волне в расплаве KCl–NaCl–K₂Cr₂O₇



Show	Icon	Color	Index	Name	Parent	Scan	Pattern #
Yes			1	DIF (08-11-16-CrB.brml)	Pattern List #3	08-11-16-CrB.brml #1	DIF (08-11-16-CrB.brml)
Yes			2	PDF 00-059-0308	Pattern List #3	08-11-16-CrB.brml #1	PDF 00-059-0308
Yes			3	PDF 00-006-0532	Pattern List #3	08-11-16-CrB.brml #1	PDF 00-006-0532

Compound Name	Formula	Y-Scale	I/Ic DB	I/Ic User	S-Q	Added Reference	d x by	Scan WL
Commander Sample ID		100.0000 %					1.0000	Yes
Chromium Oxide	Cr ₂ O ₃	31.8006 %	4.200				1.0000	Yes
Chromium Oxide	Cr - O	57.1742 %					1.0000	Yes

Рис. 5. Результаты РФА катодного осадка, полученного электролизом расплава KCl–NaCl–K₂CrO₄ при потенциале –1,40 В относительно платино-кислородного электрода сравнения. C(K₂CrO₄) = 2,0·10⁻⁴ моль/см³. T = 1023K



Show	Icon	Color	Index	Name	Parent	Scan	Pattern #
Yes			1	DIF (Cr-10-11-16.brml)	Pattern List #3	Cr-10-11-16.brml #1	DIF (Cr-10-11-16.brml) #1
Yes			2	PDF 00-001-1251	Pattern List #3	Cr-10-11-16.brml #1	PDF 00-001-1251
Yes			3	PDF 01-071-4644	Pattern List #3	Cr-10-11-16.brml #1	PDF 01-071-4644
Yes			4	PDF 00-001-1250	Pattern List #3	Cr-10-11-16.brml #1	PDF 00-001-1250
Yes			5	PDF 03-065-3316	Pattern List #3	Cr-10-11-16.brml #1	PDF 03-065-3316
Yes			6	PDF 01-078-5810	Pattern List #3	Cr-10-11-16.brml #1	PDF 01-078-5810
Yes			7	PDF 00-038-1479	Pattern List #3	Cr-10-11-16.brml #1	PDF 00-038-1479
Yes			8	PDF 01-070-3765	Pattern List #3	Cr-10-11-16.brml #1	PDF 01-070-3765
Yes			9	PDF 00-006-0532	Pattern List #3	Cr-10-11-16.brml #1	PDF 00-006-0532

Compound Name	Formula	Y-Scale	I/Ic DB	I/Ic User	S-Q	Added Reference	d x by	Scan WL
Commander Sample ID		100.0000 %					1.0000	Yes
Chromium	Cr	2.0048 %					1.0000	Yes
Chromium, syn	Cr	0.4913 %	10.490				1.0000	Yes
Chromium	Cr	1.9520 %					1.0000	Yes
Chromium	Cr	2.9871 %	5.640				1.0000	Yes
Chromium	Cr	1.6571 %	3.670				1.0000	Yes
Eskolaite, syn	Cr ₂ O ₃	23.8548 %					1.0000	Yes
Chromium Oxide	Cr ₂ O ₃	27.8775 %	2.270				1.0000	Yes
Chromium Oxide	Cr - O	10.9368 %					1.0000	Yes

Рис. 6. Результаты рентгенофазового анализа катодного осадка, полученного электролизом расплава $KCl-NaCl-K_2Cr_2O_7$ при потенциале $-2,10$ В относительно платино-кислородного электрода сравнения. $C(K_2CrO_4) = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³. $T = 1023K$

Совместное электровосстановление ионов хрома и бора в эквимольном расплаве $KCl-NaCl$

Приведенные экспериментальные данные по электровосстановлению кислородсодержащих ионов хрома (CrO_4^{2-} и $Cr_2O_7^{2-}$) свидетельствуют о том, что процесс электровосстановления ионов хрома осуществляется в две стадии. На второй стадии электровосстановления бихромат-иона, протекающей при потенциалах, близких к потенциалам разложения эквимольной расплавленной смеси хлоридов щелочных металлов, возможно выделение металлического хрома. Для электрохимического получения боридов хрома необходимо иметь представление о механизме совместного электровыделения этих элементов из эквимольного расплава $KCl-NaCl$. В связи с этим нами были проведены исследования по изучению процесса совместного электровосстановления ионов хрома с фтор-борат-ионами на платиновом электроде в хлоридном расплаве.

Эксперименты по изучению процесса совместного электровосстановления бихромат-ионов и тетраборат-ионов проводили следующим образом: вначале в фоновый электролит $KCl-NaCl$ (1:1) добавляли дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ и получали вольтамперные зависимости электровосстановления ионов $Cr_2O_7^{2-}$. Затем в расплав $KCl-NaCl-K_2Cr_2O_7$ добавляли KBF_4 и получали вольтамперные зависимости совместного электровосстановления ионов $Cr_2O_7^{2-}$ и BF_4^- . Результаты вольтамперметрических измерений совместного электровосстановления ионов бора и дихромат-ионов на платиновом электроде в эквимольном расплаве $KCl-NaCl$ представлены на рис. 7.

Как видно из рисунка (кривые 2), при добавлении KBF_4 происходит возрастание и смещение первой и второй волн электровосстановления бихромат-ионов в область отрицательных потенциалов. По-видимому, смещение потенциалов в отрицательную область связано с изменением потенциала электрода сравнения при введении в расплав фторбората калия. Волны восстановления бихромат-ионов становятся более выраженными – на них появляются диффузионные пики.

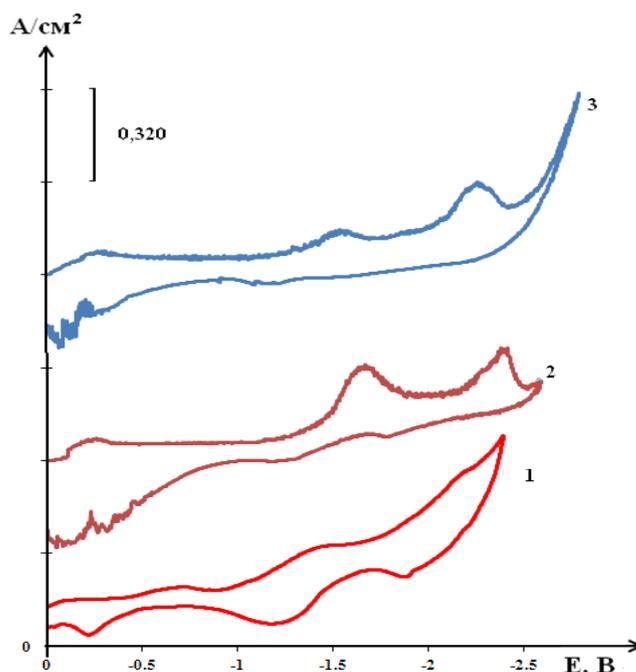


Рис. 7. Вольтамперные зависимости расплава $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4\text{-KBF}_4$, полученные на платиновом электроде относительно квазиобратимого платино-кислородного электрода сравнения при последовательном добавлении бихромата калия $C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/ см^3 (кривая 1), $C(\text{KBF}_4) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/ см^3 (кривая 2); $C(\text{KBF}_4) = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/ см^3 (кривая 2); $T = 1023$ К. $V = 0,1$ В/с

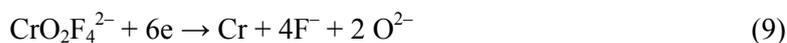
При увеличении концентрации фторбората калия высота первой волны уменьшается, а вторая волна растет. В анодном цикле циклической вольтамперограммы с добавлением KBF_4 высоты волн анодного растворения уменьшаются (кривая 2), а при увеличении концентрации KBF_4 вообще исчезают (кривая 3) и растворение продукта катодного цикла происходит при потенциалах положительнее -0.5 В, хотя при потенциалах $-1.1 \div 1.0$ В имеется очень слабо выраженная волна.

