ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

PROCEEDINGS OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

ТОМ XV, № 3, 2025

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

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

Зарегистрировано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций. Реестровая запись *от 15.08.2019 г. ПИ № ФС 77-76623.*

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

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

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

Registered by the Federal Service for Supervision of Communications, Information Technology and Mass Media. Registre entry dated 15.08.2019. PI No. FS 77-76623

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

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКА

ХИМИЯ

CONTENTS

PHYSICS

CHEMISTRY

ФИЗИКА

УДК 536.1; 665.1/3

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЫ РАСТИТЕЛЬНОЕ МАСЛО-АЗОТ

[1,2]Кульпинов А.С., [1,2]Ракшина А.А., [1,2]Федоров А.В.*, [1]Волков С.М., [2]Федоров А.А.

[1]Всероссийский научно-исследовательский институт жиров
2Национальный исследовательский университет ИТМО

**zd@vniig.org*

Аннотация. Для моделирования процессов тепломассопереноса при барботаже и конструирования оборудования, применяемого в технологиях масложирового производства, получены экспериментальные данные по скоростям всплытия пузырей азота в подсолнечном масле в зависимости от их размера в температурном диапазоне 20–115 °С.

Ключевые слова: температура, двухфазная газо-жидкостная система, подсолнечное масло, азот, барботаж

INVESTIGATION OF THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF HYDRODYNAMIC PARAMETERS OF A TWO-PHASE VEGETABLE OIL-NITROGEN SYSTEM

[1,2]Kulpinov A.S., [1,2]Rakshina A.A., [1,2]Fedorov A.V., [1]Volkov S.M., [2]Fedorov A.A.

[1]All-Russian Scientific Research Institute of Fat
[2] ITMO University

Abstract. *To simulate the processes of heat and mass transfer during bubbling and the design of equipment used in fat and oil production technologies, experimental data were obtained on the rates of ascent of nitrogen bubbles in sunflower oil, depending on their size in the temperature range 20–115 °C.*

Keywords: temperature, two-phase gas-liquid system, sunflower oil, nitrogen, bubbling

Барботаж – пропускание газовой фазы в виде пузырей через слой жидкости давно и успешно применяется во многих отраслях техники. В масложировом производстве перспективным при барботаже растительного масла представляется применение азота вместо используемого перегретого водяного пара [1, 2]. В такой двухфазной системе скорость всплытия пузырей и их размер являются одними из определяющих гидродинамических параметров. Работа [3], представленная Haberman W.L., Morton R.K., на долгие годы стала надёжным ориентиром при интерпретации результатов любой исследовательской программы в этой научной области. На *рисунке 1* приведены экспериментальные данные из этой публикации в оригинальном виде, так как в некоторых обзорных статьях их можно обнаружить с искажениями. Как видно из графиков характер кривых для воды и минерального масла кардинально различен. Это показало необходимость проведения исследований для каждой конкретной задачи.

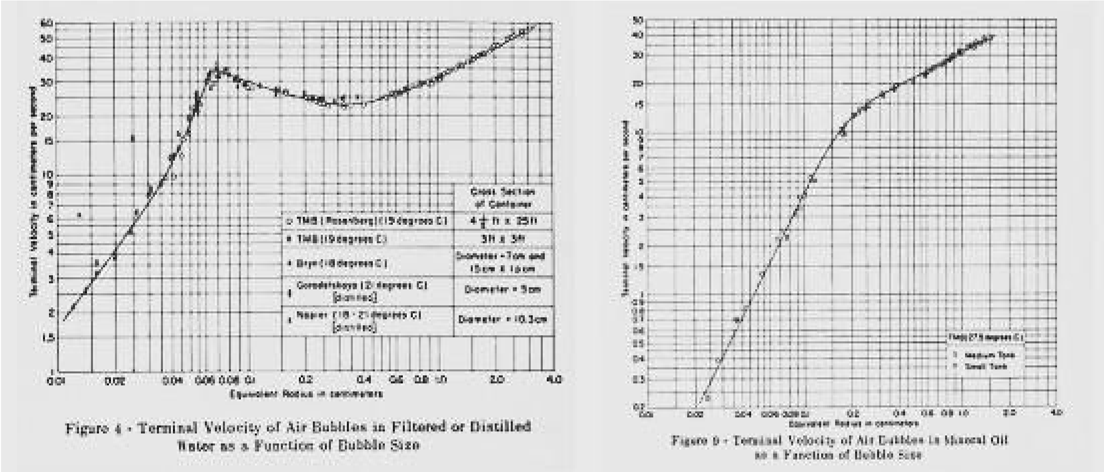


Рисунок 1 – Зависимости скорости всплытия воздушных пузырей от их размера в воде и минеральном масле [3]

Исследования гидродинамических и теплофизических процессов в двухфазной системы «растительное масло-азот» в интересующем диапазоне температур практически не проводилось. В связи с этим, при составлении плана исследования была использована методология изучения барботажа иных пар жидкостей и газов накопленная в различных отраслях науки. В металлургии [4] продувка инертным газом, в частности аргоном, через погруженное сопло эффективно очищает сталь от газов и включений. Однако пузырьки менее 1 мм остаются в металле, создавая дефекты. А в [5] рассматривается механизм образования пузырьков в соплах и продувочных пробках. В [6] установлено, что увеличение степени разрежения приводит к уменьшению характерного размера пузырьков и изменению скорости их подъема.

Для других пар жидкостей и газов использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) [7, 8] уменьшает подвижность пузырьков, приближает их поведение к твердым частицам. В вязкоупругих средах [9] наблюдается резкое ускорение пузырей при критическом объеме из-за деформации и обратного течения жидкости. Это обусловлено накоплением упругой энергии при растяжении полимерных молекул пузыря, где важно соотношение времен переноса и релаксации. В неньютоновских жидкостях [10] в загущающихся средах крупные пузыри приобретают более сферичную форму, тогда как в разжижающихся – мелкие пузыри теряют сферичность. С использованием видеосъемки и ультразвуковых измерений температурные исследования [11] выявили двойной механизм влияния: в чистой воде изменения обусловлены физико-химическими свойствами, а в ПАВ-содержащих растворах – кинетикой формирования адсорбционных слоев. В исследовании [12] обнаружено необычное фрагментирование паровых пузырей в кольцевых зазорах при низком давлении. Инновационные методы [13, 14], комплексно оценивают скорости течения и газосодержание с 2D и 3D анализом траекторий, скоростей и размеров пузырей. В публикации [15] показано, что добавление частиц уменьшает размер пузырьков за счет их дробления и снижения скорости подъема, а также повышает коэффициент массопереноса. Авторы [16] на основе аналогии теплогидравлики кипения и барботажа получили теоретические зависимости для скорости роста пузырьков при наличии микроподслоя жидкого реагента. Результаты исследования [17] показали, что давление и температура существенно влияют на распределение размеров и динамику пузырьков.

Анализ публикаций и востребованность исследований позволили сформулировать цель настоящей работы – определение температурной зависимости скорости всплытия пузырей азота различного размера в растительном масле.

Методы и объекты исследования

Опыты проводились с самым распространённым в России растительным маслом – подсолнечным (ГОСТ 1129-2013) и газообразным азотом из баллона (ГОСТ 9293-74). В *таблице 1* представлен жирнокислотный состав нерафинированного подсолнечного масла, который определялся в соответствии с ГОСТ 31663 с использованием хроматографа Bruker Scion 436 GC (длина колонки 30 м, диаметр 0,25 мм).

Таблица 1 – Жирнокислотный состав нерафинированного подсолнечного масла

№	Наименование жирной кислоты	Условное обозначение	Содержание жирной кислоты, %
1	Миристиновая	C14:0	0,1
2	Пальмитиновая	C16:0	6,3
3	Пальмитолеиновая	C16:1	0,1
4	Стеариновая	C18:0	3,7
5	Олеиновая	C18:1	21,8
6	Линолевая	C18:2	66,5
7	Линоленовая	C18:3	0,1
8	Арахиновая	C20:0	0,3
10	Гондоиновая	C20:1	0,1
12	Бегеновая	C22:0	0,7
13	Эруковая	C22:1	0,1
14	Лигноцериновая	C24:0	0,2

Для экспериментов использовалась установка БИУ2, подробно описанная в нашей предыдущей публикации [2]. Установка позволяет создавать условия барботажа максимально приближенные к реальным производственным. Жидкость находилась внутри стеклянной цилиндрической емкости. Высота столба жидкости около 800 мм, диаметр 49 мм. Внутри жидкости располагалась метрическая шкала ценой деления 1 мм (ГОСТ 427-75). Изображения были получены камерой Olympus OM-D E M5 Mark III с максимальным разрешением 5184×3888. Пузыри азота выпускали снизу из игл диаметрами от 0,4 до 2,4 мм. Еще одной особенностью опытов было то, что из игл каждого диаметра пузыри запускались сериями продолжительностью 60–120 секунд с и интервалами в 10–20 секунд. Такой способ формирования динамики газовой фазы позволил получить большой набор данных по размерам пузырей в интересующем температурном диапазоне от 20 до 115 °C. В этом диапазоне происходят заметные изменения в структуре масел, определяющие их теплофизические и реологические свойства, что ранее было установлено экспериментально нами и другими исследователями. Мелкие пузыри имели форму шара, а более крупные были близки к сфероиду с меньшим диаметром по вертикали, как видно на *рисунке 2*.

Рисунок 2 – Два последовательных изображения (кадра) всплытия пузырей

Для таких пузырей в качестве размера принимался так называемый эквивалентный радиус

$$R_3 = \frac{\sqrt[2]{D^2 * d}}{2},, \tag{1}$$

где D и d – больший и меньший диаметры сфероида, м.

Полученный видеоряд изображений в процессе всплытия раскладывался на кадры (*рисунок 2*), выбирался пузырь и определялись его геометрические размеры. Далее фиксировались координаты пузыря в кадрах и вычислялась скорость

$$w = \frac{(z_{i+1} - z_i)}{\Delta\tau_i(n-1)}, \tag{2}$$

где z_i и z_{i+1} – начальная и конечная координаты положения пузыря в кадрах, м, $\Delta\tau$ – время между кадрами, с, n – количество используемых в расчете кадров.

Результаты и обсуждение

В опытах установлено, что при каждой подаче азота в импульсе различались три последовательные группы (*рисунок 3*): начальная – «первые» пузыри; группа «ансамбль» пузырей с разными скоростями, с коалесценцией и распадом; замыкающая группа – пузыри с одинаковой скоростью, образующие «цепочку».

Рисунок 3 – Всплытие пузырей азота: а) первые; б) ансамбль, в) цепочка

Практический интерес представляет ансамбль пузырей, как реализуемый при барботаже растительного масла. Результаты определения скоростей всплытия в зависимости от температуры и размера представлены на *рисунках 4–6*. Можно отметить, что характер зависимостей аналогичен, тому который был для системы минеральное масло-воздух и показан на *рисунке 1*.

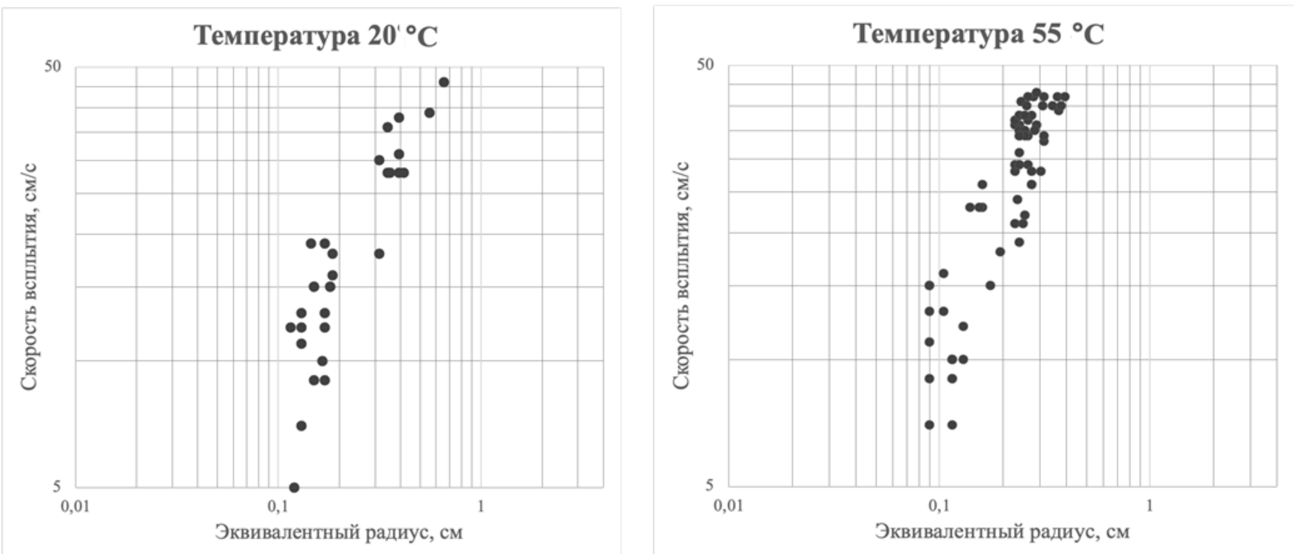


Рисунок 4 – Скорости всплытия пузырей азота в зависимости от их размеров при температурах 20 и 55 °C

Скорость всплытия пузырей прямо пропорциональна их размеру. Влияние температуры на скорость всплытия пузырей более ощутимо (на 10–15 %) при температурах 20–55 °С, чем при 75–115 °С. Скорости всплытия в рамках этих диапазонов изменяются незначительно. Объяснение может быть таким, что изменение температуры влияет на физические свойства, определяющие действующие на пузырь силы, вектора которых в свою очередь могут компенсировать друг друга.

Кроме того, установлено, что скорость всплытия первого пузыря в импульсе в 1,3–1,6 раза ниже, чем у остальных пузырьков в ансамбле практически во всем исследуемом диапазоне температур. Объяснение этого возможно лишь на основе гипотез. В ансамбле, при всплытии пузыря, вокруг него происходил разрыв жидкости и, соответственно, межмолекулярных связей с последующей релаксацией. Масло, в котором всплывают последующие пузыри, возможно, сохраняло неопределенную структуру, гораздо менее плотную и упорядоченную, чем в исходном состоянии.

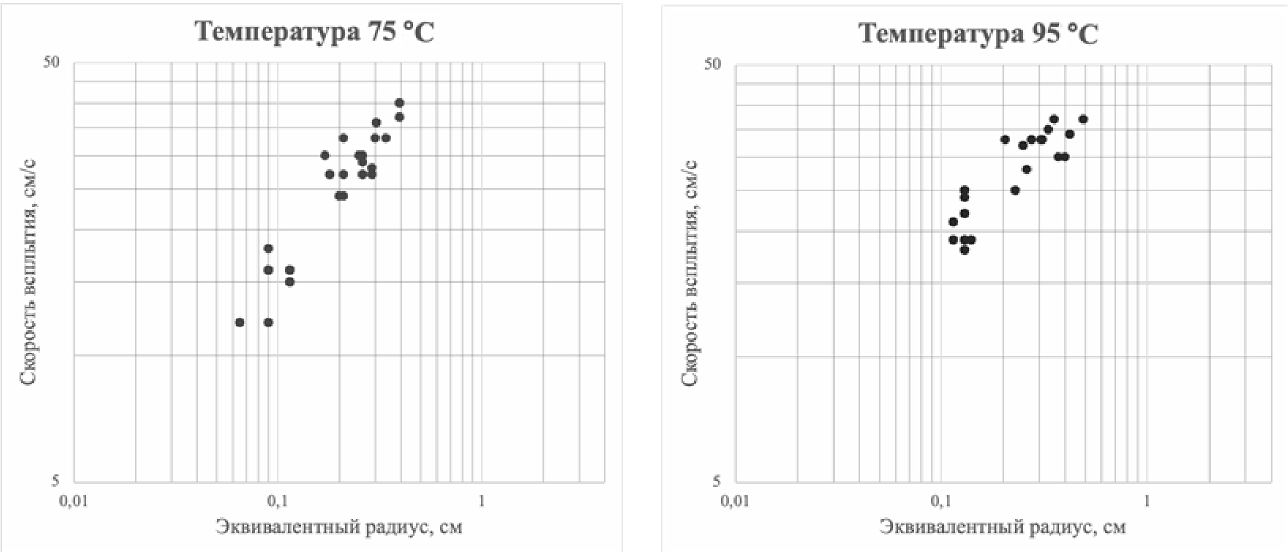


Рисунок 5 – Скорости всплытия пузырей азота в зависимости от их размеров при температурах 75 и 95 °C

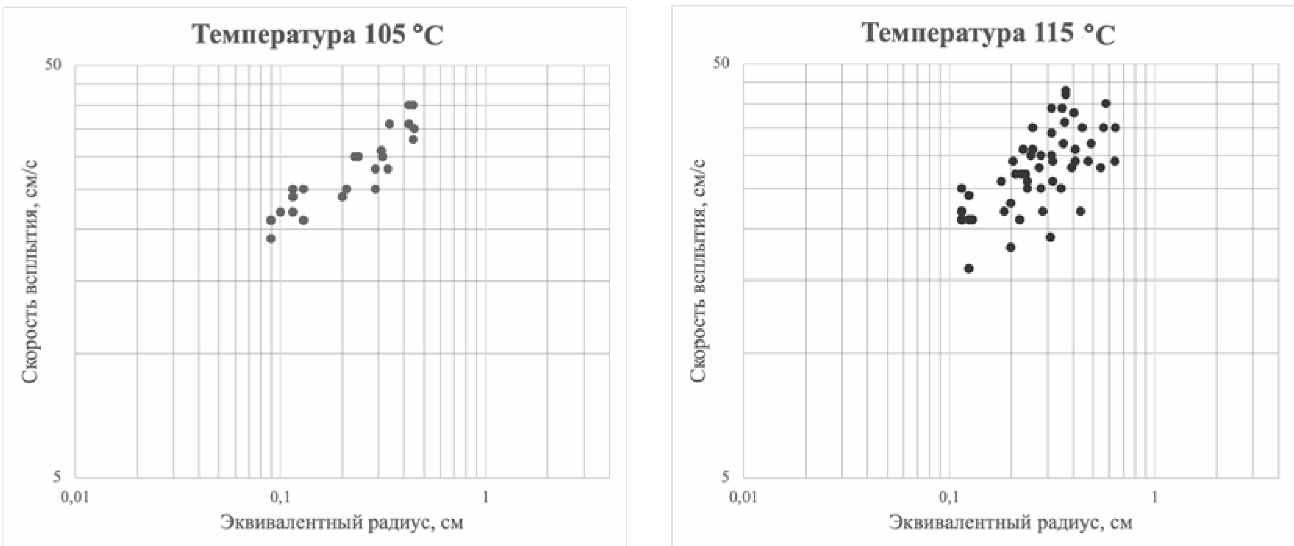


Рисунок 6 – Скорости всплытия пузырей азота в зависимости от их размеров при температурах 105 и 115 °C

Нами ранее уже было установлено проявление признаков неньютоновского характера растительных масел, что подтверждается и другими исследователями [18]. При этом у нижеследующих пузырей появляется возможность догонять предшествующие пузыри и коалесцировать с последующим распадом на более устойчивые формы. Кроме того, при объединении отдельных пузырей в тесно связанную группу в ансамбле происходит формирование виртуального структурированного пузыря с внутренними границами, имеющего суммарный объём из образующих его более мелких пузырей, скорость всплытия которого выше, что опытно подтверждено. При сравнении с данными, полученными нами ранее, установлено, что пузыри азота всплывают в 1,3–1,5 раза медленнее пузырей перегретого водяного пара. В первую очередь, это объясняется разницей в плотностях 0,87 и 0,52 кг/м^3 азота и перегретого водяного пара соответственно, а значит и в подъемной силе (архимедовой силе). Также возможно влияет меньшая вязкость подсолнечного масла вблизи поверхности пузырей из-за более высокой температуры пузырей перегретого водяного пара (120–160 °С) чем азота (105–115 °С). Влияние может оказывать и диффундирование молекул воды в масло при кратковременной конденсации и вторичное испарение их, образуя микроциркуляцию, но это пока лежит в плоскости предположений, требующих практического подтверждения.

Заключение

Экспериментально определена прямо пропорциональная зависимость скорости всплытия пузырей от их размера, что согласуется с результатами других авторов для иных жидкостей. Установлено, что скорости всплытия пузырей азота одного и того же размера в температурном интервале 20–55 °С выше примерно на 10–15 %, чем в температурном интервале 55–115 °С. При этом внутри каждого температурного интервала скорости всплытия отличаются мало.

Такой значимый параметр тепломассообмена, как время контакта фаз при использовании азота вместо перегретого водяного пара, может быть повышен почти на 45 % за счет меньшей скорости всплытия пузырей. Если дополнить факторами отсутствие в азоте ухудшающих качество растительного масла примесей, молекул воды и более низкий уровень рабочих температур, то применение новой технологии барботажа становится еще более перспективным.

Результаты проведённых исследований, имея очевидное прикладное значение в расчетах процесса барботажа растительного масла азотом, могут быть использованы при дальнейшем развитии фундаментальных разделов теории гидрогазодинамики барботажных систем.