Изменение вольтамперных зависимостей электровосстановления бихромат-ионов при введении фторборат ионов можно объяснить на основе кислотно-основных взаимодействий в расплаве $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4\text{-KBF}_4$. Бихромат-ион может взаимодействовать с ионом KBF_4^- по следующей реакции:



Фторборат-ион играет роль не только источника бора, а еще и является акцептором ионов O^{2-} для образования оксифторидных комплексов хрома $\text{CrO}_2\text{F}_4^{2-}$ и бора BOF_2^- , BOF .

Электрохимические реакции, которые протекают на катоде, можно записать следующим образом:



на аноде:



Поскольку потенциалы восстановления оксифторидных комплексов хрома и бора существенно различаются (более 0.7 В), синтез боридов хрома возможен в кинетическом режиме. Для подтверждения возможности получения боридов хрома в галогенидно-оксидном расплаве $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4\text{-KBF}_4$ нами проведен потенциостатический электролиз при потенциалах завершения второй волны восстановления. Концентрация бихромата калия и фторбората калия в расплаве изменялась в интервале (1.0 ÷ 5.0) моль.%. Потенциал электролиза составлял (2.5 ÷ 2.7) В относительно платино-кислородного электрода. В качестве катода применяли вольфрамовую проволоку диаметром 3.0 мм. Анодом и од-

новременно контейнером для расплава служил стеклоуглеродный тигель. Температура электролиза 1023 К. Потенциостатический электролиз продолжительностью 1.0 ч приводит к образованию на катоде металло-солевого осадка в виде «груши». По окончании электролиза катоды извлекали из рабочего электролита. Катодный осадок отмывали от электролитов в кипящей дистиллированной воде, фильтровали, высушивали при температуре 150 °С.

Полученные порошки катодных осадков были подвергнуты рентгенофазовому анализу на порошном дифрактометре D2 PHASER. Результаты анализа представлены на рис. 8.

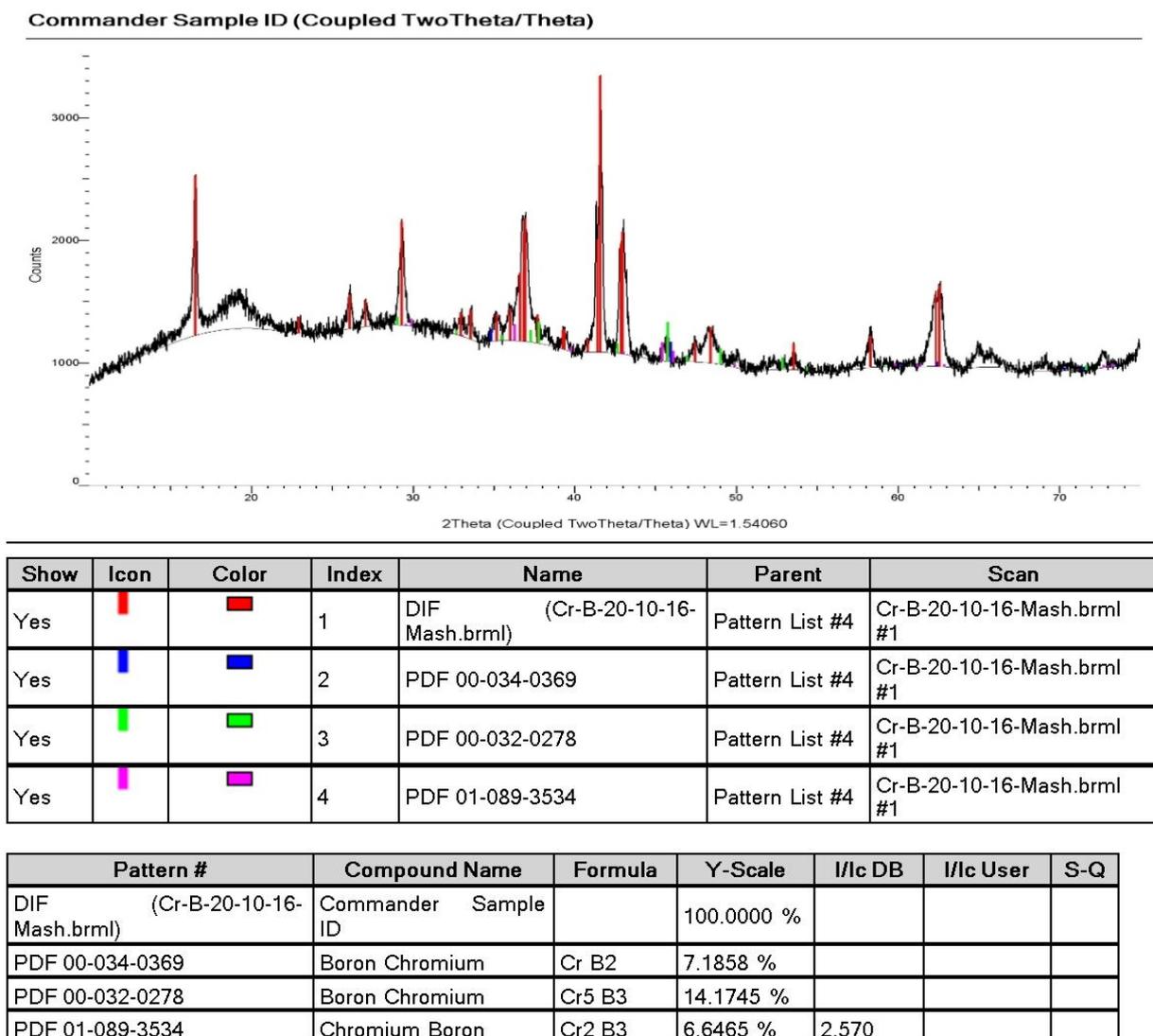


Рис. 8. Рентгенограмма катодного продукта, полученного при совместном электрохимическом восстановлении ионов хрома и бора из электролита $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-KBF}_4$ при $T = 1073 \text{ K}$; $E = -2,7 \text{ В}$, $C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 3,0 \text{ моль.}\%$; $C(\text{KBF}_4) = 3,0 \text{ моль.}\%$

Результаты РФА подтверждают, что катодный осадок состоит из смеси фаз боридов хрома CrB_2 , Cr_5B_3 , Cr_2B_3 .

Исследование гранулометрического состава катодных осадков на лазерном анализаторе размерности частиц показало, что синтезированные порошки боридных фаз хрома состоят из 3 фракций: первая $35 \div 200 \text{ нм}$; вторая $0,7 \div 4,0 \text{ мкм}$; третья $4,0 \div 20 \text{ мкм}$ (рис. 9).

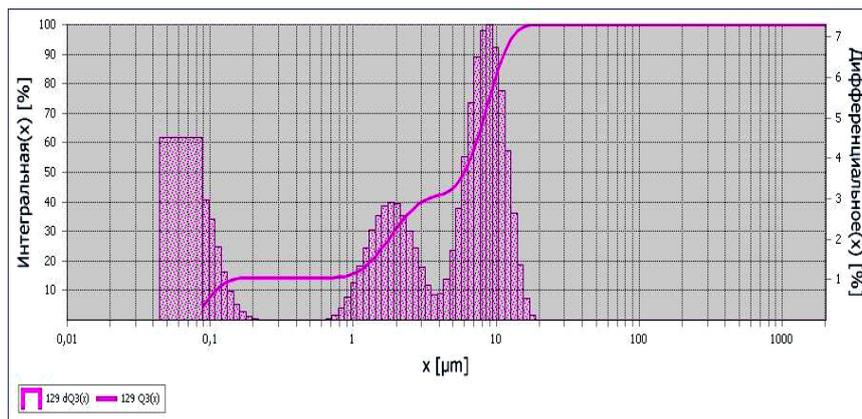


Рис. 9. Гранулометрический анализ катодного продукта, полученного при электрохимическом восстановлении ионов хрома и бора из электролита $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-KBF}_4$, при $T = 1073 \text{ K}$, $E = -2,7 \text{ В}$, $C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 3,0 \text{ моль\%}$; $C(\text{KBF}_4) = 3,0 \text{ моль\%}$. Катод – вольфрамовая проволока, анод – графитовый тигель

Выводы

1. Показано, что электровосстановление ионов CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в эквимольном расплаве NaCl-KCl происходит в две стадии с образованием на первой стадии Cr_2O_3 . На второй стадии также осаждается Cr_2O_3 в случае электровосстановления CrO_4^{2-} и смеси Cr_2O_3 и металлического хрома – в случае электровосстановления $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

2. Установлено, что фторборат-ион на фоне эквимольного расплава NaCl-KCl может взаимодействовать с ионом $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ с образованием оксифторидных комплексов хрома $\text{CrO}_2\text{F}_4^{2-}$ и бора BOF_2^- BOF . Показано, что совместным электровосстановлением оксифторидных комплексов хрома и бора возможно осуществление электрохимического синтеза в кинетическом режиме фаз боридов хрома.

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов».

Библиография

1. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Бориды. М.: Атомиздат, 1975. 376 с.
2. Самсонов Г.Б., Марковский Л.Я., Жигач А.Ф., Валяшко М.Г. Бор, его соединения и сплавы. Киев: АН УССР, 1960. 592 с.
3. Kiessling R., The binary system chromium-boron. I phase analysis and structure of the zeta-and theta-phases // *Acta Chem Scand.* 1949. V. 3. P. 595–602.
4. Серебрякова Т.И., Неров В.А., Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды. М.: Metallurgia, 1991. 368 с.
5. Самсонов Г.В., Марковский Л.Я. Химия боридов // *Успехи химии.* 1956. Т. 25, № 2. С. 190–241.
6. Эпельбаум В.А., Севастьянов Н.Г., Гуревич М.А., Ормонт Б.Ф., Жданов Г.С. О фазах образующихся в системе Cr-B . // *Журнал неорганической химии.* 1958. Т. 3, № 11. С. 254–255.
7. Andrieux M.L. Su la preparation et les propriety des borides de columbium // *Comptes Rendus Acad. Sci. Paris,* 1927. V. 184. P. 91–92.
8. Andrieux L., Marion S. Preparation des borides de chrome par electrolysis ingle // *Comptes Rendus Acad.Sci.Paris.* 1953. V. 236. P. 805–809.
9. Miller G. Electrolytic Production of Boron // *J. Electrochem. Soc.* 1959. V. 106, № 9. P. 815–818.
10. Малышев В.В., Кушхов Х.Б., Шаповал В.И. Электролитические порошки силицидов и боридов хрома // *Порошковая металлургия.* 1994. № 1. С. 11.
11. Kaptay G., Kuznetsov S.A. High-temperature electrochemical syntheses of borides from ionic melts // *Plasmas and Ions.* 1999. № 2. P. 45–56.
12. Шаповал В.И., Делимарский Ю.К., Циклаури О.Г., Изучение кинетики электровосстановления хроматов в расплаве NaCl-KCl // *Украинский химический журнал.* 1974. Т. 40, № 9. С. 941–945.
13. Делимарский Ю.К., Шаповал В.И., Циклаури О.Г., Василенко В.А. Потенциометрическое изучение кислотно-основных реакций по люксу в расплавленной эвтектике хлоридов калия и натрия // *Украинский химический журнал.* 1974. Т. 40, № 1. С. 8–13.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ, ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА СИНТЕЗ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА

Мамхегов Р.М., *Мурзаканова М.М., Курданова Ж.И.,
Шахмурзова К.Т., Байказиев А.Э., Хаширова С.Ю.

Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова

*m_m_murzakanova@mail.ru

Исследован синтез полифениленсульфида (ПФС) реакцией нуклеофильного замещения 1,4-дихлорбензола и девятиводного сульфида натрия ($Na_2S \cdot 9H_2O$) при варьировании температуры, давления и катализаторов. Показано, что наиболее эффективными среди литиевых катализаторов является оксалат лития. Выявлена перспективность монтмориллонита как катализатора в синтезе полифениленсульфидов. Установлены оптимальная температура и давление для получения полифениленсульфида с повышенными молекулярно-массовыми характеристиками.

Ключевые слова: полифениленсульфид, катализатор, соли лития, монтмориллонит, поликонденсация.

RESEARCH OF THE IMPACT OF CATALYSTS, TEMPERATURE AND PRESSURE ON POLYPHENYLENESULFIDE SYNTHESIS

Mamkhegov R.M., Murzakanova M.M., Kurdanova Z.I.,
Shakhmurzova K.T., Baikaziyev A.E., Khashirova S.Yu.

Kabardino-Balkarian State University

The synthesis of polyphenylene sulfide (PPS) by nucleophilic substitution of 1,4-dichlorobenzene and sodium sulfide nine-water sulfide ($Na_2S \cdot 9H_2O$) with varying temperature, pressure and catalysts was investigated. It is shown that lithium oxalate is the most effective among lithium catalysts. The promise of montmorillonite as a catalyst in the synthesis of polyphenylene sulfides was revealed. The optimum temperature and pressure for the production of polyphenylene sulfide with enhanced molecular mass characteristics have been established.

Keywords: polyphenylenesulfide, catalyst, lithium salts, montmorillonite, polycondensation.

В последние десятилетия индустрия пластмасс продвинулась в развитии далеко вперед. Безпрецедентные технологические достижения способствовали появлению нового класса синтетических материалов, часто называемых «инженерными термопластами». Этот класс полимеров характеризуется необычной прочностью и хорошими несущими свойствами. Данные материалы открыли много новых горизонтов для проектирования и нашли применение на рынке, где ранее доминировали металл, дерево, керамика, стекло и т.д. Одним из важных представителей этого семейства полимеров является полифениленсульфид (ПФС). Доступность сырья, простота синтеза и относительно низкая стоимость предопределили бурное развитие и применение материалов на основе полифениленсульфида (ПФС).

Как известно из литературных данных [1–5], одним из важнейших способов синтеза полифениленсульфида является взаимодействие девятиводного сульфида натрия с *n*-дихлорбензолом в среде апротонного диполярного растворителя в присутствии катализаторов, в качестве которых чаще всего используются карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов.

Целью данной работы является изучение процесса синтеза полифениленсульфида и влияния на него различных факторов – катализаторов, температуры, давления.

Экспериментальная часть

Синтез полифениленсульфида осуществляли методом высокотемпературной поликонденсации сульфида натрия и *p*-дихлорбензола по механизму нуклеофильного замещения (схема 1).

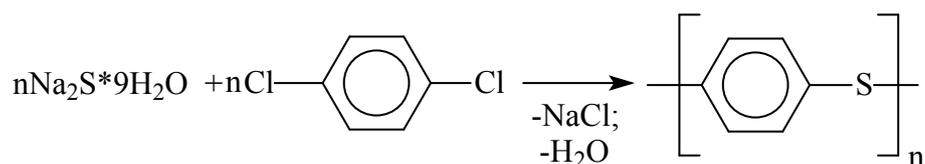


Схема 1. Получение ПФС

Поликонденсацию проводили в автоклаве при 225–265 °С в течение 7–8 часов при давлении 6–10 бар в среде *N*-метилпирролидона при эквимольном соотношении компонентов. Кристаллизационную воду из кристаллогидрата сульфида натрия удаляли путем предварительной отгонки из реакционной массы [6].

Показатель текучести расплава (ПТР) образцов синтезированного ПФС определялся на приборе ИИРТ-5 при температуре 320 °С и нагрузке 5 кг.

Образцы для испытаний механических свойств были получены методом литья под давлением на машине SZS-20 компании Haitai Machinery (Китай) при температуре материального цилиндра 300 °С и температуре формы 80 °С.

Обсуждение результатов

Получение высокомолекулярного ПФС является сложным каталитическим процессом, в связи с чем подбор катализаторов, в результате использования которых возможно синтезировать полимер линейной структуры, является важной научно-технической задачей. В качестве катализаторов для синтеза ПФС чаще всего применяются карбонаты щелочных металлов, которые стимулирует линейный рост полимера. В ходе наших исследований было выявлено, что наиболее эффективными катализаторами, увеличивающими выход конечного продукта и молекулярную массу ПФС, о которой судили по показателю текучести расплава, являются различные соли лития – оксалат, ацетат и карбонат, а также их смеси.