Библиография

1. Схаляхов А.А., Блягоз Х.Р., Кошевой Е.П., Верещагин А.Г. Процесс окончательной дистилляции ацетоно-масляной мисцеллы с инертным компонентом // Новые технологии. 2011. №. 2. С. 46–49.
2. Кульпинов А.С., Волков С.М., Ефимов А.В., Федоров А.В. Экспериментальное исследование газосодержания в двухфазной системе подсолнечное масло-азот при изменении температурного и расходного режимов // Вестник Международной академии холода. 2025. № 2 (95). С. 53–56.
3. Haberman W.L., Morton R.K. An experimental investigation of the drag and shape of air bubbles rising in various liquids. Washington: Navy Department the D.W. Taylor model basin, 1953. 57 p.
4. Хан А., Спиридонов Е.К., Хабарова Д.Ф., Санаулла Х., Бахадар А., Звави М., Алгарни М., Фелембан Б. Экспериментальное исследование погруженной в резервуар с водой двухфазной (воздух-вода) пузырьковой струи, моделирующей процесс непрерывного литья // Прикладная механика и техническая физика. 2020. Т. 61, № 4. С. 84–95.
5. Haas T., Schubert C., Eickhoff M., Pfeifer H. A review of bubble dynamics in liquid metals // Metals. 2021. V. 11, N 4. P. 664.
6. Мурашов В.А., Строгонов К.В., Борисов А.А., Львов Д.Д. Дегазация стали в сталеплавильных агрегатах непрерывного действия // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2024. Т. 335, № 1. С. 140–147.
7. Архипов В.А., Усанина А.С., Басалаев С.А., Каличкина Л.Е., Мальков В.С. Динамика всплытия кластера пузырьков в присутствии поверхностно-активного вещества // Известия РАН. Механика жидкости и газа. 2020. № 1. С. 104–112.
8. Борзенко Е.И., Усанина А.С., Шрагер Г.Р. Влияние поверхностно-активного вещества на скорость всплытия пузырька в вязкой жидкости // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2023. № 84. С. 81–92.
9. Bothe D., Koebe M., Schmidt A., Warnecke H.-J. On the molecular mechanism behind the bubble rise velocity jump discontinuity in viscoelastic liquids // Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. 2022. V. 302. P. 104748.

10. Battistella A., Tosco T., Seth J.R., Van der Schaaf J. On the terminal velocity of single bubbles rising in non-Newtonian power-law liquids // Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. 2020. V. 278. P. 104249.

11. Borkowski M., Zawala J. Influence of temperature on rising bubble dynamics in water and n-pentanol solutions // Minerals. 2021. V. 11, N 10. P. 1067.

12. Дехтярь Р.А., Овчинников В.В. Экспериментальное исследование движения и формы парового пузыря, всплывающего в кольцевом канале при субатмосферном давлении // Теплофизика и аэромеханика. 2023. Т. 30, № 6. С. 1111–1120.

13. Гордиенко М.Р., Прибатурин Н.А., Меледин В.Г., Лобанов П.Д. Многоинформационная методика для экспериментального изучения двухфазных пузырьковых течений // Интерэкспо Гео-Сибирь. 2023. Т. 8, № 1. С. 111–119.

14. Тимкин Л.С., Горелик Р.С. Локальная скорость скольжения пузырьков в опускном ламинарном течении в трубе // Теплофизика и аэромеханика. 2020. Т. 27, № 2. С. 269–279.

15. Sastaravet P., Boonvanich B., Wongsuchoto P., Charinpanitkul T. Relative effect of additional solid media on bubble hydrodynamics in bubble column and airlift reactors towards mass transfer enhancement // Processes. 2020. V. 8, N 6. P. 713.

16. Мешалкин В.П., Панченко С.В., Дли М.И., Бобков В.И., Черновалова М.В. Механизм интенсификации гетерогенной реакции восстановления с выделением пузырьков газа // Теоретические основы химической технологии. 2020. Т. 54, № 2. С. 192–201.

17. Leonard C., Ferrasse J.-H., Lefevre S., Viand A., Boutin O. Bubble rising velocity and bubble size distribution in columns at high pressure and temperature: From lab scale experiments to design parameters // Chemical Engineering Research and Design. 2021. V. 173. P. 108–118.

18. Zenit R., Feng J.J. Hydrodynamic interactions among bubbles, drops, and particles in non-Newtonian liquids // Annual review of fluid mechanics. 2018. V. 50. N 1. P. 505–534.

УДК 536.37: 678.744.388

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ В БИОТКАНИ И В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ ПРИ ДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Кунижев Б.И., Савинцев А.П., Хаджиева М.Т., Жамбеков А.А., Масаев М.Б.*

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

**masmartin@mail.ru*

***Аннотация**. В работе представлены результаты исследования температурных изменений в биологических тканях и полиметилметакрилате при воздействии лазерного излучения. Проведен сравнительный анализ теплофизических характеристик материалов и определены основные параметры, влияющие на распределение температуры.*

Ключевые слова: тепловой эффект, лазерное излучение, уравнение теплопроводности, закон Бугера-Ламберта-Бэра, коэффициент теплопроводности, биоткань

COMPARATIVE ANALYSIS OF THERMAL PROCESSES IN BIOLOGICAL TISSUE AND POLYMETHYLMETHACRYLATE UNDER THE ACTION OF LASER RADIATION

Kunizhev B.I., Savintsev A.P., Khadzhieva M.T., Gambekov A.A., Masaev M.B.

Kabardino-Balkarian State University

***Abstract.** The paper presents the results of a study of temperature changes in biological tissues and polymethylmethacrylate when exposed to laser radiation. A comparative analysis of the thermophysical characteristics of materials has been carried out and the main parameters affecting the temperature distribution have been determined.*

Keywords: thermal effect, laser radiation, equation of thermal conductivity, Bouguer-Lambert-Beer law, coefficient of thermal conductivity, biological tissue

Лазерное излучение обладает такими уникальными свойствами, как высокая когерентность, монохроматичность и направленность. Эти особенности делают его незаменимым инструментом в научных исследованиях и медицинских приложениях. Высокая когерентность обеспечивает возможность точного фокусирования энергии в заданной области, что особенно важно в лазерной хирургии и терапевтических процедурах. Монохроматичность позволяет использовать лазеры с определённой длиной волны для взаимодействия с конкретными структурами, минимизируя повреждения окружающих тканей. Направленность излучения обеспечивает минимальные потери энергии при передаче, что делает лазеры эффективными в использовании.

Основной механизм взаимодействия лазерного излучения с биотканями заключается в фототермическом эффекте, при котором энергия света преобразуется в тепло. Процесс начинается с поглощения фотонов молекулами ткани, что приводит к локальному повышению температуры. В результате происходят изменения в структуре тканей, такие как коагуляция белков или испарение воды. Анализ взаимодействия лазерного излучения с биологическими тканями и полимерами позволяет оценить термические эффекты и их влияние на структуру и свойства материалов. Эта способность лазерного излучения избирательно воздействовать на патологические участки, сохраняя при этом здоровые ткани, подчеркивает его значимость в медицинских приложениях.

Ключевыми параметрами, определяющими взаимодействие лазерного излучения с биотканями, являются длина волны лазера и оптические свойства тканей, такие как коэффициенты поглощения и рассеяния. Длина волны влияет на глубину проникновения излучения, что критично для достижения желаемого терапевтического эффекта. Оптические свойства тканей зависят от их состава и структуры, что, в свою очередь, определяет распределение энергии внутри ткани. Учет этих параметров является необходимым при разработке лазерных процедур и оборудования. Например, «значение пороговой плотности энергии излучения 0.05 Дж/см², при которой происходит плавление CdTe, согласуется с экспериментальными данными» [1].

Теплопередача в биологических тканях осуществляется через три основных механизма: теплопроводность, конвекцию и излучение. В условиях воздействия лазерного излучения доминирующим процессом становится теплопроводность, определяющая распределение тепла в ткани. Значения теплопроводности биологических тканей колеблются от 0,3 до 0,5 Вт/мК, что приводит к сравнительно медленному распространению тепла *(таблица 1)* [2].

Таблица 1 – Значения теплопроводности биологических тканей

Вещество	*k*, Вт/мК (при н.у.)
Жировая ткань	~ 0,3
Ткань водосодержащая	0,5
Вода	0,58
Кровь	0,62

При этом особенности теплопередачи зависят от структуры ткани, её водного содержания и наличия крупных сосудов, которые способствуют конвективному переносу тепла. Важно отметить, что «при моделировании теплопереноса пренебрегалось конвективным переносом в расплаве, теплофизические параметры принимались не зависящими от температуры и одинаковыми в жидкой и твердой фазах» [3].

Воздействие лазерного излучения на биологические ткани приводит к локальному повышению температуры, что вызывает изменения их термической структуры. При температурах в диапазоне 60–100 °C происходит коагуляция белков, что изменяет механические и оптические свойства ткани. Этот процесс активно используется в медицинских процедурах, таких как лазерная коагуляция, где точное управление температурой имеет решающее значение для предотвращения повреждений окружающих тканей. Глубина и интенсивность изменений зависят от длины волны лазера, его мощности и оптических свойств обрабатываемой ткани. В работе [4] отмечено, что «температура на поверхности оказывается выше для сильно рассеивающей биоткани, но затухание ее с глубиной идет быстрее».

Знание тепловых эффектов, возникающих при воздействии лазерного излучения на ткани, имеет важное значение для медицинских применений. Например, в офтальмологии лазерная коагуляция используется для лечения заболеваний сетчатки, таких как диабетическая ретинопатия. В этих процедурах важно учитывать теплопроводность тканей и их способность к рассеянию тепла, чтобы минимизировать повреждения здоровых областей. Кроме того, исследования в области термических эффектов способствуют разработке новых методик лазерной терапии, направленных на повышение её эффективности и безопасности.

Для описания тепловой динамики используем уравнение теплопроводности в форме Фурье – Кирхгофа

$$c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k \nabla T) + Q(x,t), \quad (1)$$

где ρ – плотность вещества, c_p – удельная теплоемкость, T – температура, k – коэффициент теплопроводности, $Q(x,t)$ – объёмная мощность источников тепла.

При расчете температурного поля учитываем влияние поглощенного лазерного излучения. Поглощение энергии определяется законом Бугера-Ламберта-Бэра

$$I(z) = I_0 exp(-\mu z), \quad (2)$$

где $I(z)$ – интенсивность света на глубине z, I_0 – начальная интенсивность, μ – коэффициент ослабления.

Тогда объемная мощность тепловыделения равна

$$Q(x,z) = aI(z)\delta(t - t_0), \tag{3}$$

где α – коэффициент преобразования световой энергии в тепловую, а $\delta(t - t_0)$ с дельта-функция Дирака, характеризующая импульсное воздействие.

Решается задача методом конечных разностей. Пространственная область разбивается на сетку с размером шага Δx. Время делится на шаги Δt.

Температуру на следующем временном слое находим следующим образом:

$$T_i^{n+1} = T_i^n + \frac{k\nabla t}{(pc_p)(\Delta x)^2}(T_{i+1}^n - 2T_i^n + T_{i+1}^n). \tag{4}$$

Здесь индексы обозначают пространственную координату и временной слой.

Методика исследования включала:

- измерение температур с помощью термопар,
- регистрацию температурных полей с помощью ИК-камеры,
- контроль параметров лазерного излучения.

Результаты измерений показали, что максимальная температура в биоткани достигала $T_{max} = 65$ °С при мощности излучения $P = 1{,}5$ Вт. Для полиметилметакрилата аналогичные показатели составили $T_{max} = 82$ °С.

Установлено, что увеличение мощности ведет к значительному росту температуры вблизи поверхности, однако глубина проникновения остается ограниченной вследствие быстрого затухания интенсивности. Длительность импульса также влияет на максимальную температуру: короткие импульсы приводят к локальному перегреву, тогда как длинные вызывают равномерный прогрев.

Анализ данных проводился с использованием метода конечных разностей. Расчетная формула для определения температуры

$$T(t) = T_0 + \rho c_p VPt, \tag{5}$$

где T_0 – начальная температура, *V* – объем образца, *t* – время воздействия.

Сравнительный анализ показал, что коэффициент теплопроводности для биоткани составляет $a = 1{,}1 \cdot 10^{-7}$ м²/с, для ПММА – $a = 1{,}4 \cdot 10^{-7}$ м²/с. Время достижения максимальной температуры в биоткани составило $t_{max} = 15$ с, в ПММА $t_{max} = 12$ с. Таким образом, оптимальным является использование коротких мощных импульсов для поверхностной обработки и длинных умеренных импульсов для глубинного воздействия.

Проведенные исследования показали, что понимание механизмов теплопередачи в биотканях и полиметилметакрилате [5] имеет важное значение для оптимизации режимов лазерного воздействия. Разработанная математическая модель позволяет предсказывать распределение температуры и оценивать риск термического повреждения, а также установить основные закономерности теплопереноса в биоткани и ПММА при лазерном воздействии. Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации параметров лазерной обработки полимерных материалов [6] и биологических тканей.

Библиография

1. Жвавый С.П., Урбанович А.И., Зыков Г.Л. Нелинейные тепловые процессы в теллуридах кадмия и цинка при воздействии наносекундного лазерного излучения // Вестник БГУ. Сер. 1. 2010. № 1. С. 36–37.
2. Шахно Е.А. Физические основы применения лазеров в медицине. СПб: НИУ ИТМО, 2012. 129 с.
3. Галенко П.К., Харанжевский Е.В., Данилов Д.А. Высокоскоростная кристаллизация конструкционной стали при лазерной обработке поверхности // Журнал технической физики. 2002. Т. 72, Вып. 5. С. 5–12.
4. Сетейкин А.Ю., Гершевич М.М., Ершов И.А. Моделирование процессов взаимодействия низкоинтенсивных лазерных пучков с многослойными рассеивающими биоматериалами // Журнал технической физики. 2002. Т. 72, Вып. 1. С. 5–12.
5. Костин В.В., Кунижев Б.И., Савинцев А.П., Темроков А.И., Фортов В.Е. Разрушение твердотельных мишеней ылазерным импульсом // Препринт ИВТАН N 5-392. М.: ОИВТ РАН, 1996. 16 с.
6. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Физика и механика полимеров: учебное пособие. М.: Высшая школа, 1983. 391 с.

УДК 514.862

МЕТОД РАСЧЕТА ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ АНИЗОТРОПИИ ТОНКОСТЕННЫХ ОРТОТРОПНЫХ ЭЛЛИПСОИДАЛЬНЫХ ОБОЛОЧЕК ГЕОДЕЗИЧЕСКОГО АРМИРОВАНИЯ

Мисюра Н.Е.*, Митюшов Е.А., Раскатов Е.Ю.

Уральский федеральный университет

*******n_misura@mail.ru*

Аннотация. Предлагается метод расчета параметров анизотропии эллипсоидальных ортотропных оболочек геодезического армирования, позволяющий при прогнозировании упругих макроскопических характеристик ввести в определяющие соотношения явным образом соответствующие параметры армирования при любых геометрических характеристиках тонкостенной оболочки.

Ключевые слова: тонкостенные оболочки, ортотропные оболочки, геодезическое армирование, параметры анизотропии, анизотропия

METHOD OF CALCULATION OF GEOMETRICAL PARAMETERS OF ANISOTROPY OF THIN-WALLED ORTHOTROPIC ELLIPSOIDAL SHELLS OF GEODESIC REINFORCEMENT

Misyura N.E., Mityushov E.A., Raskatov E.Yu.

Ural Federal University

Abstract. *We propose a method for calculating the anisotropy parameters of ellipsoidal orthotropic shells of geodesic reinforcement, which makes it possible to introduce the corresponding reinforcement parameters explicitly into the defining relations for any geometrical characteristics of a thin-walled shell when predicting its elastic macroscopic characteristics.*

Keywords: thin-walled shells, orthotropic shells, geodesic reinforcement, anisotropy parameters, anisotropy

Введение

Традиционным методом определения деформационных характеристик пространственно-армированного композита по известным механическим свойствам его компонент является метод осреднения жесткостей отдельных однонаправленно-армированных элементарных объемов в модели композита [1, 2]:

$$A_{ijkl} = \frac{1}{V}\sum_{n=1}^{N} V_n A_{ijkl}^{(n)}, \qquad V = \sum_{n=1}^{N} V_n , \tag{1}$$

где A_{ijkl} – компоненты тензора жесткости пространственно-армированного композита; V_n – объем n-го направления армирования; $A_{ijkl}^{(n)}$ – компоненты тензора жесткости однонаправленно-армированного композита n-го направления в осях координат, совпадающих с главными осями симметрии макрообъема; N – количество дискретных направлений армирования.

Компоненты тензора жесткости $A_{ijkl}^{(n)}$ определяются по правилам преобразования компонент тензора четвертого ранга:

$$A_{ijkl}^{(n)} = l_{ip} l_{jq} l_{kr} l_{ls} A_{pqrs}^{*} . \qquad (2)$$

где A_{pqrs}^{*} – компоненты тензора жесткости однонаправленно-армированного композита с тем же объемным коэффициентом армирования, l_{ip} – косинусы углов между главными осями симметрии пространственно-армированного композита и локальной системой координат, связанной с направлением армирования элементарного объема; по повторяющимся индексам проводится суммирование от 1 до 3.

Подобный подход к осреднению тензора жесткости (или тензора податливости) при определении упругих макроскопических характеристик использовался разными авторами [3-10] для некоторых частных случаев армирования. Получить же достаточно общие соотношения в рамках классической теории армирования до сих пор не удавалось. В работе [11], при сохранении общепринятых допущений, были выведены определяющие соотношения теории армирования, позволяющие для ортотропных материалов независимо от схемы армирования прямолинейными или криволинейными волокнами прогнозировать их упругие характеристики. Общности описания удается добиться благодаря введению шести безразмерных параметров армирования, учитывающих пространственное распределение волокон в композиционном материале.

В настоящей работе этот метод применяется для определения параметров анизотропии эллипсоидальных ортотропных оболочек геодезического армирования. Геодезическая намотка является классическим видом намотки, при которой армирующий материал (нити, жгуты, ленты) укладывается на поверхность оправки по геодезическим линиям с расчетным углом укладки.

Определяющие соотношения

В качестве модели пространственно-армированного композита рассматривается трехуровневая модель неоднородной среды, составленной из элементарных объемов, каждый из которых представляет собой однонаправленно-армированный композит с различной ориентацией. Суммарная доля элементарных объемов с одинаковой ориентацией волокон пропорциональна их количественному содержанию в реальном композиционном материале, а объемный коэффициент армирования во всех элементарных объемах одинаков. Необходимо получить макроскопические модули упругости и податливости такого материала по свойствам компонент, их объемному содержанию и характеру пространственного распределения армирующих волокон. Для этого применяется процедура последовательного осреднения по фазам и ориентациям.

На первом этапе определяются упругие макроскопические характеристики однонаправленно-армированного композита, общие формулы для вычисления которых были получены разными авторами, исходя из различных предположений [3–10]. Все они дают близкие или тождественные результаты и в качестве наиболее удобных формул можно рекомендовать соотношения работы [10]. На втором этапе проводится осреднение по ориентациям с использованием соотношений (1) и (2):

$$A_{ijkl} = \langle l_{ip} l_{jq} l_{kr} l_{ls} \rangle A_{pqrs}^{*} . \qquad (3)$$

где $\langle ... \rangle$ – знак осреднения по ансамблю случайных ориентаций волокон.

В силу предположения об эргодичности рассматриваемой модели [9] осреднение по объему композита и ансамблю случайных ориентаций совпадают, что позволяет при вычислении упругих макроскопических характеристик пространственное распределение волокон описывать с помощью плотности распределения сферических углов, задающих положение случайно ориентированного волокна в осях координат, связанных с композитом. В дальнейшем предполагается, что изотропные или трансверсально-изотропные волокна распределены в изотропной матрице таким образом, что через каждую точку материала проходят три ортогональные плоскости упругой симметрии, т. е. композит является ортотропным и характеризуется девятью независимыми упругими постоянными [12]. Введем в рассмотрение две системы координат: лабораторную $Ox_1 x_2 x_3$, оси которой совпадают с главными осями упругой симметрии ортотропного материала, и локальную $Ox'_1 x'_2 x'_3$, ось Ox'_3, которая совпадает с направлением отдельного случайно ориентированного волокна.

Операцию осреднения по множеству ориентаций удобно проводить с использованием сверток трансерсально-изотропного тензора A^*_{pqrs} по двум индексам, являющимися тензорами второго ранга:

$$A^*_{pqrr} = \left(A^*_{1111} + A^*_{1122} + A^*_{1133}\right) + \left(A^*_{3333} + A^*_{1133} - A^*_{1111} - A^*_{1122}\right)\delta_{p3}\delta_{q3},$$

$$A^*_{prqr} = \left(\frac{3}{2}A^*_{1111} - \frac{1}{2}A^*_{1122} + A^*_{2323}\right) + \left(A^*_{3333} - \frac{3}{2}A^*_{1111} + A^*_{2323} + \frac{1}{2}A^*_{1122}\right)\delta_{p3}\delta_{q3}$$ δ_{ij} – символ Кронекера, равный 1 при $i = j$ и 0 при $i \neq j$.