Представляло интерес также использовать в синтезе и легкодоступный катализатор природного происхождения, в качестве которого был взят монтмориллонит, так как в нем содержатся многие щелочные металлы. Кроме того, монтмориллонит эффективно используется как катализатор в органическом синтезе [7].

В табл. 1 представлены значения ПТР, синтезированных ПФС с различными катализаторами, по которым косвенно можно судить о молекулярной массе полимера [8].

Влияние состава катализатора на показатель текучести расплава ПФС

Полимер	Кат-р	Режимы синтеза			ПТР, г/10 мин
		T, °C	τ, час	P, бар	
ПФС 1	CH ₃ COOLi	245	8	6	–
ПФС 2	CH ₃ COOLi	260	7	9–10	–
ПФС 3	C ₂ O ₄ Li ₂	245	8	6	336
ПФС 4	C ₂ O ₄ Li ₂	260	7	9–10	130
ПФС 5	CH ₃ COOLi C ₂ O ₄ Li ₂	245	8	6	–
ПФС 6	CH ₃ COOLi C ₂ O ₄ Li ₂	260	7	9–10	414
ПФС 7	Li ₂ CO ₃	245	8	6	–
ПФС 9	ММТ	245	8	6	–
ПФС 10	ММТ	260	8	9–10	360
ПФС 11	Li ₂ CO ₃ ММТ	245	8	6	424

Примечание. «–» ПТР зафиксировать не удалось

Как видно из табл. 1, синтезированные образцы ПФС имеют высокие значения ПТР, что говорит о их невысокой молекулярной массе. Образцы являются олигомерными. Тем не менее полученные результаты позволяют провести сравнительную оценку эффективности использованных катализаторов при одинаковых условиях синтеза. Наиболее низкие значения ПТР, которые говорят о более высокой вязкости расплава, имеют образцы ПФС, полученные с использованием оксалата лития и ММТ в качестве катализаторов. Предварительно по этим значениям можно сделать вывод о большей эффективности данных катализаторов. В настоящее время ведутся дальнейшие работы с использованием данных катализаторов и их смесей в различных соотношениях.

С целью выявления влияния температуры и давления на процесс синтеза полифениленсульфида был проведен следующий ряд экспериментов при варьировании указанных параметров с использованием оксалата лития и ММТ.

Значения ПТР и условия синтеза также приведены в табл. 1. Как видно, герметичность системы, повышение температуры (до 260 °C) и, как следствие, повышение давления (до 9–10 атм.) внутри реакционной емкости является наиболее оптимальным условием проведения реакции высокотемпературной поликонденсации. Так, например, образец ПФС 4 характеризуется наиболее высокой вязкостью расплава, что показывает значительное влияние условий синтеза на молекулярно-массовые характеристики (ПТР 130 г/10мин). Время синтеза при этих условиях удалось сократить на 1 час.

Полученные результаты показывают, что основными факторами, влияющими на свойства ПФС при его синтезе, являются тип катализатора и условия синтеза.

В табл. 2 приведены основные механические характеристики синтезированного ПФС 4. Как видно, данный образец обладает достаточно высокими упруго-прочностными свойствами.

Таблица 2

Физико-механические свойства ПФС

Наименование показателя	ПФС
Ударная вязкость по Изоду, кДж/м ² (б/н)	4,5
Модуль упругости при изгибе, ГПа	3,3
Модуль упругости при растяжении, ГПа	2,9
Прочность при изгибе, МПа	83,9
Прочность при разрыве, МПа	46,1
Относительное удлинение, %	1,9
ПТР, г/10мин.	130

Таким образом, из полученных данных наибольший интерес для дальнейших исследований представляют работы, направленные на использование оксалата лития и ММТ в качестве катализаторов в синтезе ПФС и выявление оптимальных температурно-временных условий для получения полифениленсульфида линейной структуры с повышенными молекулярно-массовых характеристик.

Библиография

1. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Григорьева Л.Г. Синтез и свойства олиго- и полифениленов с функциональными группами // Успехи химии. 1976. Т. 45. С. 1842.
2. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Неделькин В.И. Полиариленсульфиды: способы получения, строение и свойства // Успехи химии. 1978. Т. 47. С. 2065.
3. Hawkins R.T. Chemistry of the cure of poly(p-phenylene sulfide) // Macromolecules. 1976. V. 9. P. 189.
4. Михайлин Ю.А. Полифениленсульфид // Полимерные материалы. 2000. № 9. С. 4–5.
5. Курданова Ж.И., Шахмурзова К.Т., Байказиев А.Э., Мамхегов Р.М., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю. О синтезе полифениленсульфида и сополимеров на его основе реакции неравновесной поликонденсации // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. Вып. 3. С. 4–14.
6. Пат. US 5266674. Process for preparing arylene sulfide copolymers / M.C. Yu; Phillips P.C. 1993.
7. Adams J.M., McCabe R.W., 2006. Clay minerals as catalyst // Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. (Eds.). Handbook of Clay Science. Vol. 1. UK: Elsevier Oxford. Pp. 541–581.
8. Мухин Н.М., Буриндин В.Г. Определение реологических и физико-механических свойств полимерных материалов: методические указания для лабораторных занятий и научно-исследовательской работы. Екатеринбург, 2011. 33 с.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОЧИСТКИ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА

Мамхегов Р.М., *Мурзаканова М.М., Джандигова З.В.,
Мурзамуратова Л.С., Башоров М.Т., Мусаев Ю.И.

Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова

* m_m_murzakanova@mail.ru

Предложена методика очистки полифениленсульфида с помощью разработанной лабораторной установки. Методами термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии синтезированных полимеров и измерением электропроводности промывных вод показана эффективность предложенного способа очистки полимера.

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

DEVELOPMENT OF POLYPHENYLENE SULFIDE CLEANING TECHNIQUE

Mamkhegov R.M., Murzakanova M.M., Dzhandigova Z.V.,
Murzamuratova L.S., Bashorov M.T., Musaev Yu.I.

Kabardino-Balkarian State University

The proposed method of purification of polyphenylene sulfide using the developed laboratory apparatus. Using the methods of thermogravimetric analysis, IR spectroscopy of synthesized polymers and measuring the conductivity of the wash water, the effectiveness of the proposed method for purifying the polymer is shown.

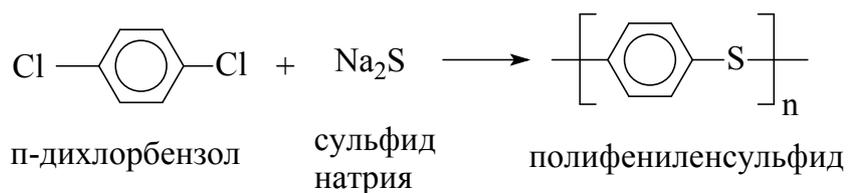
Keywords: polyphenylenesulfide, polymer purification, electrical conductivity, IR spectroscopy.

Как правило, на конечные физико-механические свойства синтезированных полимерных материалов влияет качество очистки полученного полимера. Зачастую остатки, даже следовые количества катализаторов и низкомолекулярных побочных продуктов влияют на свойства полимера. Наличие примесей может вызвать и ускорить процессы деструкции и сшивания. При этом очистка полимеров от различных примесей часто представляет большие трудности.

Из литературных источников [1–3] известно, что для промывки синтезированного полифениленсульфида (ПФС) в основном используются хлористый метилен, хлороформ, трихлорэтилен, дихлорэтан, четыреххлористый углерод и другие хлорсодержащие алифатические углеводороды, ацетон, спирты и горячая вода. При этом указанные растворители избирательно экстрагируют низкомолекулярные линейные и макроциклические фениленсульфиды, а ПФС в них нерастворим.

Целью настоящей работы является разработка более эффективного способа очистки ПФС.