Переходя в этих формулах к лабораторной системе координат по правилам преобразования компонент тензора второго ранга и проводя осреднение по множеству ориентаций, получаем:

$$\begin{aligned}
A_{11rr} &= \left(A^*_{1111} + A^*_{1122} + A^*_{1133}\right) + \left(A^*_{3333} + A^*_{1133} - A^*_{1111} - A^*_{1122}\right)\langle l^2_{13}\rangle, \\
A_{22rr} &= \left(A^*_{1111} + A^*_{1122} + A^*_{1133}\right) + \left(A^*_{3333} + A^*_{1133} - A^*_{1111} - A^*_{1122}\right)\langle l^2_{23}\rangle, \\
A_{33rr} &= \left(A^*_{1111} + A^*_{1122} + A^*_{1133}\right) + \left(A^*_{3333} + A^*_{1133} - A^*_{1111} - A^*_{1122}\right)\langle l^2_{33}\rangle, \\
A_{1r1r} &= \left(\frac{3}{2}A^*_{1111} - \frac{1}{2}A^*_{1122} + A^*_{2323}\right) + \left(A^*_{3333} - \frac{3}{2}A^*_{1111} + A^*_{2323} + \frac{1}{2}A^*_{1122}\right)\langle l^2_{13}\rangle, \\
A_{2r2r} &= \left(\frac{3}{2}A^*_{1111} - \frac{1}{2}A^*_{1122} + A^*_{2323}\right) + \left(A^*_{3333} - \frac{3}{2}A^*_{1111} + A^*_{2323} + \frac{1}{2}A^*_{1122}\right)\langle l^2_{23}\rangle \\
A_{3r3r} &= \left(\frac{3}{2}A^*_{1111} - \frac{1}{2}A^*_{1122} + A^*_{2323}\right) + \left(A^*_{3333} - \frac{3}{2}A^*_{1111} + A^*_{2323} + \frac{1}{2}A^*_{1122}\right)\langle l^2_{33}\rangle.
\end{aligned} \tag{4}$$

Помимо этого, непосредственно из соотношения (3), при равенстве всех индексов у компонент тензора макроскопических упругих характеристик, находим:

$$\begin{aligned}
A_{1111} &= A^*_{1111} - \left(2A^*_{1122} - 2A^*_{1133} + 4A^*_{1212} - 4A^*_{2323}\right)\langle l^2_{13}\rangle + \\
&+ \left(A^*_{1111} + A^*_{3333} - 4A^*_{2323} - 2A^*_{1133}\right)\langle l^4_{13}\rangle, \\
A_{2222} &= A^*_{1111} - \left(2A^*_{1122} - 2A^*_{1133} + 4A^*_{1212} - 4A^*_{2323}\right)\langle l^2_{23}\rangle + \\
&+ \left(A^*_{1111} + A^*_{3333} - 4A^*_{2323} - 2A^*_{1133}\right)\langle l^4_{23}\rangle, \\
A_{3333} &= A^*_{1111} - \left(2A^*_{1122} - 2A^*_{1133} + 4A^*_{1212} - 4A^*_{2323}\right)\langle l^2_{33}\rangle + \\
&+ \left(A^*_{1111} + A^*_{3333} - 4A^*_{2323} - 2A^*_{1133}\right)\langle l^4_{33}\rangle.
\end{aligned} \tag{5}$$

Выражения (4) и (5) образуют систему алгебраических уравнений для определения девяти независимых коэффициентов жесткости ортотропного композита. В матричных обозначениях [1, 9, 12] ее решение записывается в виде

$$A_{11} = A^*_{11} - \left(2A^*_1 + 4A^*_2\right)\Delta_1 + A^*_3\Delta_4, \quad A_{22} = A^*_{11} - \left(2A^*_1 + 4A^*_2\right)\Delta_2 + A^*_3\Delta_5,$$

$$A_{33} = A^*_{11} - \left(2A^*_1 + 4A^*_2\right)\Delta_3 + A^*_3\Delta_6, \quad A_{23} = A^*_{13} + \left(A^*_1 - A^*_3\right)\Delta_1 + \frac{A^*_3}{2}\left(1 + \Delta_4 - \Delta_5 - \Delta_6\right),$$

$$A_{13} = A^*_{13} + \left(A^*_1 - A^*_3\right)\Delta_2 + \frac{A^*_3}{2}\left(1 + \Delta_5 - \Delta_6 - \Delta_4\right), \tag{6}$$

$$A_{12} = A_{13}^* + \left(A_1^* - A_3^*\right)\Delta_3 + \frac{A_3^*}{2}\left(1 + \Delta_6 - \Delta_4 - \Delta_5\right),$$

$$A_{44} = A_{44}^* + \left(A_2^* - A_3^*\right)\Delta_1 + \frac{A_3^*}{2}\left(1 + \Delta_4 - \Delta_5 - \Delta_6\right),$$

$$A_{55} = A_{44}^* + \left(A_2^* - A_3^*\right)\Delta_2 + \frac{A_3^*}{2}\left(1 + \Delta_5 - \Delta_6 - \Delta_4\right),$$

$$A_{66} = A_{44}^* + \left(A_2^* - A_3^*\right)\Delta_3 + \frac{A_3^*}{2}\left(1 + \Delta_6 - \Delta_4 - \Delta_5\right),$$

где введены следующие обозначения для материальных констант: $A_1^* = A_{12}^* - A_{13}^*$, $A_2^* = A_{66}^* - A_{44}^*$, $A_3^* = A_{11}^* + A_{33}^* - 2A_{13}^* - 4A_{44}^*$; и параметров армирования: $\Delta_1 = \langle l_{13}^2 \rangle$, $\Delta_2 = \langle l_{23}^2 \rangle$, $\Delta_3 = \langle l_{33}^2 \rangle$, $\Delta_4 = \langle l_{13}^4 \rangle$, $\Delta_5 = \langle l_{23}^4 \rangle$, $\Delta_6 = \langle l_{33}^4 \rangle$.

Из шести параметров армирования независимыми являются пять, так как в силу условия ортогональности, которому удовлетворяют направляющие косинусы, выполняется соотношение: $\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 = 1$.

Изложенный метод осреднения жесткостей пространственно-армированного композита аналогичен вычислению упругих характеристик текстурированных поликристаллов с гексагональной симметрией структуры в приближении Фойгта [13]. Таким же способом можно получить значения коэффициентов податливости по схеме Ройса.

Как правило, анизотропию упругих свойств материала связывают с изменением модуля Юнга от направления. В плоскости Ox_1x_2 эта зависимость, например, определяется соотношением

$$E^{-1}(\alpha) = a_{11}\cos^2\alpha + a_{22}\sin^2\alpha + (2a_{12} + a_{66})\cos^2\alpha\sin^2\alpha,$$

где α – угол между направлением растяжения и осью Ox_1.

Угловая зависимость коэффициента Пуассона при этом находится из выражения

$$v(\alpha) = \frac{a_{12} + (a_{11} + a_{22} - 2a_{12} - a_{66})\cos^2\alpha\sin^2\alpha}{a_{11}\cos^4\alpha + a_{22}\sin^4\alpha + (2a_{12} - a_{66})\cos^2\alpha\sin^2\alpha}.$$

Таким образом, проблема прогнозирования упругих характеристик пространственно-армированных композитов сводится к определению параметров армирования по данным о характере пространственного распределения армирующих волокон. Рассмотрим последовательно некоторые пути решения этой задачи на примере армирования линейными и криволинейными волокнами с дискретным и непрерывным распределением их в пространстве.

Параметры анизотропии эллипсоидальной оболочки геодезического армирования

Математическая модель геодезической намотки эллипсоидальной оболочки находится с использованием уравнений геодезических линий для поверхности эллипсоида.

Известно [14], что семейство геодезических линий на поверхности, заданной уравнением в параметрической форме $\vec{r} = \vec{r}(u, v)$, находятся из решения дифференциального уравнений второго порядка:

$$\frac{d^2u}{dv^2} = -\Gamma_{22}^1 - (\Gamma_{22}^2 - 2\Gamma_{12}^1)\frac{du}{dv} + (2\Gamma_{12}^2 - 2\Gamma_{11}^1)\left(\frac{du}{dv}\right)^2 - \Gamma_{11}^2\left(\frac{du}{dv}\right)^3. \qquad (7)$$

где Γ_{ij}^k – символы Кристоффеля второго порядка.

В частности, для эллипсоида вращения, заданного уравнениями в параметрической форме

$$x = a\cos u\cos v,\ y = a\cos u\sin v,\ z = c\sin u$$

матрицы символов Кристоффеля второго рода имеют вид:

$$\Gamma_{ij}^{1}=\begin{pmatrix}\dfrac{(a^2-c^2)\sin 2u}{2(a^2\sin^2 u+c^2\cos^2 u)} & 0\\ 0 & \dfrac{a^2\sin 2u}{2(a^2\sin^2 u+c^2\cos^2 u)}\end{pmatrix},\ \Gamma_{ij}^{2}=\begin{pmatrix}0 & -\dfrac{\sin 2u}{2\cos^2 u}\\ -\dfrac{\sin 2u}{2\cos^2 u} & 0\end{pmatrix}$$

Интегрирование уравнения (7) позволяет получить уравнение геодезической линии в явном виде:

$$x=a\cos u(v)\cos v,\qquad y=a\cos u(v)\sin v,\qquad z=c\sin u(v)$$

Результаты численного интегрирования уравнения (3.1) при значениях параметров эллипсоида вращения $a=1$ и $c=3$ представлены на *рисунке 1*.

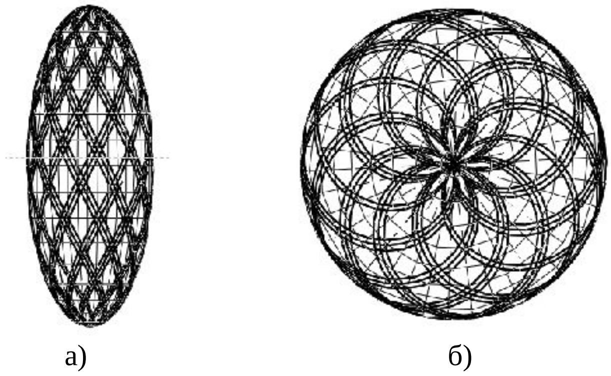


Рисунок 1 – Траектории нитей при геодезическом армировании эллипсоида вращения, а – вид сбоку, б – вид сверху

Как видно из *рисунка 2*, геодезическое армирование приводит к неоднородности свойств. Параметры анизотропии такой локально ортотропной оболочки зависят от меридиональной координаты *u* и определяются углом $\alpha(u)$ между геодезической линией и меридианом в данной точке поверхности.

Переменный угол $\alpha(u)$ между геодезической линией и меридианом (*рисунок 2*) определяется из равенства.

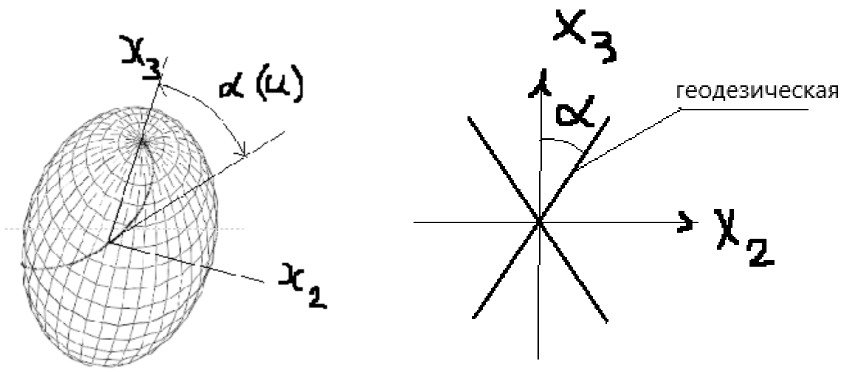


Рисунок 2 – Параметры анизотропии при этом определяются равенствами $\Delta_1=0$, $\Delta_2=\sin^2\alpha(u)$, $\Delta_3=\cos^2\alpha(u)$, $\Delta_4=0$, $\Delta_5=\sin^4\alpha(u)$, $\Delta_6=\cos^4\alpha(u)$

Заключение

В работе представлена трехуровневая модель неоднородной среды пространственно-армированного композита, составленной из элементарных объемов, каждый из которых представляет собой однонаправленно-армированный композит с различной ориентацией. В результате процедуры последовательного осреднения по фазам и ориентациям получены макроскопические модули упругости и податливости такого материала по свойствам компонент, их объемному содержанию и характеру пространственного распределения армирующих волокон.

Библиография

1. Малмейстер А.К., Тамуж В.П., Тетерс В.Г. Сопротивление полимерных и композитных материалов. Рига: Зинатне, 1980. 571 с.

2. Крегер А.Ф., Мелбардис Ю.Г. Определение деформируемости пространственно-армированных композитов методом осреднения жесткостей // Механика полимеров. 1978. № 1. С. 3–8.

3. Иванова В.С., Копьев И.М., Ботвина Л.Р., Шермергор Т,Д. Упрочнение металлов волокнами. М.: Наука, 1973. 208 с.

4. Волков С.Д., Ставров В.П. Статистическая механика композитных материалов. Минск: Изд-во БГУ, 1978. 206 с.

5. Хорошун Л.П., Маслов Б.П. Методы автоматизированного расчета физико- механических постоянных композиционных материалов. Киев: Наукова думка, 1980. 156 с.

6. Кристенсен Р. Введение в механику композитов. М.: Мир, 1982. 334 с.

7. Пространственно-армированные композиционные материалы: справочник / Ю.М. Тарнопольский, И.Г. Жигун, В.А. Поляков. М.: Машиностроение, 1987. 227 с.

8. Hill R. Theory of mechanical properties of fibre-strengsened materials 1 // J. Mech. and Phys. Solids. 1964. V. 1, N 4. P. 199–212.

9. Шермергор Т.Д. Теория упругости микронеоднородных сред. М.: Наука, 1977. 399 с.

10. Аболиньш Д.С. Тензор податливости однонаправленного армированного упругого материала // Механика полимеров. 1965. № 4. С. 52–59.

11. Митюшов Е.А. Теория армирования // Механика композиционных материалов и конструкций. 2000. Т. 6, № 2. С. 151–161.

12. Лехницкий С.Г. Теория упругости анизотропного тела. М.: Наука, 1977. 415 с.

13. Митюшов Е.А., Гельд П.В., Адамеску Р.А. Обобщенная проводимость и упругость макрооднородных гетерогенных материалов. М.: Металлургия, 1992. 145 с.

14. Жукова Н.И., Багаев А.В. Геодезические линии на поверхностях. Нижний Новгород: Издательство Нижегородского госуниверситета, 2008. 54 с.

УДК 5480; 535.6

РОЛЬ ЖЕЛАТИНА В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА МИКРОКРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДА СЕРЕБРА В ФОТОЭМУЛЬСИИ

Ципинова А.Х.*

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

**aminat2703@yandex.ru*

Аннотация. *В ходе реакции взаимодействия галогенидов щелочных металлов и соли серебра в присутствии защитного коллоида – желатина, получена светочувствительная дисперсия AgHal (по большей части в виде AgBr). Проведен анализ формирования и роста нано- и микрокристаллов галогенидов серебра в фотоэмульсии на желатиновой матрице.*

Ключевые слова: микрокристаллы галогенида серебра, фотографическая эмульсия, желатина, рост кристаллов, напряженность поля

THE ROLE OF GELATIN IN THE FORMATION AND GROWTH OF NANO- AND MICROCRYSTALS OF SILVER HALIDE IN PHOTOEMULSION

Tsipinova A.Kh.

Kabardino-Balkarian State University

Abstract. *The photosensitive dispersion of AgHal (mostly in the form of AgBr) was obtained during the reaction of alkali metal halides and silver salts in the presence of a protective colloid – gelatin. The analysis of the formation and growth of nano- and microcrystals of silver halides in a photoemulsion on a gelatin matrix is carried out.*

Keywords: microcrystals of silver halide, photographic emulsion, gelatin, crystal growth, field strength

Введение

Основные характеристики фотографических пленок, такие как светочувствительность, разрешающая способность, контрастность и т. д., определяются формами и размерами микрокристаллов (МК) галогенида серебра, диспергированными в желатине.

Как известно, фотопленка представляет собой прозрачную основу, покрытую с одной стороны желатиновым эмульсионным слоем, содержащим микроскопически малые светочувствительные кристаллы галогенида серебра.

На стадии эмульсификации формируются МК галогенида серебра нужного размера и формы в присутствии защитного коллоида – желатина. Для микрокристаллов желатин выполняет функцию защитного коллоида. Она предотвращает слипание микрокристаллов, возникновение неправильных форм и резкие различия в размерах между отдельными микрокристаллами. Следовательно, при изготовлении всех видов фотографических материалов желатин играет важную роль [1–3].

Результаты исследований

В данной работе МК $AgHal$ получены методом двухструйной эмульсификации, при котором растворы галогенидов серебра и $AgNO_3$ одновременно вливались в раствор желатина, находящегося в рабочей ячейке [4]. В процессе кристаллизации происходит образование зародышей и дальнейший рост МК. Желатин при этом адсорбируется на возникающих зародышах и оказывет влияние на распределение по размерам и форме микрокристаллов. По фотографиям, полученным с помощью атомно-силового и оптического микроскопов проведен анализ роста МК $AgHal$ в желатине *(рисунок 1)*.

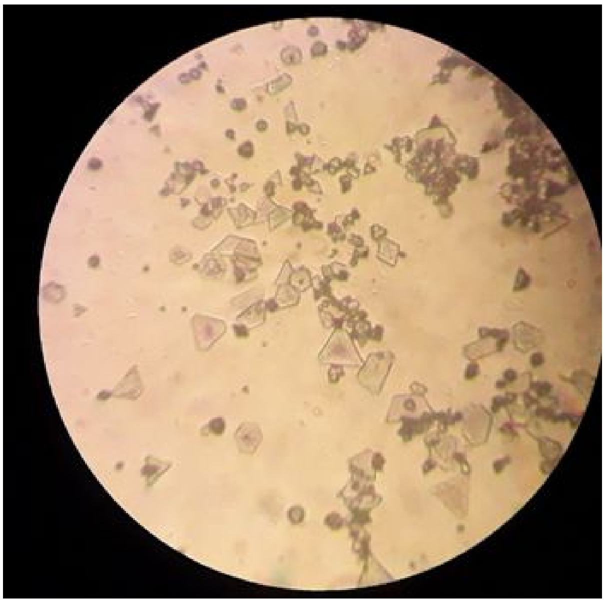


Рисунок 1 – Обзорная фотография фотоэмульсии (вид сверху)

На фотографии *(рисунок 2)* мы видим часть желатинового раствора, на котором отчетливо видна вершина одного МК, который возвышается над остальными растущими МК. Данный микрокристалл имеет высоту около 140 нм. Возле этого МК видны вершины еще нескольких микрокристаллов высотой около 60–80 нм.

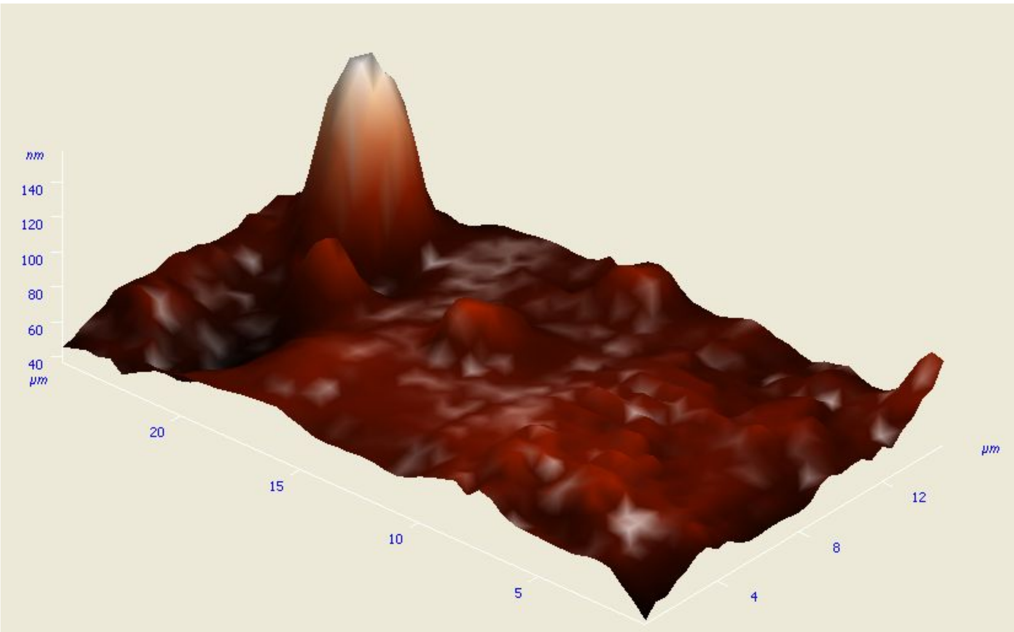


Рисунок 2 – Рост микрокристаллов галогенида серебра

На *рисунке 3* представлена вершина выращенного микрокристалла, значительно превосходящего по размерам остальные микрокристаллы (МК). Высота данного МК составляет приблизительно 8 мкм. Форма кристалла представляет собой пирамиду с основанием, стороны которого равны примерно 10-12 мкм. Можно сделать вывод, что представленный на рисунке микрокристалл достиг полной стадии роста. Дальнейшее увеличение его размеров будет незначительным.

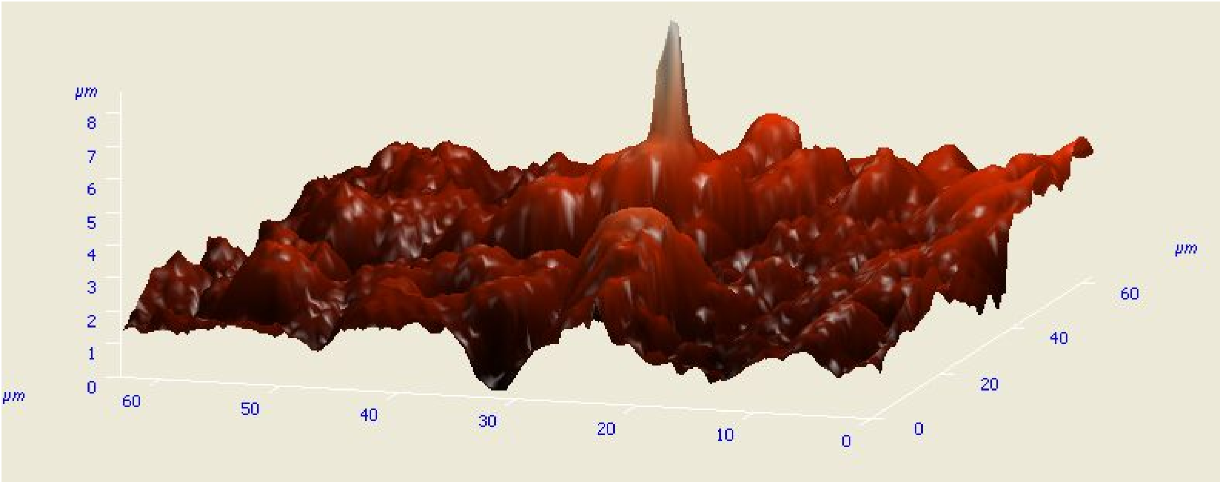


Рисунок 3 – Крупный кристалл в зоне роста

Микрокристалл, показанный на *рисунке 4*, можно считать уже сформировавшимся. Он имеет выраженную кубическую форму высотой 1,2 мкм и длиной стороны около 2 мкм [5].

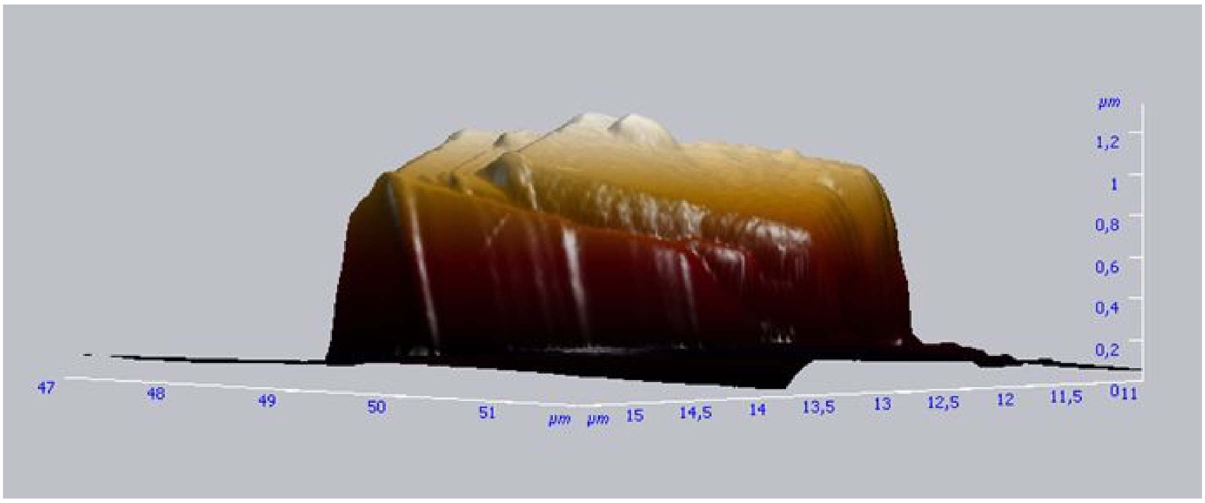


Рисунок 4 – Сформировавшийся микрокристалл AgHaI

Существующие модели роста МК носят в основном описательный характер [6–8]. В литературе практически отсутствуют теоретические расчеты, описывающие механизмы роста МК. В данной работе предложен механизм роста кристаллов за счет диффузии мелких кристаллов в зоне роста и электростатического взаимодействия между растущим кристаллом и мелкими кристаллами *(рисунок 5).*

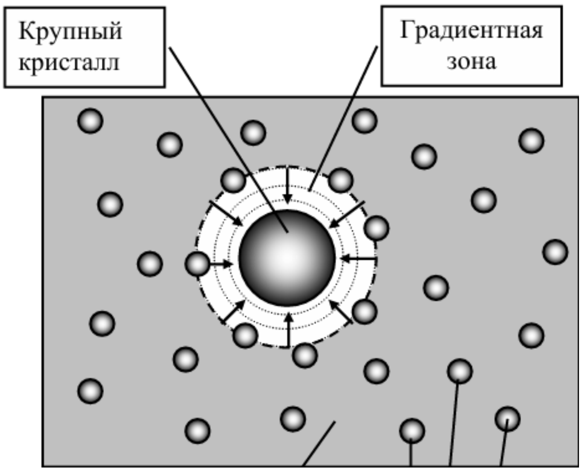


Рисунок 5 – Схема роста крупных кристаллов за счет мелких кристаллов

Мелкие кристаллы, находящиеся в зоне роста крупного кристалла начинают диффундировать через диэлектрическую среду желатина из-за градиента концентрации.

Мы считаем также, что при росте МК значительную роль играют силы электростатического взаимодействия между ними. Как известно, рост МК происходит на дефектах, т. е. на изломах или ступенях с избыточным зарядом $\pm e/2$.

Под действием электростатического поля растущего кристалла происходит одновременно как упорядоченное движение мелких МК, так и их диффузия через желатин.

Напряженность поля диполя в любой точке пространства можно вычислить по формуле

$$E = \frac{p}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^3}\sqrt{1+3\cos^2\alpha}, \qquad (1)$$

где *r* – расстояние от мелких кристаллов до центра растущего кристалла-диполя, α – угол между радиус-вектором $\vec{r}$ и осью диполя, $p = QL$ – дипольный момент растущего кристалла, *L* – размер МК в начале роста. *Q* – заряд излома на дефектном кристалле (находится, как половина элементарного заряда $\pm e/2$), $\varepsilon = 4$ – диэлектрическая проницаемость желатины, ε_0 – электрическая постоянная.

Зависимость напряженности поля *E*, создаваемая растущим кристаллом от расстояния *r*, рассчитанная по формуле (1) в случае $\alpha = 0$ (см. *рисунок 3)*, имеет вид, представленный на *рисунке 6.*

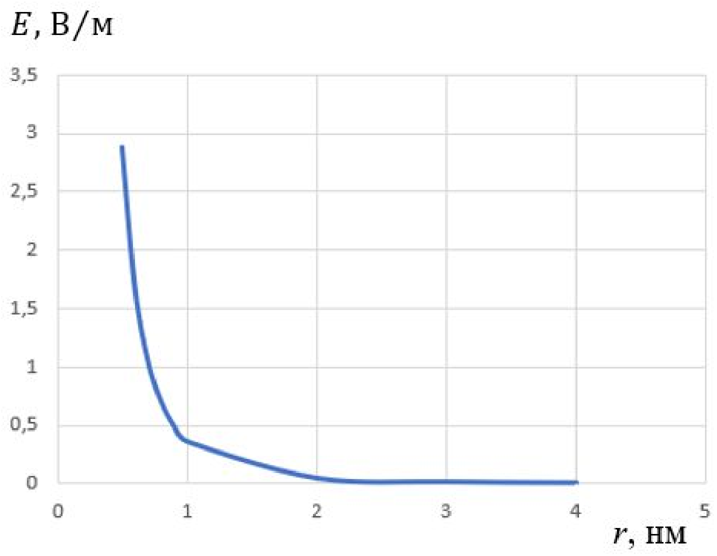


Рисунок 6 – Зависимость напряженности поля микрокристалла от расстояния

Как следует из графика, уже на расстоянии примерно 2 мм, напряженность поля, создаваемая растущим МК, равна почти нулю. Следовательно, на больших расстояниях преобладает механизм диффузии, а электростатическое взаимодействие проявляется при $r \le 2\,мм$. При наличии в этой зоне мелких кристаллов начинается интенсивный рост микрокристаллов.

Выводы

В ходе выполнения работы методом контролируемой двухструйной эмульсификации были синтезированы фотоэмульсии с плоскими нано- и микрокристаллами галогенида серебра.

С помощью атомно-силового и оптического микроскопов были сделаны фотографии растущих кристаллов в желатиновой среде.

Получена зависимость напряженности поля, создаваемая растущим микрокристаллом в желатине от расстояния, что позволило оценить зону роста.

Библиография

1. Шапиро Б.И. Теоретические начала фотографического процесса. М.: Эдиториал УССР, 2000. 288 с.
2. Основы технологии светочувствительных материалов / под ред. проф. В.И. Шеберстова. М.: Химия, 1977. 504 с.
3. Азизов И.К., Карданова З.И., Ципинова А.Х., Эржибова Ф.А. О роли фотографической желатины в формировании светочувствительности микрокристаллов галогенидов серебра // Фундаментальные исследования. 2015. № 2 (Ч. 16). С. 3518–3522.
4. Ципинова А.Х., Карданова З.И., Азизов И.К. Процессы формирования и роста нано- и микрокристаллов галогенида серебра в желатиновом растворе // Микро- и нанотехнологии в электронике: материалы VI международной научно-технической конференции. Нальчик, 2014. С. 73–79.
5. Ципинова А.Х., Карданова З.И., Шебзухова М.А. Дисперсионный анализ микрокристаллов галогенида серебра в фотоэмульсии // Известия КБГУ. 2023. Т. 13, № 1. С. 16–20.
6. Ларичев Т.А., Сотникова Л.В. Массовая кристаллизация в неорганических системах: учебное пособие. 2006. Кемерово, 2006. 177 с.
7. Джеймс Т.Х. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980. 672 с.
8. Гаева Г.Л. Теория образования и роста кристаллических галогенидов серебра. Л.: ЛИКИ, 1985. 100 с.

УДК 621.3.049

ЭЛЕКТРОМИГРАЦИЯ В ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ СТРУКТУРАХ СО СКВОЗНЫМИ ОТВЕРСТИЯМИ

[1]Черкесова Н.В.*, [1]Мустафаев Г.А., [2]Мустафаев А.Г., [1]Здравомыслов Д.М.

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
[2]Дагестанский государственный университет народного хозяйства

natasha07_2002@mail.ru

Аннотация. *В статье исследуется устойчивость к электромиграции структур со сквозными отверстиями, не заполненными вольфрамом, и влияния на процесс электромиграции заполнения отверстий вольфрамом. Показано, что с уменьшением диаметра отверстия в структурах отверстиями, незаполненными вольфрамом, величина среднего времени отказа снижается вследствие плохого покрытия алюминием и возрастания отношения ширины отверстия к его длине, а в случае заполнения отверстий вольфрамом величина среднего времени отказа от диаметра не зависит. Установлено, что при электромиграции сопротивления сквозного отверстия изменяется из-за действия тока высокой плотности, который вызывает миграцию кремния через алюминий с последующим его осаждением по границе раздела вольфрам-алюминий.*

Ключевые слова: энергия активации, диффузия, электромиграция, металлизация, межуровневый диэлектрик, осаждения, планаризация

ELECTROMIGRATION IN THROUGH-HOLE SOLID-STATE INTEGRATED STRUCTURES

[1]Cherkesova N.V., [1]Mustafaev G.A., [2]Mustafaev A.G., [1]Zdravomyslov D.M.

[1]Kabardino-Balkarian State University
[2]Dagestan State University of National Economy

Abstract. *The paper studies the resistance to electromigration of structures with through holes not filled with tungsten and the effect of filling the holes with tungsten on the electromigration process. It is shown that with a decrease in the hole diameter in structures with holes not filled with tungsten, the mean failure time decreases due to poor aluminum coating and an increase in the ratio of the hole width to its length, and in the case of filling the holes with tungsten, the mean failure time does not depend on the diameter. It is shown that during electromigration, the resistance of the through hole changes due to the effect of high-density current, which causes silicon migration along aluminum with its subsequent deposition along the tungsten-aluminum interface.*

Keywords: activation energy, diffusion, electromigration, metallization, interlevel dielectric, deposition, planarization

Введение

При изготовлении твердотельных интегральных структур с многоуровневой металлизацией одним из «узких мест» в их создании является процесс формирования сквозных отверстий [1–4]. Это обусловлено тем, что уменьшение характеристических размеров приборов приводит к соответствующему снижению размеров сквозных отверстий, и для них отношение ширины к длине становится большим. Это, в свою очередь, сопровождается такими нежелательными эффектами, как ухудшение качества планаризации верхнего диэлектрического слоя, образование пустот в диэлектрике, а также плохое покрытие ступеньки у края сквозного отверстия, что затрудняет получение хорошего контакта и сннижает надежность схем [5–8].

Результаты и обсуждение

Для изучения устойчивости к электромиграции стандартных структур со сквозными отверстиями, не заполненными вольфрамом, и влияния на процесс электромиграции заполнения отверстий вольфрамом изготавливали тестовые образцы [9, 10]. Для этого на кремниевую подложку методом химического осаждения из паровой фазы (ХОПФ) наносили слой SiO_2 (толщиной 0,3 мкм), а затем напыляли первый уровень металлизации (Al-1 % Si) толщиной 0,8 мкм.

Перед формированием второго уровня металлизации того же состава (1 мкм) с помощью ХОПФ-метода, стимулированного плазмой, наносили межуровневый диэлектрик SiO_2 с последующей планаризацией фоторезистом общей толщиной 1,2 мкм. Второй уровень металлизации не пассивировали, чтобы уменьшить вводимые напряжениями эффекты в процессе испытаний на электромиграцию. Сквозные отверстия, изготовленные реактивным ионным травлением, полностью заполнили вольфрамом, используя ХОПФ-метод из смеси WF_6 и SiH_4 (для сравнения, в некоторых образцах были открытые отверстия), что позволило получить очень гладкую поверхность. Ширина линий металлизации, соединяющих прилегающие отверстия в цепи, выбрана равной 6 мкм, так чтобы средняя плотность тока для алюминиевых полосок составила менее трети по сравнению с плотностью тока для площади сквозного отверстия.

При исследовании электромиграции средне время отказа оценивалось как время, в течение которого отказывало 50 % образцов выходили изистроя. Для ускорения, испытания проводили при высокой плотности тока, в результате чего образец нагревался джоулевым теплом. Чтобы определить истинную температуру, при которой проходили испытания, сначала строили калибровочную зависимость *сопротивление-температура*, измеряя сопротивление цепи при разных температурах и низкой (10^4 А/см^2) плотности тока.

Результаты исследования электромиграции в структурах с отверстиями различного диаметра при плотности тока 1×10^6 А/см^2 представлены на *рисунках 1* и *2*.

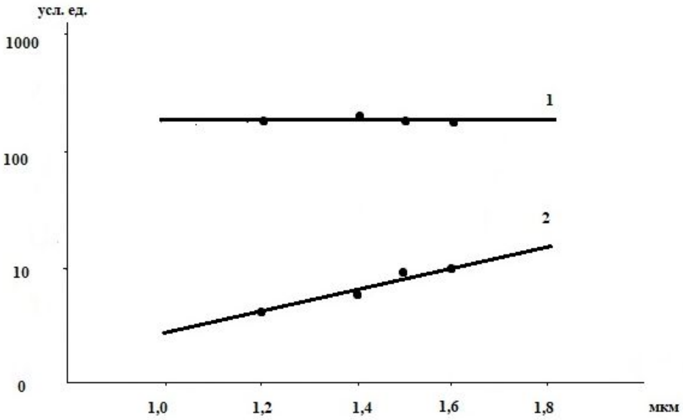


Рисунок 1 – Изменение среднего времени отказа от диаметра отверстия:
1 – в структурах с заполненными отверстиями вольфрамом,
2 – в структурах с незаполненными отверстиями вольфрамом

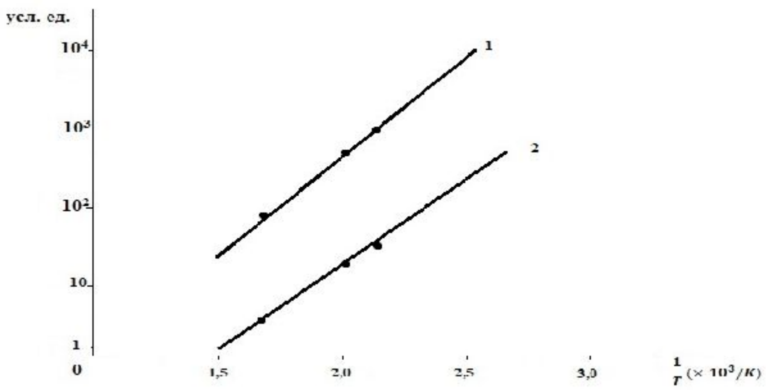


Рисунок 2 – Изменение энергии активации: 1 – структуры с заполненными вольфрамом отверстиями,
2 – в структурах с незаполненными отверстиями вольфрамом

Изучение электромиграции в структурах с отверстиями различного диаметра при плотности тока 1×10^6 А/см^2 и температуре 200 °С показало (*рисунок 1*), что с уменьшением диаметра отверстия в стандартных структурах с незаполненными отверстиями (2) величина среднего времени отказа заметно снижалась вследствие плохого покрытия алюминием и возрастания отношения ширины отверстия к его длине. В случае заполнения отверстий вольфрамом (1) величина среднего времени отказа от диаметра не зависела и, кроме того, была значительно выше, чем для стандартных структур.

Анализ кривых на *рисунке 2* показывает, что стандартные структуры (2) и с отверстиями, заполненными вольфрамом (1) (диаметр отверстий в обоих случаях составляет 1,5 мкм), мало отличаются по энергии активации – 0,55 и 0,62 эВ, соответственно. Если учесть, что энергия активации электроимиграции вольфрама, по расчетам, равна 1,9 эВ, а величина 0,62 эВ укладывается в диапазон значений, соответствующих диффузии алюминия по границам зерен (0,5–0,7 эВ), то можно считать вероятным возникновение отказов именно на участках из алюминия, особенно вблизи отверстий, где может иметь место резкое возрастание тока.

Проведенные расчеты распределения плотности тока в двумерном приближении показали, что в структурах с отверстиями, заполненными вольфрамом, пиковый ток, который имеет место во внутреннем углу границы раздела вольфрам-алюминий, всего в 1,5 раза превышает среднее значение плотности тока, что во много раз меньше, чем для стандартных структур.

Исследования также показали, что в процессе испытаний на электромиграцию происходит изменение сопротивления сквозного отверстия, определяемого делением общего сопротивления цепи на число отверстий. На *рисунке 3* показаны изменения сопротивления отверстия от длительности испытаний при плотности тока 1×10^6 А/см^2.

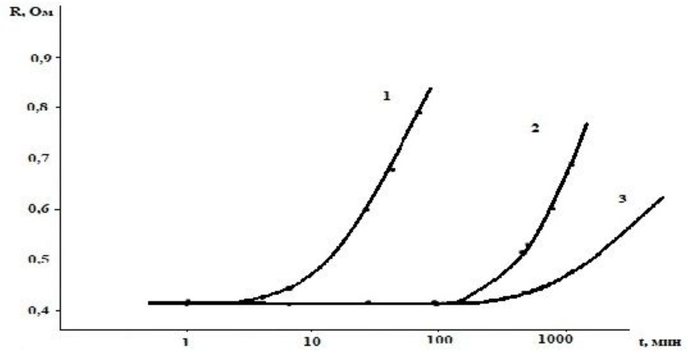


Рисунок 3 – Изменение сопротивления отверстия от длительности испытаний,
при температуре: 1 – 300 °С, 2 – 230 °С, 3 – 200 °С

Следует отметить, что в стандартных структурах с такими же отверстиями (диаметром 1,5 мкм) такого изменения сопротивления не наблюдалось даже при более высоких температурах. Для изучения этого явления на образцы, изменившие свое сопротивление в процессе испытаний при 300 °С, подавался тот же ток противоположной полярности. При этом восстанавливалось сопротивление, степень которого зависела от температуры (*рисунок 4*).

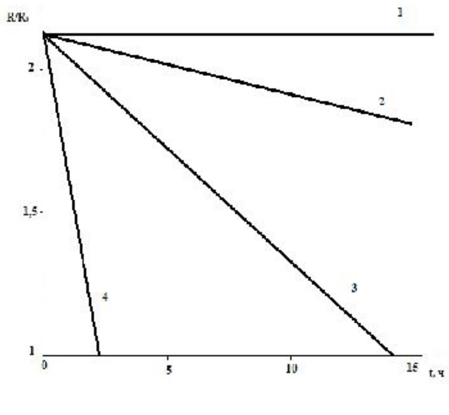


Рисунок 4 – Относительное изменение сопротивление от длительности испытаний при плотности тока 1×10^6 А/см^2, при температуре: 1 – 100 °С, 2 – 230 °С, 3 – 250 °С, 4 – 300 °С

Кривые Аррениуса, построенные по данным *рисунков 3* и *4* (*рисунок 5*, показывают, что энергия активации как процесса увеличения сопротивления (2), так и процесса его восстановления (1) равна 1,1 эВ и соответствует энергии активации диффузии кремния в алюминий.

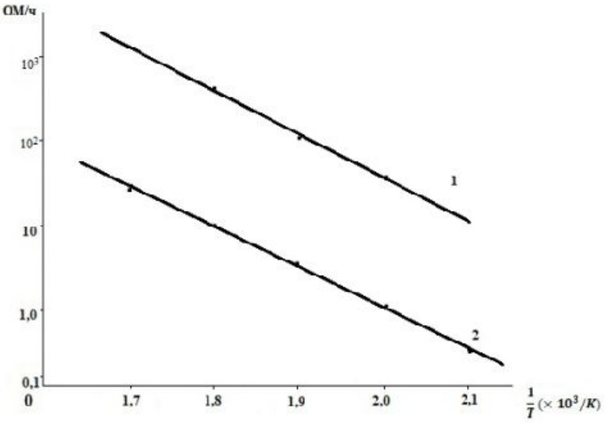


Рисунок 5 – Скорость изменения сопротивления от температуры (Ом/ч)

Это означает, что воздействие тока высокой плотности может вызывать миграцию кремния через алюминий с последующим его осаждением по границе раздела вольфрам-алюминий.

Для проверки этого предположения использовали метод электронной Оже-спектроскопии образцов после проведения испытании на увеличение сопротивления. Примесные профили у поверхности раздела второго уровня металлизации и заполненного вольфрамом сквозного отверстия показывают, что концентрация кремния у поверхности раздела с катодной стороны отверстия более чем вдвое превышает аналогичную величину у поверхности раздела с анодной стороны. Это означает, что атомы кремния, содержащиеся в алюминиевой металлизации, действительно мигрируют под действием приложенного тока и образуют преципитаты у поверхности раздела катодной стороны, заполненного вольфрамом отверстия и второго уровня металлизации.