Синтез ПФС проводили поликонденсацией девятиводного сульфида натрия и п-хлорбензола в N-метилпирролидоне [4–6] с использованием ацетатов щелочных металлов, в частности ацетата лития в качестве катализатора:



Как видно из приведенной схемы реакции, в качестве побочных продуктов при получении ПФС образуются хлорид натрия, гидроксид натрия, сероводород. Наряду с этими веществами в смеси конечного продукта остаются катализатор, не успевшие прореагировать остатки мономеров и N-метилпирролидон, так что перед очисткой в образце наряду с полимером могут присутствовать по меньшей мере пять отдельных компонент примесей.

Очистка ПФС – трудоемкий и длительный процесс. Образующийся сероводород в ходе синтеза имеет резкий специфический неприятный запах, от которого на первых этапах трудно избавиться. Только в процессе вакуумной фильтрации с последующей промывкой большим количеством дистиллированной воды удастся убрать основное количество сероводорода.

С целью оптимизации процесса очистки синтезированных ПФС разработана и сконструирована лабораторная установка очистки, функционирующая по принципу аппарата Сокслета.

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

Схема лабораторной установки очистки представлена ниже на рис. 1.

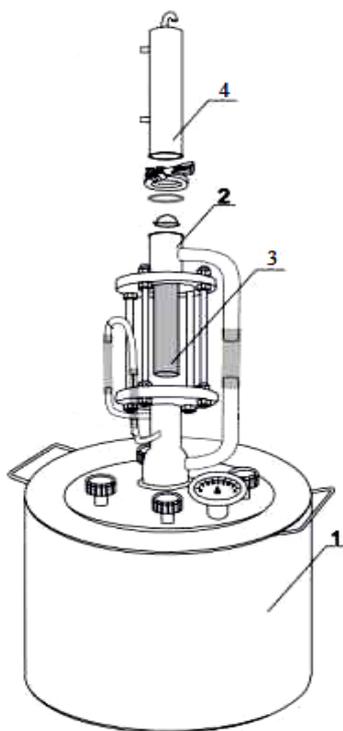


Рис. 1. Лабораторная установка очистки полиэфирэфиркетонов: 1 – экстракционный куб; 2 –экстрактор Сокслета; 3 – экстракционный патрон; 4 – система охлаждения

Процесс очистки синтезированного образца ПФС состоит из следующих стадий:

фильтрация высаженного полифениленсульфида, в процессе которой вместе с фильтратом удаляется основное количество N-метилпирролидона и частично сероводород;

промывка горячей водой, в процессе которой удаляются соли и большая часть сероводорода, так как H_2S хорошо растворим в воде (при комнатной температуре в 1 л H_2O растворяется – 2,5 л газа);

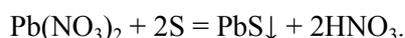
промывка ацетоном осуществляется на лабораторной установке для удаления растворимых в нем побочных низкомолекулярных продуктов;

далее ацетон заменяется хлористым метиленом, который благодаря своей высокой способности растворять многие органические вещества и лёгкости удаления очищает полимер от остаточного N-метилпирролидона;

Первые две промывки данным растворителем дают окрашенные промывные воды, а на третьей вода становится прозрачной. Этот факт свидетельствует о том, что хлористый метилен вымывает органический растворитель.

На следующем этапе необходимо избавиться от остатков сероводорода, загрязняющего полимер. Из литературных источников известно [7–10], что сероводород хорошо растворим в спиртах. Поэтому осуществляется промывка ПФС изопропиловым спиртом для полного удаления остатков сероводорода из полимерной массы.

Качественной реакцией обнаружения ионов серы является взаимодействие их с нитратом свинца:



Данную реакцию используют для обнаружения сероводорода или сульфид-ионов. Присутствие ионов серы подтверждается изменением цвета осадка. PbS – осадок черного цвета (рис. 2).



Рис. 2. Обнаружение сульфид ионов до (1) и после промывки полимера (2)

Проверка на сульфид ионы после промывки спиртом дала отрицательный результат на наличие их в смеси, что говорит о качестве очистки полимера.

Контрольная промывка ПФС осуществляется горячей дистиллированной водой, и по показаниям электропроводности промежуточных промывных вод проверяется степень чистоты конечного продукта. Низкомолекулярные вещества, как известно, в водных растворах диссоциируют на ионы, которые могут переносить электрический ток. Измеряя электропроводимость промывных вод, можно судить о наличии в них ионов низкомолекулярных веществ. Полученные результаты представлены в таблице.

Таблица

Результаты электролиза промывных вод

№	Образцы	Сила тока, мА
1	Дист. вода	0,08
2	1	41,3
3	2	23,5
4	3	4,5
5	4	1,5
6	5	0,2

Из таблицы видно, что с каждым последующим этапом промывки число ионов, проводящих электрический ток, значительно снижается.

Термогравиметрическая кривая очищенного ПФС (рис. 3) демонстрирует отсутствие низкомолекулярных примесей и остатков растворителей. Так, после полного выгорания полимера при 750 °С образования коксового остатка не наблюдается.

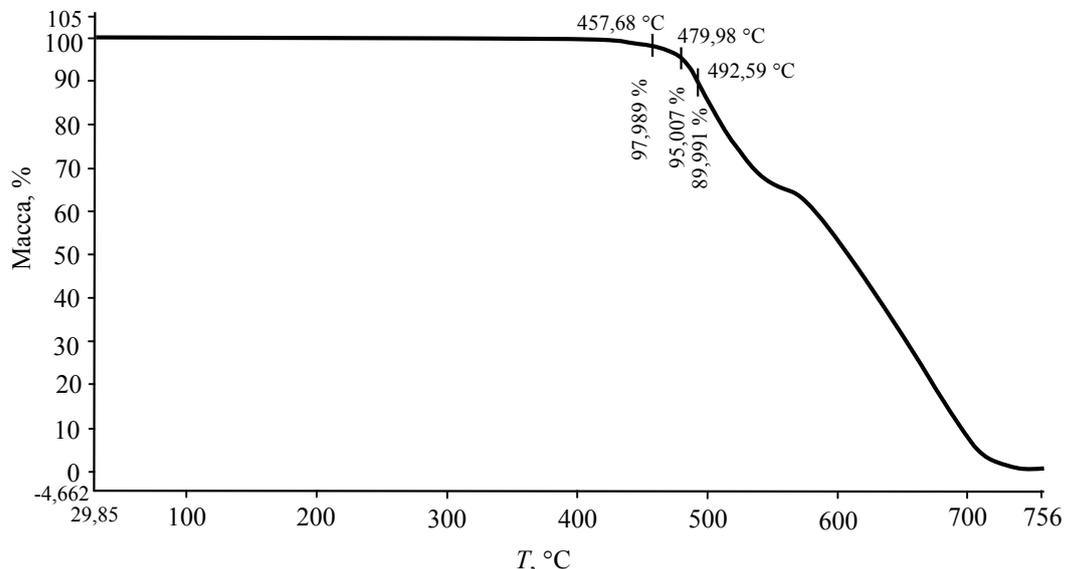


Рис. 3. Термогравиметрическая кривая очищенного ПФС

Проведенные методом ИК-спектроскопии исследования (рис. 4) также подтвердили отсутствие примесей в очищенном полимере. На полученном ИК-спектре имеются только характеристические полосы, соответствующие ПФС.