Можно ожидать, что такой же процесс будет иметь место у поверхности раздела первый уровень металлизации, на анодной стороне заполненного вольфрамом отверстия. Оценки показывают, что изменение сопротивления одиночного отверстия диаметром 1,5 мкм после длительной работы приборов при температуре 125 °С и плотности тока 3×10^5 А/см^2 составит менее 0,05 Ом. Поскольку такая величина пренебрежимо мала для реальных условий эксплуатации прибора, можно считать, что миграция кремния из алюминиевой металлизации не будет оказывать заметного влияния, а технология селективного заполнения сквозных отверстий субмикронных размеров с использованием метода химического осаждения из паровой фазы повышает устойчивость к электромиграции.

Выводы

Проведено исследование устойчивости к электромиграции структур со сквозными отверстиями, не заполненными вольфрамом, и влияния на процесс электромиграции заполнения отверстий вольфрамом. Показано, что с уменьшением диаметра отверстия в структурах с незаполненными вольфрамом отверстиями величина среднего времени отказа снижается вследствие плохого покрытия алюминием и возрастания отношения ширины отверстия к его длине.

Показано, что энергия активации и процесса увеличения сопротивления и процесса его восстановления равна 1,1 эВ, и соответствует энергии активации диффузии кремния в алюминий, а воздействие тока высокой плотности может вызывать миграцию кремния через алюминий с последующим его осаждением по границе раздела вольфрам-алюминий.

Библиография

1. Смолин В.К. Особенности применения алюминиевой металлизации в интегральных схемах // Микроэлектроника. 2004. Т. 33, № 1. С. 10–16.

2. Pietranico S., Lefebvre S., Pommier S., Berkani Bouaroudj M., Bontemps S. A study of the effect of degradation of the aluminium metallization layer in the case of power semiconductor devices // Microelectronics Reliability. 2011. V. 51, N 9-11. P. 1824–1829.

3. Mustafaev G.A., Khasanov A.I., Cherkesova N.V., Mustafaev A.G. Technology for the formation of refractory metals for micro- and nanoelectronics products // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. V. 905. P. 12048.

4. Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В. Силициды тугоплавких металлов для изделий микро- и наноэлектроники: учебное пособие. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2021. 95 с.

5. Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Мустафаев А.Г. Отказы в межсоединениях интегральных схем, вызванные электромиграцией // Электроника и электротехника. 2017. № 4. С. 1–5.

6. Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Панченко В.А., Мустафаев А.Г. Надежность интегральных микросхем с алюминиевой металлизацией // Электроника и электротехника. 2017. № 3. С. 1–6.

7. Черкесова Н.В., Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г. Технология формирования контактов из тугоплавких металлов к легированным полупроводниковым слоям // Нано- и микросистемная техника. 2024. Т. 26, № 4. С. 184–187.

8. Wilson T., Korolev K., Crow N. Bilayer lift-off process for aluminum metallization // Journal of Micro/Nanolithography. 2015. V. 14. N 1. P. 014501-1.

9. Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Черкесова Н.В., Хасанов А.И. Применение силицида вольфрама как токопроводящего материала для металлизации // Известия Чеченского госуниверситета. 2017. № 4. С. 36–40.

10. Патент РФ № 2757177. Способ изготовления силицидных контактов из вольфрама / Г.А. Мустафаев, А.Г. Мустафаев, Н.В. Черкесова, А.Г. Мустафаев, А.И. Хасанов. Опубликовано: 11.10.2021 г. Бюлл. № 29.

ХИМИЯ

УДК 547.36:382.3

СИНТЕЗ ТРАНС-2-ГЕКСЕНАЛЯ

Бекбузаров М.-Г.Б., Шадиева А.И.*, Евлоева А.Я., Бокова Л.М.

Ингушский государственный университет

**azashad:0906@.ru*

Аннотация. *Представлен лабораторный способ получения транс-2-гексеналя на основе доступных исходных соединений, в котором основной стадией является реакция Виттига между бутаналем и формилметилентрифенилфосфораном. Этот способ оказался достаточно эффективным: при синтезе нет проблем с промежуточными соединениями и имеет стабильный выход готового продукта.*

Ключевые слова: непредельные альдегиды, гексеналь, стереоспецифичность, химический синтез, фракционная перегонка

SYNTHESIS OF TRANS-2-HEXENAL

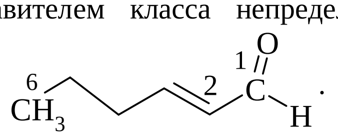
Bekbuzarov M.-G.B., Shadieva A.I., Evloeva A.Ya., Bokova L.M.

Ingush State University

Abstract. *Presents a laboratory method for obtaining trans-2-hexenal from available starting compounds, in which the main stage is the Wittig reaction between butanal and formylmethylenetriphenylphosphorane. This method has proven to be quite effective: during the synthesis, there are no problems with intermediate compounds and it has a stable yield of the finished product.*

Keywords: unsaturated aldehydes, hexenal, stereospecificity, chemical synthesis, fractional distillation.

Транс-2-гексеналь – альдегид с характерным зеленым травянистым запахом, широко известный как «листовой альдегид», активно используется в пищевой промышленности и парфюмерии для придания натурального аромата свежести.

Транс-2-гексеналь является представителем класса непредельных альдегидов с брутто-формулой $C_6H_{10}O$. Его структурная формула 

.

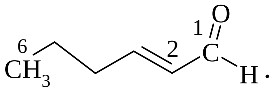
Согласно номенклатуре ИЮПАК, он также известен как (E)-2-гексеналь, транс-2-гексеналь, гексиленовый альдегид, β-пропилакролеин или альдегид листьев.

Данное соединение представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения $Т_{кип.}$= 85 °С, плотностью d=0,7490 и 7490 и показателем преломления n^{20}= 1,4522 [1].

Транс-2-гексеналь характеризуется сильным ароматом, что обуславливает его применение в парфюмерной промышленности.

В естественных условиях транс-2-гексеналь обнаружен у таракана Eurycotis floridana в качестве репеллента и среди вторичных метаболитов растений.

Благодаря своей химической структуре, транс-2-гексеналь может быть использован в качестве исходного материала для синтеза разнообразных соединений алифатического или алициклического ряда.

Транс-2-гексеналь относится к непредельным альдегидам; брутто-формула: $C_6H_{10}O$, структурная формула .

Название по номенклатурам ИЮПАК (E)-2-гексеналь, транс-2-гексеналь, гексиленовый альдегид, β-пропилакролеин, альдегид листьев.

Транс-2-гексеналь – бесцветная жидкость, $T_{кип.}$= 85 °С, d=0,7490 n^{20}= 1,4522 [1].

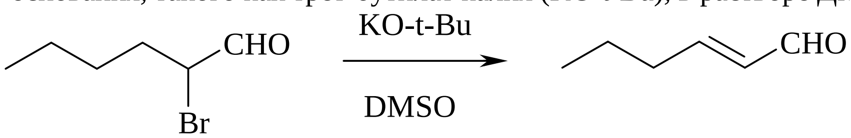
Данный альдегид обладает сильным запахом, поэтому используется в парфюмерии.

Транс-2-гексеналь обнаружен в природе в качестве репеллентов таракана вида Eurycotis floridana [2] и также среди вторичных метаболитов растений [3].

Данное вещество можно использовать как исходное в синтезе различных соединений алифатического или алициклического ряда.

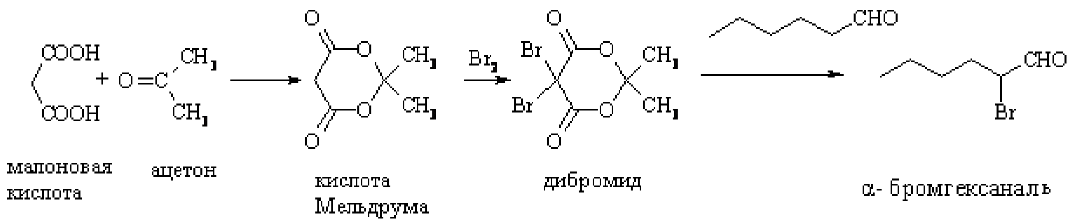
В процессе исследования методов синтеза транс-2-гексеналя были рассмотрены следующие подходы:

1. Наиболее доступным методом является дегидрогалогенирование α-хлор- или бромгексаналя при помощи сильного основания, такого как трет-бутилат калия (KO-t-Bu), в растворе ДМСО и воды:



Однако получение α-бромгексаналя путем стандартной галогенизации альдегида приводит к образованию нежелательного побочного продукта – 2-н-бутилоктеналя, вследствие альдольно-кротоновой конденсации.

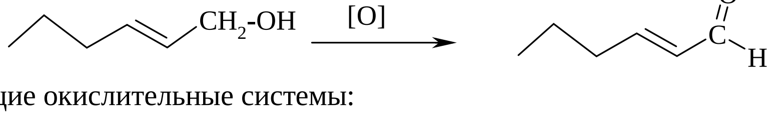
В работе [4] предлагается следующая схема получения α-бромгексаналя, исходя из гексаналя:



Выход конечного продукта составляет 28 %.

Если учесть, что сам гексаналь должен быть получен путем окисления соответствующего спирта, а также потери при дегидрогалогенировании, то конечный выход составит от 15-20 %.

2. Окисление соответствующего непредельного спирта



Известны следующие окислительные системы:

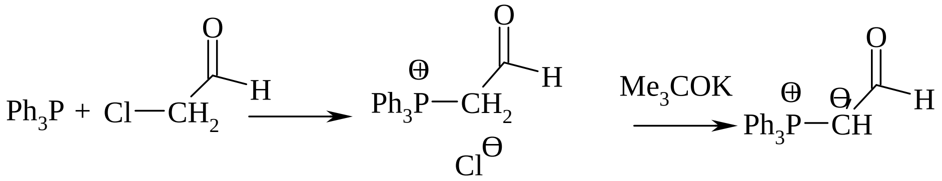
– DDQ в дихлорметане, время – 16 часов, температура – 20 °С, инертная атмосфера [5];

– окисление в двухфазной среде дихлорметан – водный раствор гидрокарбоната натрия, при пропускании через электролит плотностью 0,05 А/$см^2$ в течение 4,5 часов [6].

Предлагается синтез на основе доступных исходных соединений. Этот метод характеризуется минимальным количеством стадий, хорошими выходами и использованием имеющихся в продаже реагентов: хлорацетальдегида, трифенилфосфина и трет-бутоксида калия. Бутаналь получали окислением пропанола-1 реагентом Кори в соответствии с [7].

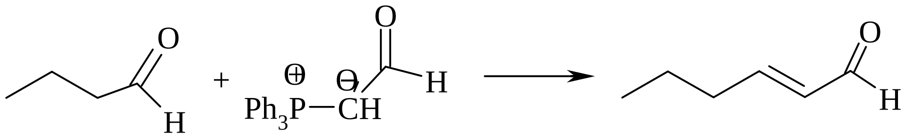
Основная стадия работы – реакция Виттига между бутаналем и формилметилентрифенилфосфораном.

Формилметилентрифенилфосфоран получали in situ из трифенилфосфина и хлорацетальдегида с последующим действием трет-бутоксида калия:



В трёхгорлую колбу ёмкостью 250 мл, снабженную механическим перемешивающим устройством, обратным холодильником, капельной воронкой и трубкой для ввода аргона поместили 50 мл сухого ТГФ, 11 г (0,2 моль) трифенилфосфина и прибавили по каплям 15,7 г (0,2 моль) хлорацетальдегида, нагрели в течение 4-х часов и оставили до утра.

Затем пропустили слабый ток аргона и прибавили по каплям раствор 22,4 г (0,2 моль) трет-бутоксида калия в 100 мл сухого ТГФ, перемешали в течение 8 часов и оставили на ночь. Раствор окрашивается в бледно-оранжевый цвет.



К образовавшемуся илиду добавили 7,8 г (0,08 моль) бутаналя, перемешивали в течение 2 часов и отгоняли ТГФ в вакууме с помощью водоструйного насоса.

Остаток подвергли фракционной перегонке в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 45-50 °С/ 300 мм. рт. ст. Содержимое колбы перенли в установку для фракционной перегонки и перегнали, отбирая фракцию в интервале 83–87 °С. Выход 5,7 г, (74 %).

Библиография

1. Свойства органических соединений / под ред. А.А. Потехина, Л., 1984. С. 192–193.
2. Turnbull M.W., Fashing N.J. Efficacy of the Ventral Abdominal Secretion of the Cockroach Eurycotis floridana (Blattaria : Blattidae) as a Defense Allomone // Journal of Insect Behavior, 2002. V. 15, N 3. P. 369–384.
3. Митюшов И.М. Защита растений: феромоны растений и их применение. М.: Юрайт, 2019. 39 с.
4. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. М.: Мир, 2004. 70 с.
5. Healy A.R., Vinale F., Lorito M., Westwood N. Total Synthesis and Biological Evalution of the Tetramic Acid Based Natural Product Harzianic Acid and its Stereoisomers // J. Organic Letters. 2015. V. 17, N 3. P. 692–695.
6. Kashparova V.P., Klushin V.A., Zhukova I.Yu. et al. A Tempo-like nitroxide combined with an alkyl-substituted pyridine: An efficient catalytic system for the selective oxidation of alcohols with iodine // Tetrahedron Letters. 2017. V. 58. P. 3517–3521.
7. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. М.: Мир, 2004. 117 с.

УДК 541.64: 539.2

ПРОПОРЦИОНАЛЬНОСТЬ СОДЕРЖАНИЯ НАНОНАПОЛНИТЕЛЯ И МЕЖФАЗНЫХ ОБЛАСТЕЙ В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ

[1]Долбин И.И., [2]Кумышева Ю.А., [2]Казанчева Л.А., [3]Долбин И.В.*, [1]Давыдова В.В.

[1]Российский государственный университет туризма и сервиса
[2]Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова
[3]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

**i_dolbin@mail.ru*

Аннотация. *Рассмотрена структурная модель, позволяющая получить зависимость относительного содержания межфазных областей в нанокомпозитах полимер/графен от фундаментальной характеристики их структуры – степени дисперсности нанонаполнителя. Указанная характеристика является функцией двух факторов (параметров порядка) – структуры агрегатов (тактоидов) нанонаполнителя, характеризуемой ее фрактальной размерностью, и объемного содержания нанонаполнителя, что согласуется с постулатами неравновесной термодинамики твердых тел. Применение методов теории необратимой агрегации позволяет предсказание свойств, рассматриваемых нанокомпозитов, которые являются истинными наноматериалами, усиливаемыми в основном межфазными областями.*

Ключевые слова: нанокомпозит, графен, межфазные области, дисперсность, тактоид, необратимая агрегация, неравновесная термодинамика

THE PROPORTIONALITY OF NANOFILLER AND INTERFACIAL REGIONS CONTENTS IN POLYMER NANOCOMPOSITES

[1]Dolbin I.I., Kumysheva Yu.A., [2]Kazancheva L.A., [3]Dolbin I.V., [1]Davydova V.V.

[1]Russian State University of Tourism and Service
[2]Kabardino-Balkarian State Agrarian University
[3]Kabardino-Balkarian State University

Abstract. *It has been considered the structural model allowing to obtain the dependence of relative volume content of interfacial regions in nanocomposites polymer/graphene on basic characteristics of their structure dispersity. The indicated characteristic is function of two factors – structure of nanofiller aggregates and volume fraction of nanofiller, that corresponds to requirements of nonequilibrium thermodynamics of solids. The application of methods of irreversible aggregation theory allows prediction of properties of the considered nanocomposites, which are true nanomaterials, reinforcing by interfacial regions on the whole.*

Keywords: nanocomposite, graphene, interfacial regions, dispersity, tactoid, irreversible aggregation, nonequilibrium thermodynamics

Введение

Межфазными областями называются участки полимерной матрицы нанокомпозита, которые прилегают к поверхности частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя и в силу взаимодействий с указанной поверхностью приобретают структуру, отличающуюся от структуры объемной полимерной матрицы [1]. Наличие взаимодействий поверхность нанонаполнителя-полимерная матрица приводит, как правило, к существенному повышению модуля упругости межфазных областей по сравнению с соответствующим показателем для объемной полимерной матрицы и поэтому межфазные области являются таким же армирующим элементом структуры полимерных нанокомпозитов, как и собственно нанонаполнитель, что оказывает определяющее влияние на свойства этих наноматериалов [2]. Авторы [3] выделили три основных класса полимерных композитов – микрокомпозиты, которые армируются преимущественно наполнителем, промежуточные нанокомпозиты, которые усиливаются одновременно и нанонаполнителем, и межфазными областями, и истинные нанокомпозиты, базовым армирующим элементом которых служат межфазные области. Это означает, что в случае нанокомпозитов качество нанонаполнителя определяется его способностью генерировать межфазные области [1–4].

Пропорциональность между содержанием нанонаполнителя и межфазных областей постулировалась неоднократно. Так, авторы [1] в случае полимерных композитов показали, что при их оптимальной структуре постоянный множитель для указанных структурных компонент равен 0,48. Для нанокомпозитов эта пропорциональность сохраняется, но абсолютная величина этого множителя может быть существенно выше [2]. Целью настоящей работы является определение универсального постоянного множителя между содержанием нанонаполнителя и межфазных областей, а также выяснение его физического смысла.

Экспериментальная часть

В качестве матричного полимера использован линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), полученный от фирмы Dow Chemical Co. (США), который имел плотность 870 кг/м^3, показатель текучести расплава 5 г/10 мин при температуре 463 К, средневесовую ($\overline{M}_w$) и среднечисловую ($\overline{M}_n$) молекулярную массу 201 и 67 кг/моль, соответственно. Термически восстановленный графен (ТВГ) применялся в качестве нанонаполнителя. Он был синтезирован окислением графита с последующим быстрым пиролизом в печи, нагретой до ~ 1300 К. Как агент функционализации использован ЛПЭНП, привитый малеиновым ангидридом (МА) – ЛПЭНП-МА [5].

Нанокомпозиты ЛПЭНП/ТВГ и ЛПЭНП-МА/ТВГ получены смешиванием компонентов в расплаве с использованием вертикального двухшнекового экструдера Microcompounder, DACA Instruments при температуре 453 К и скорости вращения шнека 200 об/мин в течение 8 мин в атмосфере азота. Экструдаты с содержанием ТВГ 1,0; 1,5; 2,0 и 3,0 масс. % прессовались в пленки толщиной ~ 0,1 мм при давлении 0,25 МПа и температуре 453 К с целью последующего изготовления образцов для испытаний. Кроме того, образцы нанокомпозитов ЛПЭНП/ТВГ были получены смешиванием компонент в растворе 1,2-дихлорэтана с последующим получением пленочных образцов и поливом растворов нанокомпозитов на нагретую до 353 К стеклянную подложку. Затем пленки сушились в вакуумной печи при комнатной температуре в течение 72 час. Содержание ТВГ в этом случае составляло 0,5; 1,0; 2,0 и 3,0 масс. % [5].

Измерения модуля упругости рассматриваемых нанокомпозитов выполнены методом динамического механического анализа (ДМА) на образцах в форме полосок шириной 3-4 мм на приборе Rheometrics Solid Analyzer (RSA II TA Instruments, США) при скорости деформации 5×10^{-4} с$^{-1}$ [5].

Результаты и обсуждение

Авторы [6] получили следующее перколяционное соотношение для определения степени усиления полимерных нанокомпозитов:

$$\frac{E_н}{E_м} = 1 + 11\left(\frac{\varphi_н}{\chi}\right)^{1,7}, \tag{1}$$

где $E_н$ и $E_м$ – модули упругости нанокомпозита и полимерной матрицы, соответственно (отношение $E_н/E_м$ принято называть степенью усиления нанокомпозита), $\varphi_н$ – объемное содержание нанонаполнителя, χ – степень агрегации нанонаполнителя. В настоящей работе величины $\varphi_н$ приняты согласно данным авторов [6].

Структурный смысл степени агрегации нанонаполнителя χ можно выразить следующим образом [7]:

$$\chi = \frac{\varphi_н}{\varphi_н + \varphi_{мф}}, \tag{2}$$

где $\varphi_{мф}$ – относительное объемное содержание межфазных областей.

Из уравнения (2) следует, что повышение содержания межфазных областей снижает степень агрегации наполнителя, что особенно важно в случае нанокомпозитов [2], а при отсутствии указанных областей, т.е. при условии $\varphi_{мф}$=0 величина χ достигает своего максимального значения χ=1,0, что типично для полимерных микрокомпозитов (т.е., композитов с размерами наполнителя микронного масштаба) и тогда уравнение (1) модифицируется к виду, полученному авторами [1]:

$$\frac{E_н}{E_м} = 1 + 11(\varphi_н)^{1,7}. \quad (3)$$

Процесс агрегации нанонаполнителя и обратный ему по физическому смыслу процесс его диспергирования играют определяющую роль в формировании свойств полимерных нанокомпозитов [8]. На основании сказанного выше, степень дисперсии нанонаполнителя η_d можно определить следующим образом [9]:

$$\eta_d = \chi^{-1}, \quad (4)$$

что в сочетании с формулой (2) позволяет получить уравнение

$$\eta_d = \frac{\varphi_н + \varphi_{мф}}{\varphi_н}, \quad (5)$$

из которого следует соотношение

$$\varphi_{мф} = (\eta_d - 1)\varphi_н. \quad (6)$$

Соотношение (6) демонстрирует, что универсальный постоянный множитель между содержанием компонент нанокомпозита $\varphi_{мф}$ и $\varphi_н$ определяется только дисперсностью нанонаполнителя, что является фундаментальным выводом.

Величина степени дисперсности частиц (агрегатов частиц) наполнителя определяется следующим образом [9]:

$$\eta_d = \frac{D_f}{\varphi_н^{1/2}}, \quad (7)$$

где D_f – фрактальная размерность агрегатов частиц нанонаполнителя.

Уравнение (7) показывает, что степень дисперсности нанонаполнителя является функцией двух его характеристик, а именно, структуры и содержания. Повышение степени дисперсности η_d по мере роста D_f вытекает из фундаментального фрактального соотношения [2]

$$R_g \sim N_ч^{1/D_f}. \quad (8)$$

Повышение D_f в интервале 1,5–3,0 при $N_ч$=const=100 приводит к снижению R_g примерно в пять раз, что означает повышение степени дисперсности фрактального объекта (агрегата частиц нанонаполнителя). Снижение η_d по мере роста $\varphi_н$ обусловлено процессом агрегации частиц нанонаполнителя, уровень которой пропорционален $\varphi_н^{1/2}$ [2, 9].

Как известно [10], агрегаты частиц нанонаполнителя, в том числе и 2D-нанонаполнителя, к которым относится и графен, в полимерной матрице нанокомпозита представляют собой фрактальные объекты, чья размерность D_f согласно моделям необратимой агрегации определяется условиями их формирования. Это обстоятельство позволяет достаточно точное предсказание величины D_f для разных способов получения нанокомпозитов. Так, рассматриваемые нанокомпозиты имеют эластомерную матрицу ($E_м$≈7 МПа [5]), что позволяет определить для смешивания в расплаве D_f =1,70 [11]. В случае функционализации нанонаполнителя происходит изменение механизма формирования кластеров (агрегатов) исходных частиц нанонаполнителя от диффузионно-ограниченного (DLA) к химически лимитированному (CLA), что для механизма CLA определяет размерность агрегатов (тактоидов) графена D_f =2,11 [12]. И наконец, для смешивания компонент нанокомпозита в растворе пластины графена вследствие низкой вязкости раствора имеют максимальную свободу своей диффузии (особенно при принудительном механическом перемешивании) и это означает, что агрегаты графена формируются в евклидовом пространстве с размерностью d=3. В этом случае размерность D_f определяется согласно следующему уравнению [13]

$$D_f\left(d\right)=\frac{8+5d^2}{6+5d}, \qquad (9)$$

что для смешивания в растворе дает D_f =2,52.

Определить величину $\varphi_{мф}$ можно с помощью перколяционного соотношения [2]

$$\frac{E_н}{E_м}=1+11\left(\varphi_н+\varphi_{мф}\right)^{1,7}. \qquad (10)$$

На *рисунке 1* приведено сравнение объемного содержания межфазных областей $\varphi_{мф}$, рассчитанных согласно уравнениям (6) и (10) ($\varphi_{мф}^{дисп}$ и $\varphi_{мф}^{перк}$, соответственно) для трех серий нанокомпозитов ЛПЭНП/ТВГ, полученных разными способами. Как следует из этого сравнения, получено хорошее соответствие величин $\varphi_{мф}$, полученных с использованием разных концепций (их среднее расхождение составляет менее 6 %), указывающее на корректность предложенной модели и правильную оценку размерности D_f.

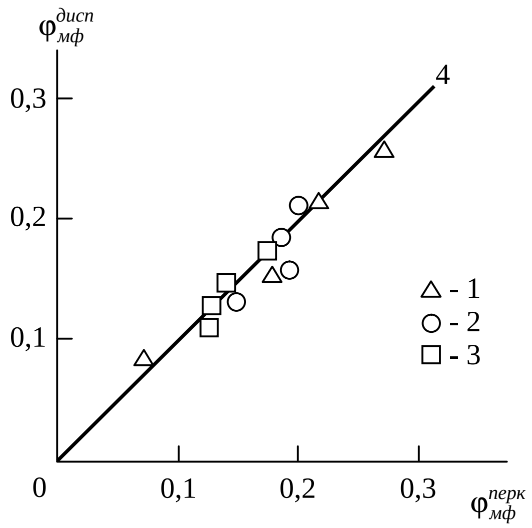


Рисунок 1 – Сравнение относительной объемной доли межфазных областей $\varphi_{мф}^{дисп}$ и $\varphi_{мф}^{перк}$, рассчитанных согласно уравнениям (6) и (10), соответственно, для нанокомпозитов ЛПЭНП/ТВГ, полученных из раствора (1), с помощью функционализации (2) и из расплава (3). Прямая 4 показывает соотношение 1:1

Из *рисунка 1* можно сделать вывод, что величина $\varphi_{мф}$ варьируется в пределах 0,083-0,260 при изменении содержания нанонаполнителя $\varphi_н$ в интервале 0,002-0,012 [5], т.е. $\varphi_{мф}$ превышает $\varphi_н$ примерно в 22–40 раз. Это означает, что рассматриваемые наноматериалы относятся к классу истинных нанокомпозитов, в которых основным армирующим элементом структуры являются межфазные области [3] и тогда уравнение (10) в первом приближении преобразуется так:

$$\frac{E_н}{E_м}=1+11\left(\varphi_{мф}\right)^{1,7}. \qquad (11)$$

На *рисунке 2* приведено сравнение полученных экспериментально и рассчитанных согласно соотношению (11) зависимостей степени усиления $E_н/E_м$ для рассматриваемых нанокомпозитов. Как можно видеть, во всех трех случаях получено хорошее соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение составляет ~ 3,5 %), подтверждающее как корректность предложенной модели, так и правильность выбора класса для рассматриваемых нанокомпозитов.

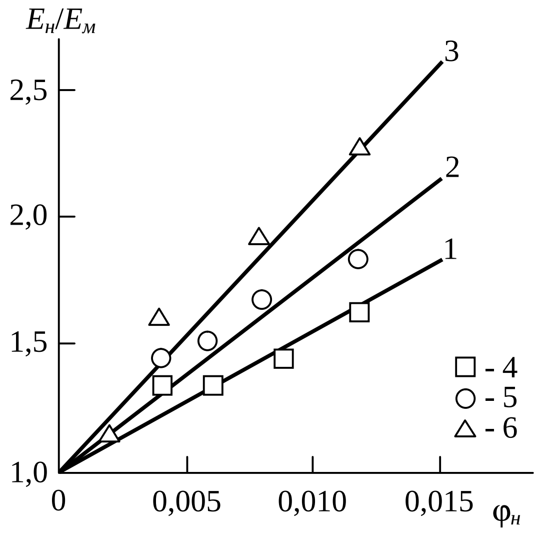


Рисунок 2 – Сравнительный анализ рассчитанных теоретически согласно уравнению (11) (1-3) и определенных экспериментально (4-6) зависимостей степени усиления $E_н/E_м$ от объемного содержания нанонаполнителя $\varphi_н$ для нанокомпозитов ЛПЭНП/ТВГ, полученных из расплава (1, 4) с помощью функционализации (2, 5) и из раствора (3, 6)

Выводы

В настоящей работе получено простое соотношение, показывающее, что коэффициентом пропорциональности для относительного объемного содержания межфазных областей и нанонаполнителя служит фундаментальная характеристика – степень дисперсности нанонаполнителя в полимерной матрице нанокомпозита. Указанная характеристика является функцией двух факторов (параметров порядка) – структуры и содержания нанонаполнителя, что согласуется с постулатами неравновесной термодинамики, согласно которым любое свойство термодинамически неравновесных твердых тел, к которым относятся и полимерные нанокомпозиты, требует для своего корректного описания минимум двух параметров порядка. Показано, что рассматриваемые нанокомпозиты ЛПЭНП/ТВГ являются истинными нанокомпозитами, которые усиливаются преимущественно межфазными областями. Предложенный подход дает возможность прогнозирования свойств полимерных нанокомпозитов.

Библиография

1. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композитных материалов. Липецк: НПО ОРИУС, 1994. 153 с.

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

3. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Описание степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки в рамках перколяционных моделей // Физика твердого тела. 2015. Т. 57, № 5. С. 961–964.

4. Точиев Дж.С., Сапаев Х.Х., Долбин И.В., Долбин И.И., Давыдова В.В. Влияние аффиности структуры композитов на основе полиамида-6 на их прочность // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2024. Т. 14, № 4. С. 72–77.

5. Kim H., Kobayashi S., AbdulRahim M.A., Zhang M.J., Khusainova A., Hillmyer M.A., Abdala A.A., Macosko C.W. Graphene/polyethylene nanocomposites: Effect of polyethylene functionalization and blending methods // Polymer. 2011. V. 52, N 7. P. 1837–1846.

6. Козлов Г.В., Долбин И.В. Особенности процесса агрегации нанонаполнителя в нанокомпозитах полимер-углеродные нанотрубки // Прикладная механика и техническая физика. 2020. Т. 61, № 2. С. 125–129.

7. Sheng N., Boyce M.C., Parks D.M., Rutledge G.C., Abes J.I., Cohen R.E. Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle // Polymer. 2004. V. 45, N 3. P. 487–506.

8. Šupova M., Martynkova G.S., Barabaszova K. Effecrt of nanofillers dispersion in polymer matrices: a review // Sci. Adv. Mater. 2011. V. 3, N 1. P. 1–25.

9. Атлуханова Л.Б., Долбин И.В. Взаимосвязь свойств и степени дисперсии нанонаполнителя для нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки // Наноиндустрия. 2024. Т. 17, № 1. С. 74–79.

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

11. Козлов Г.В., Долбин И.В. Влияние жесткости стеклообразной матрицы на степень усиления нанокомпозитов полимер/органоглина // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47, № 4. С. 478–482.

12. Brown W.D., Ball R.C. Computer simulation of chemically limited aggregation // J. Phys. A: Math. Gen. 1985. V. 18, N 9. P. L517–L521.

13. Hentschel H.G.E., Deutch J.M. Flory – type approximation for the fractal dimension of cluster-cluster aggregates // Phys. Rev. A. 1984. V. 29, N 3. P. 1609–1611.

УДК 632.955, 691.175

ГРАНУЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА И БЕНТОНИТА С ИЗОТИОЦИАНАТАМИ ДЛЯ БОРЬБЫ С КАРТОФЕЛЬНОЙ НЕМАТОДОЙ

[1]Заболотная К.Е., [1]Ертилецкая Н.Л., [1]Позднякова А.В., [1]Сырцов С.Н., [1]Брилькова Е.В., [1,2]Бояндин А.Н., [1]Суханова А.А.*

[1]Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева
[2]Институт биофизики, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»

**shumilova.ann@mail.ru*

Аннотация. *В статье представлены исследования по получению гранул, в качестве перспективного носителя для медленного высвобождения изотиоцианатов (ИТЦ), на основе поликапролактона (ПКЛ) и бентонита в соотношении 75/25 и 50/50. По данным ГХ-МС и ИК-Фурье-спектроскопии, установлено, что включение ИТЦ в гранулах увеличивается с увеличением концентрации глины и варьирует в зависимости от вида ИТЦ. Доказано, что включение ИТЦ в гранулы ПКЛ/бентонит продлевает устойчивость ИТЦ в почве до 45 дней и предотвращает их преждевременный гидролиз.*

Ключевые слова: поли(ε-капролактон), бентонит, экструзия, гранулы, изотиоцианаты, биодеградация

GRANULES BASED ON POLYCAPROLACTONE AND BENTONITE WITH ISOTHIOCYANATES FOR POTATO CYST NEMATODE CONTROL

[1]Syrtsov S.N., [1]Zabolotnaya K.E., [1]Ertiletskaya N.L., [1]Pozdnyakova A.V., [1]Brilkova E.V., [1,2]Boyandin A.N., [1]Sukhanova A.A.

[1]M.F. Reshetnev Siberian State University of Science and Technology
[2]Institute of Biophysics, Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences»

Abstract. *In this article, the granules based on polycaprolactone (PCL) and bentonite in the ratio of 75/25 and 50/50 were obtained as a promising carrier for long-term release of isothiocyanates (ITC). According to GC-MS and FTIR spectroscopy, it was found that concentration of ITC in granules increases with increase in clay ratio and depends on the ITC species. It is observed that the inclusion of ITC in PCL/bentonite granules increases the persistence of ITCs in the soil for up to 45 days and prevents their premature hydrolysis.*

Keywords: poly(ε-caprolactone), bentonite, extrusion, granules, isothiocyanates, biodegradation

Введение

Растущий спрос на устойчивые методы ведения сельского хозяйства вызвал значительный интерес к разработке инновационных экологичных препаратов, в том числе на основе биоразлагаемых полимерных материалов [1]. Среди биоразлагаемых полимеров особое внимание в последние годы привлекает полимер ε-капроновой кислоты – поли(ε-капролактон) (ПКЛ). ПКЛ используется в пищевой промышленности как компонент «умной» упаковки [2] и в сельском хозяйстве в качестве мульчирующих пленок и микрочастиц для доставки агрохимикатов [3]. Однако высокая стоимость ПКЛ по сравнению с обычными небиоразлагаемыми пластиками, его гидрофобность и медленная биодеградация ограничивают широкое применение материала. Для решения этих проблем ПКЛ часто смешивают с другими полимерами и соединениями, такими как крахмал [4], глины [5], циклодекстрины [6] и целлюлоза [7]. Это придает полученным композитам экологичность, экономическую эффективность и повышает скорость биоразложения.

В наших предыдущих исследованиях мы продемонстрировали, что смешивание ПКЛ с ММТ путем литья из раствора и экструзии расплава приводит к повышению температуры кристаллизации полимера, что в свою очередь, снижают температуру обработки и термической температурной деградации независимо от метода приготовления композита, а также увеличивает скорость его деградации [8].

Относительно низкая температура плавления ПКЛ позволяет использовать его в качестве носителя для многих биологически активных веществ, при этом экструзию осуществляют при температуре ниже температуры их термической деградации. Изотиоцианаты (ИТЦ), являясь продуктами гидролиза глюкозинолатов, обнаружены в растениях порядка Capparales, главным образом рода *Brassica*, в часности в *B. napus* (рапс) и *B. juncea* (индийская горчица) [9, 10].

В силу нематицидной активности, демонстрируемой в отношении *Globodera rostochiensis* [11], изотиоцианаты представляют интерес в контексте разработки средств защиты растений. Однако из-за высокой гидрофобности и летучести ИТЦ быстро теряют свою активность, что ограничивает их практическое применение. Прямое смешивание ИТЦ с ПКЛ ограничено, так как наличие гидрофобных CH_2-единиц в качестве повторяющегося фрагмента в ПКЛ существенно затрудняет инкапсуляцию, а ограниченная адсорбционная способность ПКЛ также делает его неэффективным в качестве носителя.

Таким образом, смешивание ПКЛ с функциональными веществами, такими как глины, обладающими хорошими адсорбционными характеристиками и имеющими ряд химически активных функциональных групп, позволяет увеличить активные адсорбционные центры и экономическую эффективность таких композитов.

Целью данной работы являлось получение методом экструзии гранул на основе ПКЛ с бентонитом и изотиоцианатами (аллилизотиоцианатом (АИТЦ), бензилизотиоцианатом (БИТЦ) и 2-фенилэтилизотиоцианатом (ФЭИТЦ)), обладающих пролонгированным действием.

Методы работы

В качестве биоразлагаемого материала для получения композитных гранул использовали ПКЛ («Sigma Aldrich», США) со следующими характеристиками: Mw = 80 кДа, Cx = 52 %, Tm = 90 °C. Гранулы на основе ПКЛ с введенным наполнителем с соотношением полимер/наполнитель 75/25 и 50/50 получали с использованием мини-экструдера («Bestfilament», Россия) при температуре 110 °C и скорости вращения шнека 24 об/мин. В качестве наполнителя использовали бентонит (формовочная глина бентонитовая марки ГОСТ 28177-89) с содержанием ММТ 70 %. Перед экструзией изотиционаты (аллилизотиоцианат (АИТЦ), бензилизотиоциан (БИТЦ) и 2-фенилэтилизотиоцианат (ФЭИТЦ) (Zoranchem, Китай)) инкасулировали в бентонит. Для этого 5 мг выбранного изотиоционата и 25 мг бентонита в соотношении 1:5 добавляли в раствор, содержащий 10 г Твин 80 и 150 мл метанола. Смесь перемешивали на магнитной мешалке до полной гомогенизации при 800 об/мин. Затем смесь высушивалась при 60 °C в течение 8 часов в сушильном шкафу. Содержание изотиционатов в полученных гранулах определяли методом ГХ-МС с использованием газового хроматографа Agilent 6890N, интегрированного с масс-спектрометром Agilent 5975C, оснащенного колонкой Agilent VF-200ms (Agilent Technologies, США).

Структуру и свойства гранул исследовали инфракрасной Фурье-спектроскопией с использованием ИК-Фурье-спектрометра Nicolet iS10 («Thermo Scientific», США) и приставки ITX Smart («Thermo Scientific», США) с алмазным кристаллом методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) и дифференциально сканирующей калориметрией DSC25 (TA Instruments, США) в стандартизированных алюминиевых тиглях в атмосфере чистого N_2 при скорости потока 70 мл/мин. Деградацию гранул исследовали в лабораторных условиях в серой лесной почве. Контейнеры инкубировали при температуре 27 °C, влажность поддерживалась на уровне около 40 % регулярным увлажнением водопроводной водой и рыхлением.

Относительную остаточную массу $\Delta m_{n\%}$ гранул определяли по формуле

$$\Delta m_{n\backslash\%} = \frac{m_n}{m_0} \cdot 100\backslash\%, \quad (1)$$

где m_n – масса экспериментальной композитной гранулы, взятой из почвы в определенный момент времени; m_0 – исходная масса гранулы до инкубации в почве. Выход изотиоцианатов в почву из гранул исследовали с применением ГХ-МС.

Характеристика гранул

Получены гранулы на основе ПКЛ и бентонита длиной 10±3 мм (масса 20 мг), диаметром 1,5–2,0 мм с различным содержанием изотиоцианатов (ИТЦ). Гранулы всех составов имели гладкую, блестящую, однородную поверхность и коричневый цвет различной интенсивности с мелкими темными включениями бентонита. Использованный в исследовании экструзионный метод получения гранул достаточно универсальный и масштабируемый, однако он предполагает температурное воздействие на исходные материалы, что приводит к их испарению или деградации. В связи с этим после получения гранул определили концентрацию изотиоцианатов в полимерных гранулах для оценки итогового его реального содержания в носителе (*таблица 1*).

Таблица 1 – Концентрация ИТЦ в полученных гранулах

Образец	Соотношение ПКЛ и бентонита	Количество ИТЦ в комплексе, мг/мг	Количество ИТЦ в гранулах, мг/мг
ПКЛ/(АИТЦ/бентонит)	75/25	0,015±	0,00030±
	50/50		0,00024±
ПКЛ/(БИТЦ/бентонит)	75/25	0,17±	0,002±
	50/50		0,11±
ПКЛ/(ФЭИТЦ/бентонит)	75/25	0,08±	0,033±
	50/50		0,2880±

Установлено, что увеличение доли глинистого наполнителя в грануле, независимо от типа ИТЦ, приводит к более высокой эффективности включения ИТЦ. Однако ключевую роль в получении таких экологически чистых смесей играет сама природа ИТЦ. Благодаря тому, что ФЭИТЦ имеет более высокую молекулярную массу и, как следствие, более высокую температуру кипения (140 °C), он в меньшей степени испаряется при экструзии, в отличие от легколетучего АИТЦ, что отражается в более высоких концентрациях ФЭИТЦ в полученных гранулах по сравнению с другими ИТЦ.

ИК-спектроскопия показала, что в ИК-спектре гранул ПКЛ/(ИТЦ/бентонит) присутствуют как связи, характерные для чистого ПКЛ (-CH при 3000 см$^{-1}$, C=O при 1800-1700 см$^{-1}$, -O-C-O при 1100 см$^{-1}$), так и связи, характерные для бентонита (C–O при 1631 см$^{-1}$, Si–O–Si при 1048 см$^{-1}$) (*рисунок 1*). Включение ИТЦ в гранулы ПКЛ с бентонитом приводит к образованию областей в ИК-спектре, ответственных за валентные асимметричные колебания изотиоцианатной группы N=C=S (2050–2190 см$^{-1}$), и образованию двух небольших широких пиков, что подтверждает включение изотиоцианатов в гранулы без образования дополнительных новых связей.

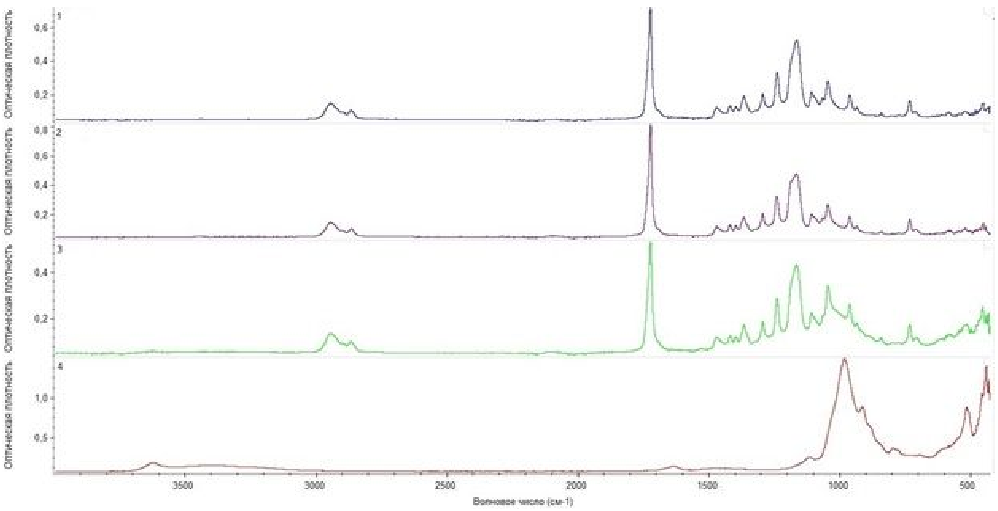


Рисунок 1 – ИК-спектр гранул ПКЛ/(АИТЦ/бентонит) 50/50 (1),

ПКЛ/(БИТЦ/бентонит) 50/50 (2), ПКЛ/(ФЭИТЦ/бентонит) 50/50 (3), чисты бентонит (4)

По результатам исследования температурных характеристик гранул установлено, что в зависимости от ИТЦ и включения бентонита в состав гранул изменяются $T_{кр}$ и $T_{пл\ ПКЛ}$ (*рисунок 2*). $T_{кр}$ гранул

ПКЛ/(АИТЦ/бентонит) изменяется незначительно, а включение в состав гранул БИТЦ и ФЭИТЦ приводит к снижению $T_{кр}$ ПКЛ до 30 °С. Следует отметить, что $T_{кр}$ для гранул ПКЛ/(ИТЦ/бентонит) 50/50 ниже, чем $T_{кр}$ для гранул ПКЛ/(ИТЦ/бентонит) 75/25. Включение ИТЦ и глины также приводит к снижению $T_{пл}$ ПКЛ с 60 до 53–56 °С.