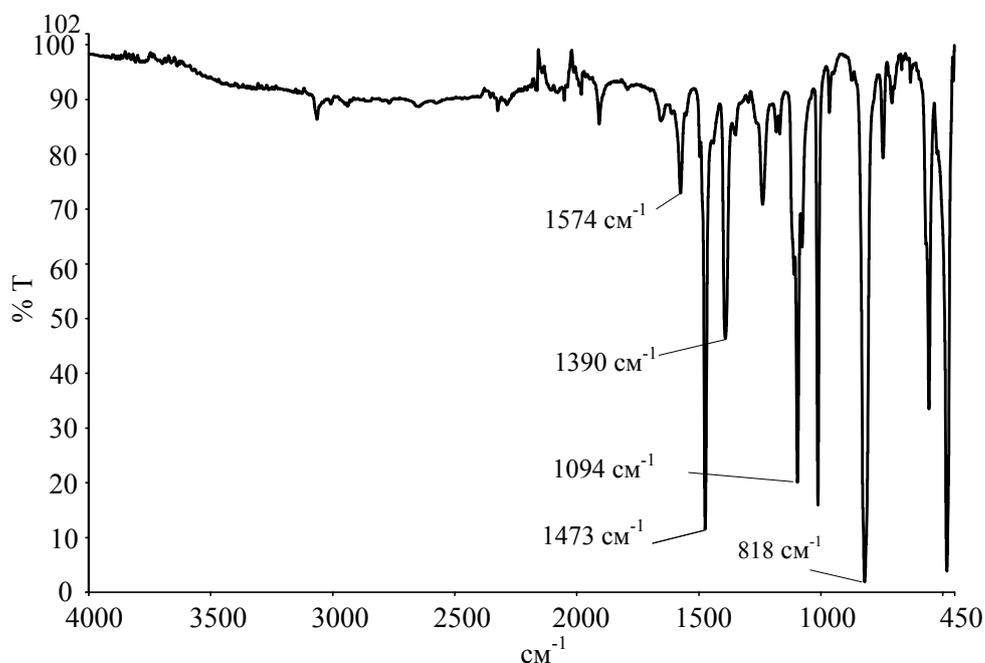


Рис. 4. ИК-спектр синтезированного ПФС

Так, полосы с пиками в области 1574, 1472 и 1390 см^{-1} относятся к вибрационным колебаниям бензольного кольца. Пик 1094 см^{-1} относится к C-S-связи. Интенсивный пик поглощения в области 818 см^{-1} характерен для п-дизамещенного бензольного кольца.

Таким образом, результаты ТГА, ИК-спектроскопических исследований, а также исследование электропроводности и проведение качественных реакций на наличие ионов демонстрирует эффективность предложенной методики очистки ПФС на разработанной лабораторной установке.

Библиография

1. Пат. CN103694476A Preparation method of polyphenylene sulfide. 2014.
2. Пат. EP0319300A2 Method of producing a polyphenylene sulfide composition. 1988.
3. Пат. SU1429547A1 Способ получения полифениленсульфида. 1986.
4. Bannock J.H., Treat N.D., Chabinye M., Stingelin N., Heeney M., John C. de Mello The influence of polymer purification on the efficiency of poly(3-hexylthiophene): fullerene organic solar cells // *Scientific Reports*. 2016. V. 6. N 23651.
5. Zhao G., He Y. Efficiency of Polymer Solar Cells Based on poly(3-hexylthiophene) and Indene-C60 Bisadduct by Device Optimization. // *Adv. Mater.* 2010. N 22. P. 4355–4358.
6. Chen C.-C., Chang W.-H., Yoshimura K., Ohya K., You J., Gao J., Hong Z. An Efficient Triple-Junction Polymer Solar Cell Having a Power Conversion Efficiency Exceeding. // *Adv. Mater.* 2014. N 26. P. 5670–5677.
7. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Григорьева Л.Г. Синтез и свойства олиго- и полифениленов с функциональными группами // *Успехи химии*. 1976. Т. 45. С. 1842.
8. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Неделькин В.И. Полиариленсульфиды: способы получения, строение и свойства // *Успехи химии*. 1978. Т. 47. С. 2065.
9. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Неделькин В.И., Батенина Н.В., Коршак В.В. О некоторых термических характеристиках поли-п-фениленсульфида // *Высокомолекулярные соединения Б*. 1975. Т. 17, № 9. С. 710-713.
10. Бусев А.И., Симонова Л.Н. Аналитическая химия серы. М.: Наука, 1975. 283 с.

**ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ СУШКИ ПОЛИЭФИРКЕТОНА (ПЭЭК)
НА ЕГО ТЕРМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ**

***Хакяшева Э.В., Шабает А.С., Хаширова С.Ю.**

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

***elinakhakyash@mail.ru**

Выявлены температурно-временные режимы сушки полиэфирэфиркетона, при которых полностью удастся избавиться от сорбционной воды. Установлен верхний предел температуры сушки, выше которого термостабильность полимеров заметно ухудшается.

Ключевые слова: полиэфирэфиркетон, термогравиметрия, пиролиз, хроматография, термостабильность, вода, оксиды углерода.

THE EFFECT OF PEEK DRYING MODES ON ITS THERMAL STABILITY

Khakyasheva E.V., Shabaev A.S., Khashirova S.Yu.

Kabardino-Balkarian State University

The temperature-time regimes of drying of polyetheretherketone were revealed, during which it is completely possible to get rid of sorption water. The upper limit of the drying temperature is established, above which the thermal stability of polymers deteriorates markedly.

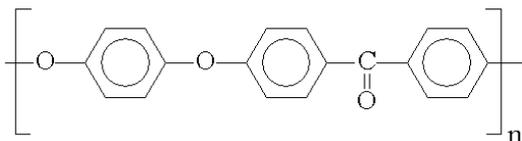
Keywords: polyetheretherketone, thermogravimetry, pyrolysis, chromatography, thermostability, water, carbon oxides.

Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) – полукристаллический полимер, имеющий уникальную комбинацию высоких механических свойств, термостойкости и химстойкости [1–3]. К сожалению, в нашей стране в промышленном масштабе он не выпускается. Тем не менее в различных лабораториях, в том числе и в лаборатории прогрессивных полимеров КБГУ им. Х.М. Бербекова, синтезируются опытные партии ПЭЭК [4–8].

Ранее нами были исследованы закономерности термических и термоокислительных превращений ПЭЭК различного строения в широком интервале температур, предложены схемы термораспада в зависимости от структуры и температуры пиролиза, показаны возможности их стабилизации против термической и термоокислительной деструкции, а также установлено влияние воды на процессы термораспада ПЭЭК [9–11]. Однако структура полимера не является единственным параметром, определяющим его поведение в сложных условиях эксплуатации.

В настоящей работе исследовано влияние процессов сушки полиэфирэфиркетона на его термические свойства.

Объектом исследования служил ПЭЭК, синтезированный в лаборатории прогрессивных полимеров Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова, и промышленный образец фирмы «VITREX» следующего строения:



Термогравиметрические исследования проводились на дериватографе TGA 4000 фирмы «Perkin-Elmer» при скорости нагревания 5 °С/мин в атмосфере воздуха и азота. Анализ основных газообразных продуктов пиролиза проводился на газовом хроматографе «Цвет-800» с детектором по теплопроводности по методике, описанной в работе [12].

Были изучены следующие образцы:

- 1 – ПЭЭК с температурой сушки 120 °С;
- 2 – ПЭЭК с температурой сушки 150 °С;
- 3 – ПЭЭК с температурой сушки 190 °С;
- 4 – ПЭЭК фирмы «VITREX».

Время сушки для всех образцов составляло 10 часов.

На рис. 1 приведены термогравиметрические кривые потери массы для образцов 1–3.