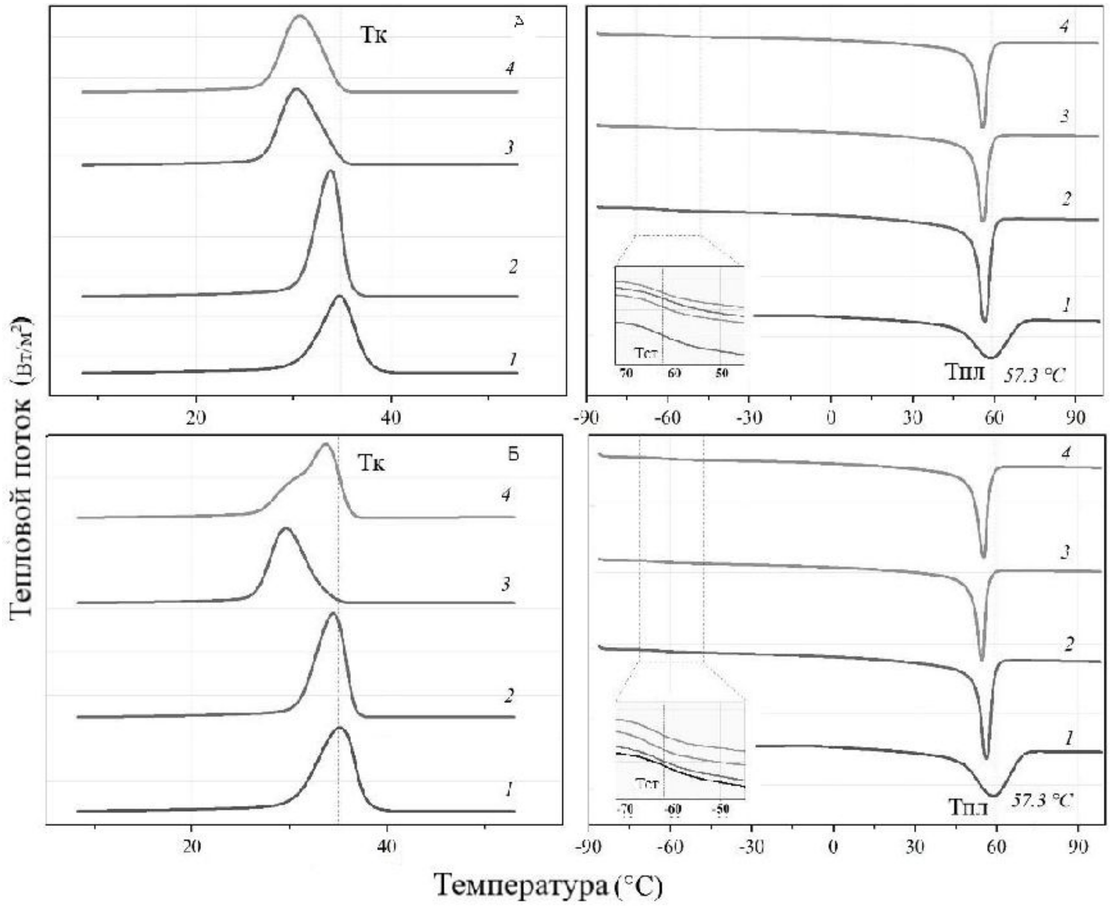


Рисунок 2 – ДСК-термограммы гранул на основе ПКЛ (А1, Б1) и ПКЛ/(ИТЦ/бентонит):
А – ПКЛ/(АИТЦ/бентонит) 75/25/ (2), ПКЛ/(БИТЦ/бентонит) 75/25 (3), ПКЛ/(ПЭИТЦ/бентонит) 75/25/ (4);
В – ПКЛ/(АИТЦ/бентонит) 50/50 (2), ПКЛ/(БИТЦ/бентонит) 50/50 (3), ПКЛ/(ПЭИТЦ/бентонит) 50/50 (4)

Высвобождение ИТЦ из гранул при их инкубации в почве происходит относительно медленно, что коррелирует с относительно низкой убылью массы гранул и свидетельствует об их низкой биодеградации в отличие от быстрого разрушения и потери концентрации чистых ИТЦ в почве (*рисунок 3*). За 45 дней инкубирования гранул в почве убыль массы для гранул с включением бентонита 50 % составила 8 %, для гранул с включением бентонита 25 %–14 %, и не зависела от вида ИТЦ. Динамика высвобождения ИТЦ зависела как от вида изотиоцианата, так и от доли бентонита в гранулах. Для АИТЦ наблюдалось два пика концентраций (*рисунок 4*). Первый максимум регистрировался через 14 дней с момента экспозиции гранул, при этом его концентрация в почве не превышала 5 нг/г. Затем, после снижения примерно на 30 суток, следовало повторное возрастание почвенных концентраций, достигшее 7 нг/г для гранул с 50 %-ным содержанием бентонита и 4 нг/г – с его 25 %-ным содержанием. Такая динамика, вероятно, обусловлена быстрым выходом вещества из поверхностных слоёв и затруднённым из глубины гранул.

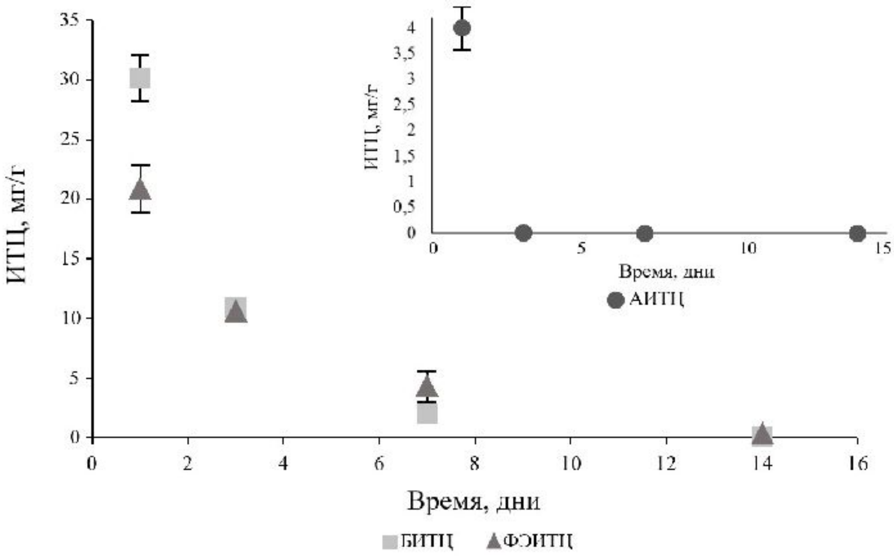


Рисунок 3 – Профили чистых ИТЦ в почве в течение 45 дней

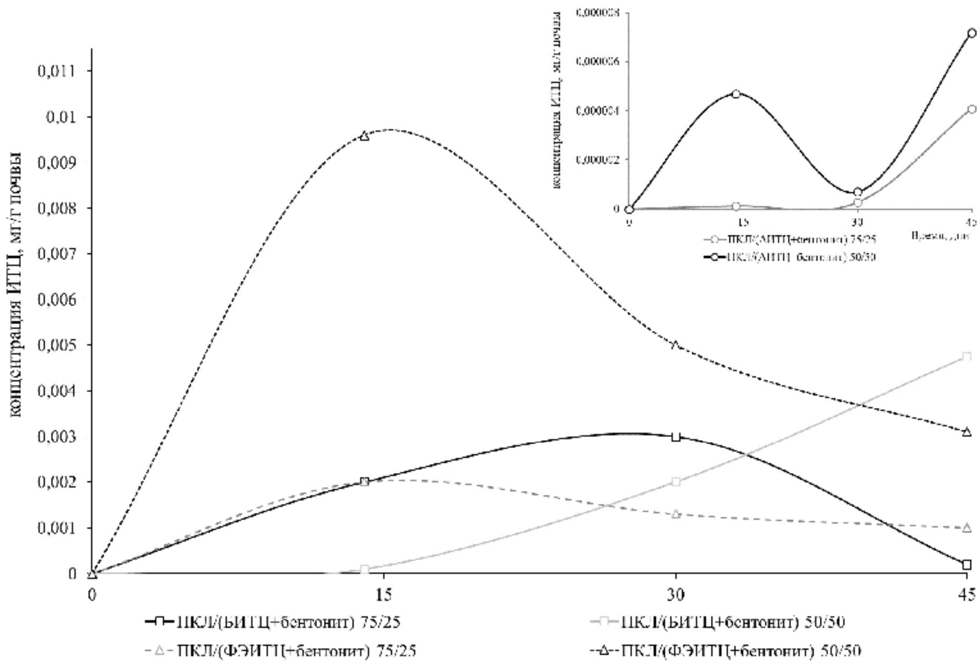


Рисунок 4 – Профили высвобождения ИТЦ из гранул в соотношении ПКЛ и бентонит 75/25 и 50/50 с ИТЦ: ПКЛ/(БИТЦ+бентонит), ПКЛ/(ФЭИТЦ+бентонит), ПКЛ/(АИТЦ+бентонит) в почву в течение 45 дней

В случае гранул с БИТЦ и ФЭИТЦ, концентрации действующих веществ в почве были значительно выше, что коррелирует с их более эффективным включением в гранулы *(таблица 1)*. Максимальные концентрации ФЭИТЦ в почве регистрировались на 14-е сутки и составляли 2 и 9,6 мкг/г для гранул с содержанием бентонита 25 и 50 % соответственно (*рисунок 4*). В дальнейшем к 45-му дню эксперимента отмечалось плавное снижение концентраций соответственно до 1 и 4 мкг/г. Для БИТЦ отмечался более пролонгированный выход. В частности, при 25 %-ном содержании комплексов в гранулах максимальное содержание активного вещества в почве отмечалось на 30-е сутки, и составило при этом около 3 мкг/г. В случае содержания комплексов 50 % концентрация БИТЦ продолжала увеличиваться до конца эксперимента (45 дней), достигнув 5 мкг/г.

Таким образом, в результате исследования подтвержден пролонгированный выход активных веществ нематицидного действия (изотиоцианатов) из разработанных композитных гранул, динамика которого определяется как соотношением полимер/наполнитель, так и выбором конкретного изотиоцианата.

Заключение

В работе проведен сравнительный анализ свойств экструзионных гранул на основе поликапролактона с бентонитом. По данным СЭМ, ИК-Фурье, ДСК и биодеградации гранул доказано, что включение наполнителя приводит к снижению температуры плавления ПКЛ и способствует его деградации. В качестве носителя изотиоцианатов (АИТЦ, БИТЦ и ФЭИТЦ) выбрана смесь ПКЛ/бентонит. Максимальное содержание активного компонента в гранулах с АИТЦ составило 0,24 мг/г, с БИТЦ 3,3 мг/г, с ФЭИТЦ 14,9 мг/г. Доказано, что полученные композитные смеси демонстрируют значительный пролонгированный эффект высвобождения активных компонентов в почву в течение 45 суток по сравнению с чистыми изотиоцианатами (14 суток). Стоит отметить, что полученные гранулы могут быть использованы в качестве пролонгированных составов для борьбы с почвенными нематодами, а также могут быть использованы для депонирования биологически активных веществ против грибов и бактерий, вызывающих болезни сельскохозяйственных культур.

Благодарность: работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ «Разработка экологичных систем на основе биоразрушаемых полимеров с депонированными биологически активными веществами для предотвращения болезней картофеля» № 23-16-00184.

Библиография

1. Pérez-Lucas G., Vela N., Aatik A.El., Navarro S. Environmental Risk of Groundwater Pollution by Pesticide Leaching through the Soil Profile // Intech Open. 2018. N 82418. P. 1–27.

2. Thakur M., Majid I., Hussain S., Nanda V. Poly-(ε-caprolactone): A potential polymer for biodegradable food packaging applications // Packaging Technology and Science. 2021. V. 34. P. 449–461.

3. Nevoralová M., Koutný M., Ujčić A., Starý Z., Šerá J., Vlková H., Kruliš Z. Structure characterization and biodegradation rate of poly (ε-caprolactone)/starch blends // Frontiers in Materials. 2020. V. 7. P. 141.

4. Mariani D., Neto A.P.V., da Silva J.P., Cardoso E.J., Esposito E., Innocentini-Mei L.H. Mineralization of poly (ε-caprolactone)/adipate modified starch blend in agricultural soil // Journal of Polymers and the Environment. 2007. V. 15. P. 19–24.

5. Ramos R.M.A., Aquino R.R., Tolentino M.S., Eleazar E.G., Basilia B.A. Synthesis and characterization of polycaprolactone (Pcl)/organo-montmorillonite (o-mmt) blendvia solvent casting // Materials Science Forum. 2020. V. 998. P. 255–260.

6. Hu S., Peng F., Wang C., Lei X., Ruan C., Wang W., Zeng K. Preparation and application of polycaprolactone/β-cyclodextrin/gamma-Decalactone nanofiber composites in citrus postharvest diseases // Food Chemistry. 2025. V. 463, N 4. P. 141476.

7. Chen J., Huang Y., Deng L., Jiang H., Yang Z., Yang R., Wu D. Preparation and research of PCL/cellulose composites: Cellulose derived from agricultural wastes // International Journal of Biological Macromolecules. 2023. V. 235. P. 123785.

8. Sukhanova A., Boyandin A., Ertiletskaya N., Shalygina T., Shabanov A., Vasiliev A., Obvertkin I., Brott V., Prokopchuk Y., Samoilo A. Composite Polymer Granules Based on Poly-ε-Caprolactone and Montmorillonite Prepared by Solution-Casting and Melt Extrusion // Polymers. 2023. V. 15. P. 4099.

9. Andini S. Antimicrobial isothiocyanates from Brassicaceae glucosinolates: Analysis, reactivity, and quantitative structure-activity relationships: Dissertation, Wageningen University and Research, 2020. 208 p.

10. Shakour Z.T., Shehab N.G., Gomaa A.S., Wessjohann L.A., Farag M.A. Metabolic and biotransformation effects on dietary glucosinolates, their bioavailability, catabolism and biological effects in different organisms // Biotechnology Advances. 2022. V. 54. P. 107784.

11. Ntalli N., Caboni P. A review of isothiocyanates biofumigation activity on plant parasitic nematodes // Phytochemistry Reviews. 2017. V. 16. P. 827–834.

УДК 547.333.4, 541.6

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

[1]Кокоева А.А.*, [1]Малкандуев Ю.А., [1]Шокарова М.М., [2]Мирзоева А.А.

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

**al-aneta@mail.ru*

Аннотация. *Работа посвящена изучению значений мутности и степени очистки в природных водах горных рек с применением водорастворимого полиэлектролита на основе полидиаллилдиметиламмоний хлорида. Применение полиэлектролита позволяет снизить дозу в 1,5 раза без ухудшения эффективности отстаивания по сравнению с другими концентрациями. Водорастворимый полиэлектролит образует устойчивые комплексы с ионами тяжелых металлов и является эффективным агентом для удаления загрязнений из природных и сточных вод.*

Ключевые слова: водорастворимый полиэлектролит, полидиаллилдиметиламмоний хлорид, ВПК-402, мутность, степень очистки, устойчивый комплекс, природные воды, сточные воды

SURFACE-ACTIVE PROPERTIES OF QUATERNARY AMMONIUM COMPOUNDS

[1]Kokoeva A.A., [1]Malkanduev Yu.A., [1]Shokarova M.M., [2]Mirzoeva A.A.

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

Abstract. *The work is devoted to the study of turbidity values and the degree of purification in natural waters of mountain rivers using a water-soluble polyelectrolyte based on polyallyldimethylammonium chloride. The use of polyelectrolyte allows for a 1,5-fold reduction in dosage without compromising the effectiveness of sedimentation compared to other concentrations. The water-soluble polyelectrolyte forms stable complexes with heavy metal ions and is an effective agent for removing contaminants from natural and wastewater.*

Keywords: water-soluble polyelectrolyte, polyallyldimethylammonium chloride, WPC-402, turbidity, purification degree, stable complex, natural water, wastewater

Введение

Современные материалы и вещества, применяемые в различных отраслях науки и техники, становятся всё более специализированными и многогранными. Среди таких веществ особое внимание привлекают поверхностно-активные соединения, которые находят широкое применение в химической, фармацевтической и пищевой отраслях, а также в производстве косметики и бытовой химии. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) обладают уникальными свойствами благодаря своей способности уменьшать поверхностное натяжение между различными фазами, что делает их незаменимыми в множестве технологических процессов.

Одной из наиболее интересных и широко исследованных групп ПАВ являются четвертичные аммониевые соединения на основе полидиаллилдиметиламмоний хлорида (поли-ДАДМАХ, ВПК-402), который обладает зарядом и способен образовывать ионные группы [1–3]. Эти соединения находят применение в качестве катализаторов, дезинфицирующих средств, а также в качестве ингредиентов в косметической и бытовой продукции [4–6]. Их структура, включающая длинные углеводородные цепи, предоставляет им возможность адсорбироваться на границах раздела фаз, что способствует эффективному снижению поверхностного натяжения и улучшению смачиваемости.

Предыдущие работы [7–9] подтвердили наличие тенденций и закономерностей в изменении этих свойств в зависимости от структуры соединений, однако необходимы дополнительные исследования для понимания механизмов их действия в различных условиях. Это исследование может способствовать расширению области применения известного водорастворимого полимера, а также углублению теоретических знаний.

В рамках работы рассмотрены методы синтеза четвертичных аммониевых соединений, их физико-химические свойства, а также проведены эксперименты по оценке их поверхностной активности в зависимости от степени загрязненности природных вод. Результаты данного исследования могут иметь значение не только для теоретической науки, но и для практического применения в промышленных и лабораторных условиях.

Метод исследования

В работе применялись сырье и материалы со следующими характеристиками: поли-ДАДМАХ (ВПК-402) (производство АО «Каустик») [2] представляет собой высокочистую, агрегированную, четвертичную аммониевую соль и катионный мономер с высокой плотностью заряда. Использовались 1, 3, 5, 7 и 10 %-ные растворы. Технические характеристики полиэлектролита приведены в *таблице 1*.

Таблица 1 – Технические характеристики полиэлектролитов

Наименование	Товарная форма	Ионный заряд	Степень ионного заряда	Молекулярная масса
ВПК-402	Гель	Катионный	Высокая	$3 \cdot 10^5$

Испытания проводились методом переливания: в пробы вод добавляли растворы различной концентрации, перемешивали методом переливания из стакана в стакан и около 10 раз переливали в мерный цилиндр на 1000 мл. Массовое содержание взвешенных веществ определяли весовым методом: фильтрованием и высушиванием осадка.

Отбор проб воды из природных рек Кабардино-Балкарской Республики проводился в соответствии с ГОСТ Р 59024-2020. Поскольку определялась растворимая форма микроэлементов, все пробы фильтровались через мембранные фильтры с размером пор 0,45 мкм. Консервация проб для определения тяжелых металлов осуществлялась азотной кислотой (ОСЧ) из расчета 0,5 % в соответствии с ГОСТ Р 57162-2016. Транспортировка и хранение проб осуществлялись при температуре 2–5 °С. Определение содержания тяжелых металлов (ТМ) проводилось с использованием атомно-абсорбционной спектроскопии в соответствии с ГОСТ 31870-2012 и методикой «Количественный химический анализ вод». Для выполнения аналитических исследований применяли стандартные физико-химические методы анализа. На месте наблюдений определяли минерализацию воды и активную реакцию – pH. В лаборатории Центра новых детекторных технологий и регистрации нейтрино проанализировали содержание в воде анионов, катионов и микроэлементов спектрофотометрическим методом.

Мутность воды определяли прямым методом: пробы воды известного объёма фильтровали через мембранный фильтр размером пор 0,45 мкм. Определение разницы веса фильтра до и после фильтрования даёт абсолютное значение мутности воды в миллиграммах на литр [10–12]. Согласно СанПиН 1.2.3685-21 нормы мутности для питьевой воды в РФ составляет 1,5 мг/л (по каолину).

Результаты и их обсуждение

Макроэлементный состав речных вод. Река Баксан, питающаяся талыми водами снежников и ледников, отличается от других исследуемых рек наименьшей величиной минерализации воды. Состав воды р. Баксан гидрокарбонатно-кальциевый, при хорошем соответствии между содержанием гидрокарбонатов и кальция (*таблица 2)*.

Таблица 2 – Гидрохимические показатели горных рек*, мг/л

Место отбора проб	pH	HCO_3^-	SO^{2-}_4	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+
р. Нальчик	7,3	104	36,9	58,1	4,3	8,2	1,8
р. Баксан,	7,8	91,5	22,6	25,3	11,0	7,7	2,3
р. Малка,	7,0	91,5	102	74,6	7,0	4,4	2,2
Нарзановый источник с. Хабаз	8,1	140	51	27,2	3,7	8,2	2,6

*пробы отбирались однократно

ВПК-402 – высокомолекулярный катионный полиэлектролит.