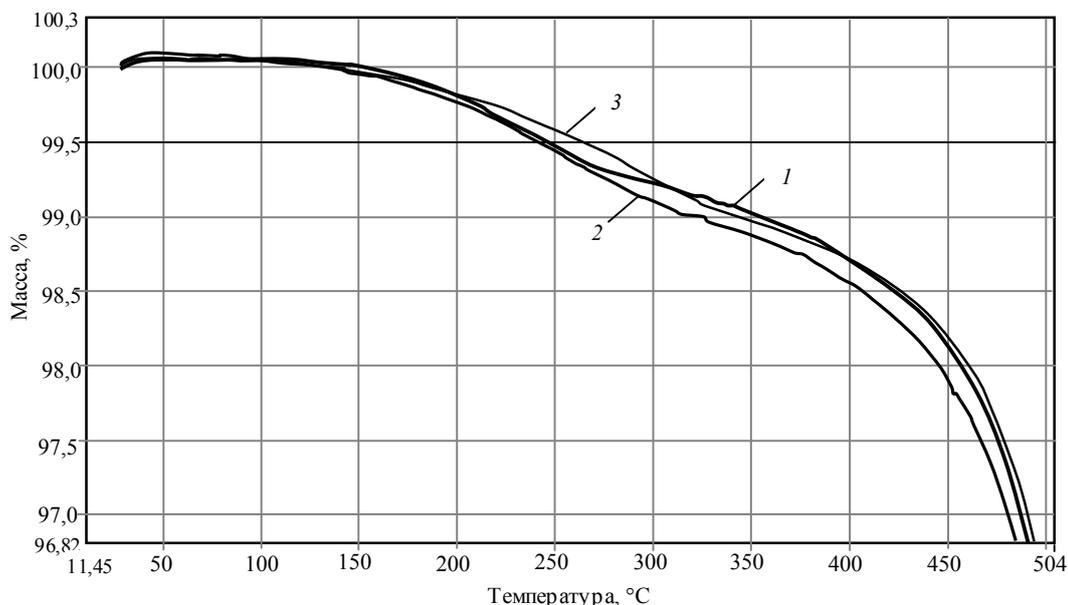


Рис. 1. Термогравиметрические кривые потери массы образцов 1–3

Из термогравиметрических кривых видно, что до 200 °С сколько-нибудь заметных изменений массы для всех трех образцов не наблюдается. При более высоких температурах имеются незначительные расхождения. Так, при температурах 300, 400 °С для образцов 1, 3 потери массы одинаковы, в отличие от образца 2, для которого при всех температурах потери массы больше на 0,1–0,2 % от исходной массы образца. Кроме этого, для образца 3 в интервале температур 300–350 °С изменяется скорость потери массы. По таким незначительным отличиям на кривых ТГА сложно однозначно судить о влиянии режимов сушки на термические свойства материалов.

С целью более точной оценки влияния режимов сушки ПЭЭК на его термические свойства нами была использована пиролитическая газовая хроматография.

Анализ кинетики образования воды и основных газообразных продуктов разложения полимеров проводился на насадочной колонке длиной 2 метра, заполненной активированным углем. Типичная хроматограмма представлена на рис. 2.

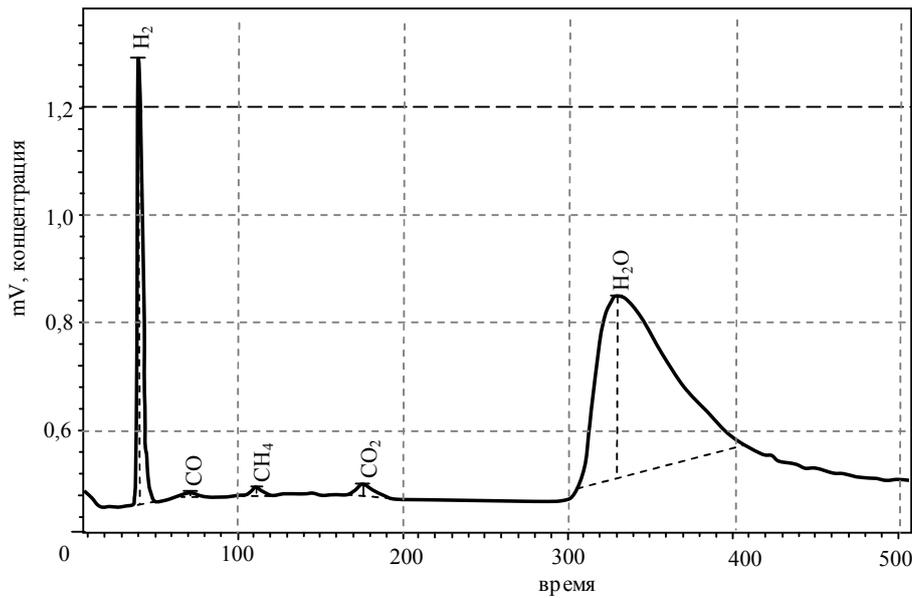


Рис. 2. Типичная хроматограмма анализа основных газообразных продуктов разложения ПЭЭК

Газообразные продукты H_2 , CO , CH_4 , CO_2 и вода делятся с коэффициентом более единицы, что позволило нам произвести точный расчет их концентрации в зависимости от температуры и времени пиролиза полимеров.

Для каждой температуры использовалась новая навеска в количестве 60 мг. Время пиролиза составляло 30 минут. На рис. 3 представлены кинетические кривые выделения воды четырех образцов, указанных выше.

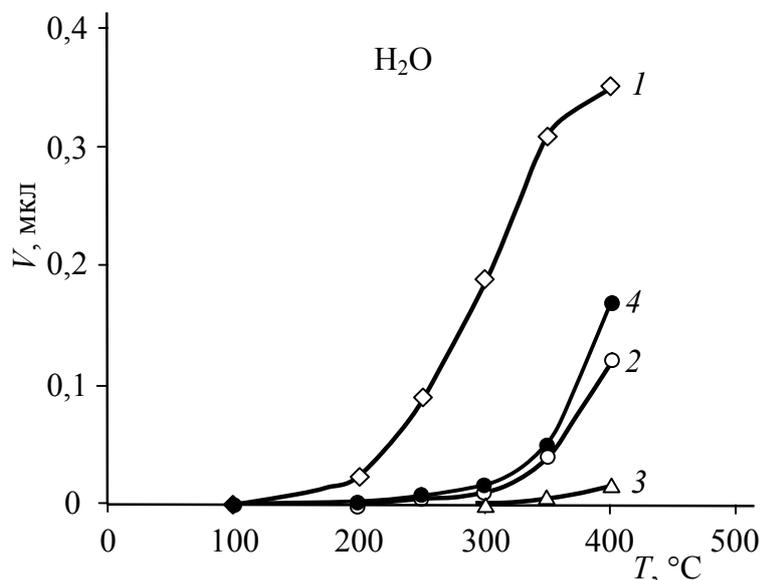


Рис. 3. Кинетические кривые выделения воды образцов 1–4

Из графика (рис. 3) видно, что чем выше температура сушки образцов, тем меньше остается в них сорбционной воды. Полностью отсутствует сорбционная вода в полимере, высушенном при 190 °С. В полимере, высушенном при 150 °С, наблюдаются лишь следовые его количества. Следует отметить, что образцы 2 и 3, синтезированные в КБГУ, по своим показателям превосходят промышленный образец ПЭЭК фирмы «VITREX» (образец 4).

Увеличение количества выделяющейся воды выше 300 °С для всех образцов не связано с качеством сушки, а связано, вероятнее всего, с начинающимися процессами структурирования основной

полимерной цепи. Тем не менее при переработке полимеров в изделия (390–410 °С) следовые количества сорбционной воды для образцов 2, 3 минимизируют потери термостабильности ПЭЭК, что благоприятно влияет на качество полученных изделий.

Ранее было показано, что при температурах ниже 425 °С в ПЭЭК разрушения основной полимерной цепи не происходит, а идут лишь процессы структурирования и сшивания [9], которые можно проследить по выделению водорода.

На рис. 4 представлены кинетические кривые выделения водорода. Как и в случае с водой, с увеличением температуры сушки уменьшается количество водорода, выделяемого из полиэфирэфиркетона. Хотя его количество незначительно (на порядок меньше, чем воды), водород может оказывать влияние на процессы переработки, так как он отвечает за процессы ветвления и сшивания.

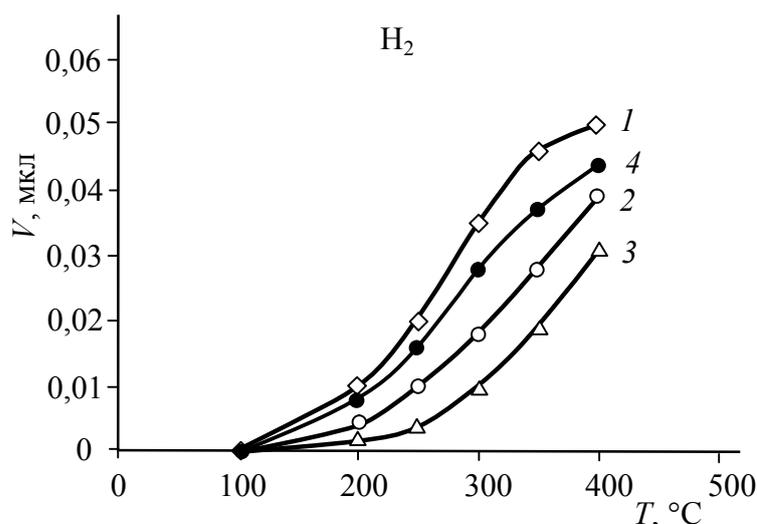


Рис. 4. Кинетические кривые выделения водорода образцов 1–4

В связи с этим представляло интерес исследовать термическую стабильность изделий, отлитых из ПЭЭК при температурах выше температур переработки.

Исследования проводились при температурах 425–500 °С. Было установлено, что основными газообразными продуктами разложения являются оксиды углерода. Результаты приведены в таблице.

Таблица

Состав газообразных продуктов деструкции (V , мкл)

№ образца	Температура, °С							
	425		450		475		500	
	CO	CO ₂	CO	CO ₂	CO	CO ₂	CO	CO ₂
1	0,1	0,9	0,15	1,2	0,3	2,5	0,4	4,2
2	0,05	0,3	0,08	0,7	0,1	0,9	0,2	1,4
3	0,09	0,8	0,2	1,5	0,4	3,2	0,9	4,8
4	0,07	0,4	0,09	1,0	0,2	1,2	0,3	1,6

Оказалось, что режимы сушки образцов неоднозначно влияют на термическую деструкцию при температурах выше 400 °С. Наилучшим оказался образец 2. Для указанного образца выход оксидов углерода при всех исследованных температурах заметно меньше. Для полимера, высушенного при 190 °С (образец 3), количества выделяемых оксидов углерода в разы больше (таблица).

Таким образом, более жесткий режим сушки ПЭЭК приводит к ускорению его разрушения при исследованных температурах. Подтверждением последнему служит появление заметного количества метана (признак разрушения бензольного кольца) для образцов 1, 3 при температурах 475, 500 °С, в то время как для образца 2 при 500 °С появляются лишь его следовые количества. Следует отметить, что образец 2, синтезированный в КБГУ, более термостабилен, чем промышленный зарубежный аналог (VITREX).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках соглашения № 14.577.21.0240 от 26 сентября 2017 года. Идентификатор проекта: RFMEFI57717X0278.

Библиография

1. Милицкава Е.А., Артемов С.Б. Ароматические полисульфоны, полиэфир(эфир)кетоны, полифениленоксиды и полисульфиды. М.: НИИТЭХИМ. 1990. 105 с.
2. Шаов А.Х., Хараев А.М., Микитаев А.К., Карданов А.З., Хасбулатова З.С. Ароматические полиэфиркетоны и полиэфирэфиркетоны (обзор) // Пластические массы. 1990. С. 14–17.
3. Шереметьев С.В., Сергеева Е.А., Бакирова И.Н., Зенитова Л.А., Абдуллин И.Ш. Использование полиэфирэфиркетонов в медицине и других отраслях промышленности. Обзор // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15, № 20. С. 164–167.
4. Саламов А.Х., Микитаев А.К., Беев А.А. Композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетонов (ПЭЭК) // Наука и образование: тезисы докладов V международной научно-практической конференции. Таганрог. 2015.
5. Саламов А.Х., Микитаев А.К., Беев А.А., Беева Д.А., Кумышева Ю.А. Полиэфиркетоны (ПЭЭК) как представители ароматических полиариленэфиркетонов // Фундаментальные исследования. 2016. № 1-1. С. 63–66.
6. Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Хаширова С.Ю., Беев А.А., Лигидов М.Х., Пахомов С.И., Микитаев А.К. Полиэфиркетоны. Получение, свойства и применение // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58, №3. С. 3-5.
7. Хараев А.М., Бажева Р.Ч. Полиэфиркетоны: синтез, структура, свойства, применение (обзор) // Пластические массы. 2013. № 8. С. 13–19.
8. Шахмурзова К.Т., Жанситов А.А., Курданова Ж.И., Байказиев А.Э., Саламов А.Х., Хаширова С.Ю. Синтез и свойства сополиэфиркетонов на основе 1,4-дигидроксibenзола и 4,4-дигидроксидифенила // Известия Кабардино-Балкарского университета. 2016. Т. VI, № 3. С. 67–69.
9. Шабает А.С., Жанситов А.А., Кучменова Л.Х., Хаширова С.Ю. Исследования термической и термоокислительной деструкции ПЭЭК методом газовой хроматографии // Новые композиционные материалы: материалы XIII международной научно-практической конференции. Нальчик, 2017. С. 293–298.
10. Шабает А.С., Жанситов А.А., Башоров М.Т., Локьяева З.А., Чеченов И.З., Ржевская Е.В., Хаширов А.А. Сравнительные исследования термической деструкции полиэфиркетонов различного строения методом пиролитической газовой хроматографии // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2017. Т. VII, № 2. С. 64–69.
11. A Shabaev.S., Zhansitov A.A., Kurdanova Z.I., Kuchmenova L.K., Khashirova S.Y. Investigation of thermal and thermo-oxidative degradation of poly (ether ether keton) by gas chromatography // Se pu. V. 36. P. 395–399.
12. Shabaev A.S., Zhansitov A.A., Kurdanova Zh.I., Khashirova S.Yu., Mikitaev A.K. New method of investigation of polysulfone thermal destruction // Polymer Science. Series B. 2017. V. 59, N 2. P. 216–224.

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

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

1. Основные документы, необходимые для публикации

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

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

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

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

1.4. Внешняя рецензия доктора наук (по желанию).

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

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

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

2. Правила оформления статьи

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

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

2.2. Статья должна включать:

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

2.3. Иллюстрации к статье (рисунки, фотографии) должны быть черно-белыми, четкими (разрешение не менее 300 dpi, расширение *.jpg) и вставлены в текст. Обычный размер иллюстраций – не более половины листа А4. Формулы и символы помещаются в текст с использованием редактора формул Microsoft Education. Таблицы вставляются в текст; ссылки на рисунки и таблицы обязательны; названия таблиц и 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: дис... канд. пед. наук. М., 2006. 184 с.

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

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

3. Порядок рецензирования

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

3.2. Результаты рецензирования редакция сообщает автору по электронной почте.

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

Статьи представляются в редакционно-издательский отдел ИПЦ КБГУ.

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

Контактный телефон: (8662) 72-23-13.

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

Ответственный секретарь редакции – **Шогенова Марина Чашифовна**.

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

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

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

Реквизиты КБГУ для платежей:

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

Почтовый и юридический адрес:

360004, Кабардино-Балкарская Республика, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Телефон: 42-25-60,

Voice/fax: +7(495) 3379955

Телетайп: 257245 «Альфа»

E-mail: bsk@kbsu.ru

ОКПО 02069510

ОКОНХ 92110

ОГРН 1020700739234 от 22.07.11 г.

ОКОГУ 13240

ОКАТО 83401000000

ОКЭВД 80.30.1

ОКОПФ 72

ОКФС 12

Банковские реквизиты:

Получатель:

ИНН 0711037537/ КПП 072501001

Отдел № 1 УФК по Кабардино-Балкарской Республике (0401 КБГУ л/с 20046X17540)

Банк получателя:

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

БИК 048327001

Р/с 40501810100272000002

КБК 00000000000000000130

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

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

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

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

ТОМ VIII, № 3, 2018

Редакторы *Л.М. Хакулова, Т.П. Ханиева*
Компьютерная верстка *Е.Л. Шериевой*
Корректоры *Л.М. Хакулова, Т.П. Ханиева*

В печать 11.09.2018. Формат 60x84 ¹/₈.
Печать трафаретная. Бумага офсетная.
9,30 усл.п.л. 9,0 уч.-изд.л.
Тираж 1000 экз. Заказ № 8404.
Дата выхода в свет 25.09.2018.

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

Адрес типографии: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173,
Кабардино-Балкарский государственный университет.
Издательство КБГУ.