Испытания проводились методом переливания [10–12] – добавляли растворы различной концентрации в пробы вод. Перемешивание воды с реагентами осуществлялось лабораторной механической мешалкой со следующими режимами: при вводе коагулянта – с градиентом скорости G = 150 $с^{-1}$ в течение 1 мин, а при вводе полиэлектролитов – с градиентом G = 20 $с^{-1}$ в течение 5 мин. Массовое содержание взвешенных веществ определяли весовым методом: фильтрованием и высушиванием осадка.

После обработки реагентами пробы исследуемой воды переливались в литровые стеклянные цилиндры, где отстаивались в течение 1 часа. Далее осветленная после отстаивания вода отбиралась из верхней части каждого цилиндра и фильтровалась через бумажный фильтр. В цилиндре с коагулянтом ВПК-402 наблюдалось осаждение взвешенных частиц и небольшая мутность, которая через 30 минут осветлялась. В соответствии с рекомендациями [2] эффективность коагуляционной обработки с применением флокулянтов различной концентрации оценивалась по показателям мутности (М), цветности (ц) и эффективностью очистки (ЭО). Кроме того, в каждой серии опытов определялись pH и щелочность фильтрата. Результаты приведены в *таблице 3*.

Таблица 3 – Характеристики проб после обработки 5 % раствором ВПК-402

Место отбора проб	Серебро	Кадмий	Свинец	Медь	Никель	Цинк	ЭО, %
р. Нальчик	0,03	0,00	0,21	1,23	0,23	12,21	86
р. Баксан	0,03	0,00	0,23	1,12	0,27	12,32	92
р. Малка	0,07	0,00	0,13	1,26	0,41	13,25	87
Нарзановый источник с. Хабаз	0,10	0,00	0,16	0,21	0,26	9,23	94

Эффективность очистки составила от 86 до 94 %. Экспериментальные графики зависимости мутности $М_о$ обработанной реагентами природной воды от времени отстаивания t показаны на *рисунках 1 и 2*.

Исследование экспериментальных зависимостей Мо = f(t), представленных на *рисунках 1 и 2*, показало, что наиболее эффективным средством очистки воды методом отстаивания является катионный флокулянт ВПК-402 в концентрации 5 %. Применение водорастворимого полиэлектролита в данной концентрации позволяет сократить дозу флокулянтов в 1,5 раза без потери эффективности процесса отстаивания по сравнению с иными концентрациями.

При уменьшении концентрации ВПК-402 наблюдается существенное увеличение остаточной мутности профильтрованной воды (до $М_0$ = 0,41 мг/л). В то же время, повышение концентрации полиэлектролита приводит к изменению pH раствора, делая воду непригодной для использования.

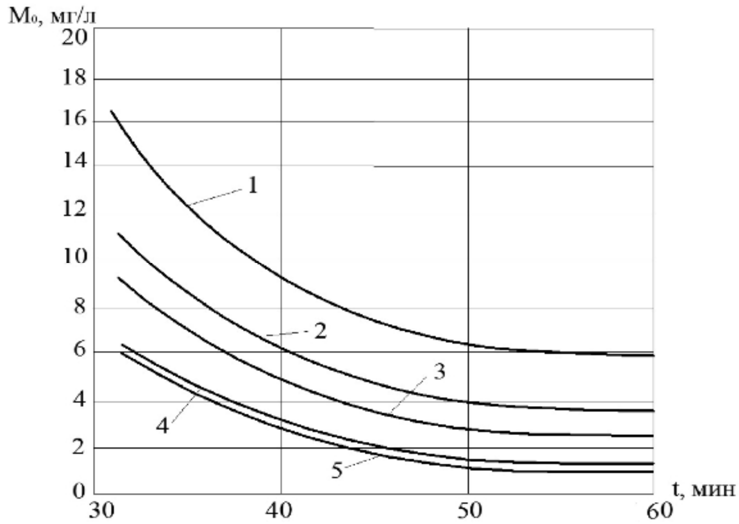


Рисунок 1 – Графики зависимости мутности воды р. Баксан (M_o) от времени отстаивания (t) при обработке полиэлектролитом ВПК-402 следующей концентрации: 1 – 1 %, 2 – 7 %; 3 – 10 %, 4 – 2 %; 5 – 5 %

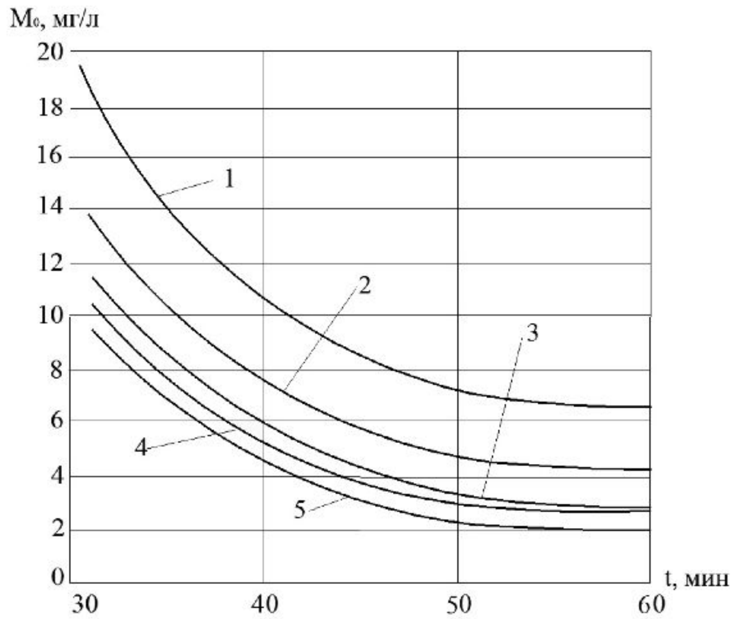


Рисунок 2 – Графики зависимости мутности воды р. Малка (M_o) от времени отстаивания (t) при обработке полиэлектролитом ВПК-402 следующей концентрации: 1 – 1 %, 2 – 7 %; 3 – 10 %, 4 – 2 %; 5 – 5 %

Основные полученные значения мутности для всех исследуемых образцов воды при концентрации 5 % полиэлектролита ВПК-402 представлены в *таблице 4*.

Таблица 4 – Основные показатели при содержании 5 % раствора полиэлектролита ВПК-402

Место отбора проб	pH	pH с (ВПК-402)	Исходная мутность, мг/л	Остаточная мутность, мг/л	Эффективность очистки с ВПК-402, %
р. Нальчик	7,3	6,7	9,07	1,02	86
р. Баксан	7,8	6,7	18,50	5,90	92
р. Малка	7,0	6,1	12,70	9,60	87
Нарзановый источник с. Хабаз	6,1	5,8	4,20	1,07	94

Анализ результатов показал, что катионные флокулянты с высокой молекулярной массой позволяют получить достаточно стабильное качество очистки речной воды по таким параметрам как мутность, pH и эффективность очистки. Наименьшие значения pH и очищенной воды имели место при использовании 5 %-ного раствора полимера. Эффективность удаления примесей из воды с применением высоких доз коагулянта и катионных полиэлектролитов зависит как от силы заряда, так и от молекулярного веса флокулирующих реагентов. Катионные полиэлектролиты могут быть рекомендованы для реагентной обработки воды в период паводков на водопроводных очистных сооружениях. По результатам экспериментов ВПК-402 показал наивысшую адгезионную способность при концентрации 5 % по отношению к минеральным примесям рек.

Заключение

Изучены значение мутности и степени очистки в природных водах горных рек с применением водорастворимого полиэлектролита ВПК-402. Анализ экспериментальных зависимостей позволил сделать вывод о том, что наибольшую эффективность при очистке воды отстаиванием имеет катионный флокулянт ВПК-402 с концентрацией 5 %. Применение водорастворимого полиэлектролита позволяет снизить дозу в 1,5 раза без ухудшения эффективности отстаивания по сравнению с другими концентрациями. Для осаждения взвешенных веществ в природных водах горных рек подобраны оптимальные условия процесса очистки.

Библиография

1. Сидорова Е.В., Кузнецов Д.С. Флоккулирующие свойства полиэлектролита ВПК-402 при обработке сточных вод предприятий химической промышленности // Сборник трудов конференции «Современные проблемы экологии и природопользования». М., 2019. С. 32–37.

2. Постоянный технологический регламент по производству катионного водорастворимого полиэлектролита полидиметилдиаллиламмоний хлорида цеха № 15 ОАО «Каустик». Стерлитамак, 2011. 12 с.

3. Топчиев Д.А., Малкандуев Ю.А. Катионные полиэлектролиты ряда поли-N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний галогенидов: особенности процессов образования, свойства и применение. Нальчик, 1997. 181 с.

4. Топчиев Д.А., Малкандуев Ю.А. Катионные полиэлектролиты: получение, свойства и применение. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 232 с.

5. Малкандуев Ю.А., Сарбашева А.И. Радикальная полимеризация четвертичных аммониевых солей. Нальчик: Полиграфия, КБГУ, 2011. 84 с.

6. Петров П.А., Иванов О.Н. Использование полиэлектролита ВПК-402 в технологии очистки питьевых вод // Водоснабжение и санитарная техника. 2018. № 3. С. 37–42.

7. Альмова А.А. Синтез и исследование физико-химических свойств поли–N,N-лиаллиламиноэтановой кислоты // В мире научных открытий. 2001. № 9. С. 355–362.

8. Кокоева А.А., Бегиева М.Б., Малкандуев Ю.А., Докшукина М.А. Кондуктометрический метод определения электропроводности растворов полиэлектролитов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2019. № 11. С. 177–183.

9. Альмова А.А. Синтез и полимеризация диаллиловых мономеров на основе производных карбоновых кислот: дисс. канд. хим. наук. Нальчик: КБГУ, 2013. 146 с.

10. Смирнова Л.М., Лебедев М.И. Механизм адсорбционных процессов с участием полиэлектролита ВПК-402 // Труды НИИ прикладной химии, 2020. № 12. С. 54–58.

11. Васнецов Н.Г., Миронов К.Д. Роль полиэлектролита ВПК-402 в повышении эффективности обеззараживания водоемов // Вестник Академии наук, серия «Природоохранительные технологии. 2021. № 4. С. 42–46.

12. Андреев Ю.П., Сергеев Г.Л. Оценка экологической безопасности полиэлектролита ВПК-402 // Экологический вестник российских регионов. 2022. № 1. С. 21–25.

УДК 678.8

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНОГО КОМПАУНДА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОГНЕСТОЙКИХ ПАНЕЛЕЙ

Котенко Н.П.*, Астахова М.Н., Пеньковский С.Ф.

Южно-Российский государственный политехнический университет им. М.И. Платова

**n_kotenko_60@mail.ru*

Аннотация. *Разработана рецептура полимерного компаунда со специальными добавками для изготовления огнестойких алюминиевых панелей; предложены оптимальные технологические режимы изготовления гранулированного компаунда методом экструзии; определены основные показатели качества полимерного компаунда.*

Ключевые слова: полиэтилен, экструзия, наполнитель, добавка, антипирены, компаунд, огнестойкость, панели

MODIFICATION OF POLYMER COMPOUND FOR MANUFACTURING FIRE-RESISTANT PANELS

Kotenko N.P., Astakhova M.N., Penkovsky S.F.

M.I. Platov South-Russian State Polytechnical University

Abstract. *A formulation of a polymer compound with special additives for manufacturing fire-resistant aluminum panels has been developed; optimal technological modes for manufacturing granulated compound by extrusion have been proposed; the main quality indicators of the polymer compound have been determined.*

Keywords: polyethylene, extrusion, filler, additive, fire retardants, compound, fire resistance, panels.

Огнестойкие панели – это сложная конструкция, состоящая из алюминиевых листов с защитными покрытиями и минерально-полимерного наполнителя – компаунда из полимера, антипиренов и минеральных веществ. Компаунд практически нетоксичен и негорюч, что позволяет использовать материал на фасадах зданий всех классов конструктивной и функциональной пожарной безопасности, а также объектов специального назначения.

Цель исследований – отработка новой рецептуры и технологических режимов экструзионного изготовления компаунда – смеси полимерного материала с антипиренами и модифицирующими добавками, с одновременным сохранением основных показателей качества продукции.

Характеристика сырья. В качестве полимера использовался газофазный полиэтилен марки ПЭНД 277-73, являющийся неполярным кристаллическим полимером (степень кристалличности от 70 до 80 %) [1]. Выбранная добавка Экопирен затрудняет горение и представляет собой порошок белого цвета, полученный переработкой минерала брусит (технического гидроксида магния) с использованием методов специальной поверхностной обработки для повышения качества продукта [2]. Наполнителем служил микромрамор «МИКАРБ» [3].

В качестве связующего соединения для комозиционных материалов на основе полиолефинов использовалась добавка OKABOND K-3360. Это клеящая композиция на основе этилена и винилацетата, модифицированная малеиновым ангидридом [4], формула которой

$$[-CH_2 – CH_2-]_n –[CH_2 – CH(OCO\ CH_3)-]_m-[O=COCH=CHOC=O]_p$$

Добавка OKABOND K-3360 используется с целью улучшения межфазного взаимодействия между полимерной полиэтиленовой матрицей и частицами минерального дисперсного наполнителя – гидроксида магния и мрамора. OKABOND K-3360 способствует облегчению перерабатываемости полимерной композиции, а также повышению таких характеристик, как удельная ударная вязкость и плотность.

В *таблице 1* представлена оптимальная рецептура полимерного компаунда, содержащего 77 % наполнителя в трёх дозаторах с разными добавками.

Таблица 1 – Рецептура компаунда

Дозатор № 1	23 %	Полимер: 96 % основа + 4 % добавка
Дозатор № 2	33 %	Экопирен
Дозатор № 3	44 %	OKABOND K-3360

Компаунд изготавливался методом экструзии [5-8]. В *таблице 2* представлена рекомендуемая температура по зонам экструдера, а в *таблице 3* – режим его работы.

Таблица 2 – Температура по зонам экструдера

T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12
Зона 1, °С	Зона 2, °С	Зона 3, °С	Зона 4, °С	Зона 5, °С	Зона 6, °С	Зона 7, °С	Зона 8, °С	Зона 9, °С	Зона 10, °С	Решетник 11, °С	Головка 12, °С
110	185	190	190	190	185	185	180	165	165	165	160

Таблица 3 – Режим работы экструдера

Обороты шнеков экструдера	250,0	об/мин
Частота вращения режущих ножей	15,0–20,0	HZ
Производительность линии	400	кг/час
Вакуумная дегазация	0,70–0,80	бар
Нагрузка на двигатель	Не более 180	А
Давление расплава	Не более 15	MPa

Компаунд выпускается в виде гранул размером 2-8 мм. Основные характеристики компаунда марок КП-200,300 и 400 представлены в *таблице 4*.

Таблица 4 – Показатели качества полимерного компаунда

Показатель	КП-200	КП-300	КП-400	Метод испытания
1. ПТР (190 °С, 5 кгс), г/10 мин, не менее	0,30	0,30	0,30	ГОСТ 11645-2021
2. Массовая доля влаги, % не более	0,40	0,40	0,40	По ТУ
3. Категория стойкости к горению панелей с данным композитом	Г1	Г1	Г1	ГОСТ 30244-94
4. Плотность, г/см^3	6±0,3	7±0,3	8±0,3	ГОСТ 15139-69
5. Теплота сгорания, МДж/кг, не более	10,5	10,0	5,5	ГОСТ 56025-2014

При изучении прочности сцепления алюминия с полимерным компаундом установлено, что применение связующего агента OKABOND K-3360 способствовало изменению механизма разрушения получаемого компаунда с адгезионного до когезионного типа.

В *таблице 5* представлены основные показатели качества компаунда, соответствующие стандартным требованиям.

Таблица 5 – Показатели качества компаунда

Влажность, %	Плотность, г/см^3	Насыпная плотность, г/см^3	ПТР, г/10 мин
0,1	1,73	0,92	2,9

Выводы

1. В качестве модифицирующих добавок полимерной композиции на основе ПЭНД 277-73 рекомендованы антипиреновая добавка ЭКОПИРЕН и связующий агент OKABOND K-3360.
2. Разработана технология введения и оптимальная концентрация добавок.
3. Установлено соответствие физических свойств модифицированного компаунда значениям стандартной рецептуры.
4. Применение агента OKABOND K-3360 способствовало изменению механизма разрушения сцепления между комозиционным полимерным материалом и алюминиием – от адгезионного до когезионного типа.
5. Рекомендованы технологические параметры экструзии.

Библиография

1. Барвинский И.А., Барвинская И.Е. Справочник по литьевым термопластичным материалам. СПб.: ЦОП «Профессия», 2014. 557 с.
2. ТУ 2133-011-40705684-2005 Магния гидроксид модифицированный.
3. ТУ 5716-003-40705684-2001 Микромрамор фракционированный.
4. Лист технических данных [TDS] OKABOND K-3360-110 – связующий агент для композиционных материалов.
5. Раувенталь К. Экструзия полимеров. М.: Профессия, 2006. 768 с.
6. Крыжановский В.К. , Кербер М.Л., Бурлов В.В. Производство изделий из полимерных материалов. М.: Химия, 2013. 356 с.
7. Ахмедгораева А.Р., Ефимова А.Р., Закирова Л.Ю. Улучшение технологических свойств вторично перерабатываемых полиолефинов с использованием процессинговых добавок // Вестник Казанского технологического университета. 2016. Т. 19, № 8. С. 31–33.
8. Архиреев В.П., Перухин Ю.В., Кочнев А.М. Новые пути химической модификации структуры и свойств полимеров // Вестник Казанского государственного технологического университета. 2008. № 1. С. 57–70.

УДК 541.64:661.634

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА ВЛИЯНИЯ ОЛИГОФОСФОНАТОВ НА ПЛОТНОСТЬ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Шаов А.Х.*, Борукаев Т.А., Бесланеева А.Н., Шустов Г.Б.

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

**ah_shaov@mail.ru*

Аннотация. *Пластические массы прочно вошли в жизнь современного человека. Многие физико-механические характеристики полимерных материалов и изделий на их основе определяются физической величиной, которая называется плотностью. Она зависит от химической структуры исходного полимера, наличия в ней кристаллических областей, а также содержания различных функциональных добавок. Полиэтилен высокой плотности является одним из широко применяемых полимеров в различных областях промышленности и сельского хозяйства. Поэтому разработка и исследование характера влияния новых стабилизаторов и модификаторов для полимерных материалов является актуальной проблемой.*

Ключевые слова: олигофосфонаты, плотность, композиция, полиэтилен высокой плотности

INVESTIGATION OF THE NATURE OF THE EFFECT OF OLIGOPHOSPHONATES ON THE DENSITY OF COMPOSITIONS BASED ON HIGH-DENSITY POLYETHYLENE

Shaov A.Kh., Borukaev T.A., Beslaneeva A.N., Shustov G.B.

Kabardino-Balkarian State University

Abstract. *Plastic masses have firmly entered the life of a modern person. Many physical and mechanical characteristics of polymer materials and products based on them are determined by a physical quantity called density. It depends on the chemical structure of the initial polymer, the presence of crystalline regions in it, as well as the content of various functional additives. High-density polyethylene is one of the widely used polymers in various fields of industry and agriculture. Therefore, the development and investigation of the nature of the effect of new stabilizers and modifiers for polymer materials is an urgent problem.*

Keywords: oligophosphonates, density, composition, high-density polyethylene

Целью настоящей работы является выяснение характера влияния олигомерных органических соединений четырехкоординационного фосфора с различными приведенными вязкостями на плотность полиэтилена высокой плотности.

Из научной литературы известно, что средняя плотность полиэтилена составляет 0,92-0,96 г/см^3 [1].

Плотность определяли флотационным методом с использованием смеси двух жидкостей – дистиллированной воды и этилового спирта.

Использованные олигофосфонаты имеют общую формулу [2]

$$-[-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-(-O-P(O)-O-C_6H_4-C(O)-C_6H_4-)_n-O-C(O)-C_6H_4-C(O)-]-,$$

где n = 1; 5 (n – степень конденсации).

Фосфорсодержащие олигомеры были обозначены следующим образом: ОФ-1 с n=1; ОФ-1* – та же структура, но с другой приведенной вязкостью; ОФ-2 – исходные бисфенолы состоят из эквимолярных частей дифенилолпропана и фосфорсодержащего блока с n=1; ОФ-3 – исходные бисфенолы состоят из эквимолярной смеси фенолфталеина и дианового фосфорсодержащего блока с n=1; ОФ-4 – олигомер с n=5.

Приведенные вязкости (дл/г) оглигофосфонатов равны: ОФ-1= 0,4; ОФ-1* = 0,7; ОФ-2 = 0,7; ОФ-3 = 0,7; ОФ-4 = 0,2.

Образцы композиций на основе ПЭВП готовились экструдированием однородной смеси компонентов при температуре 230–240 °С с последующим прессованием на пресс-автомате при тех же температурах. Температуры размягчения олигофосфонатов находится в пределах 155–230 °С, т.е. они практически совпадают с температурой переработки полиэтилена.

При термообработке полиолефинов (термоокислительные процессы), в том числе и полиэтилена, образуются различные полярные группировки, например, гидроксильные, карбонильные, гидропероксидные, альдегидные и др. Сами олигофосфонаты также содержат полярные фосфорильные (–Р=О) и карбонильные группы.

С учетом вышесказанного можно проанализировать полученные результаты по определению плотности образцов на основе ПЭВП и олигофосфонатов с различными степенями поликонденсации, а также приведенной вязкости, т.е. молекулярной массы. Полученные результаты приведены на *рисунках 1–5*.

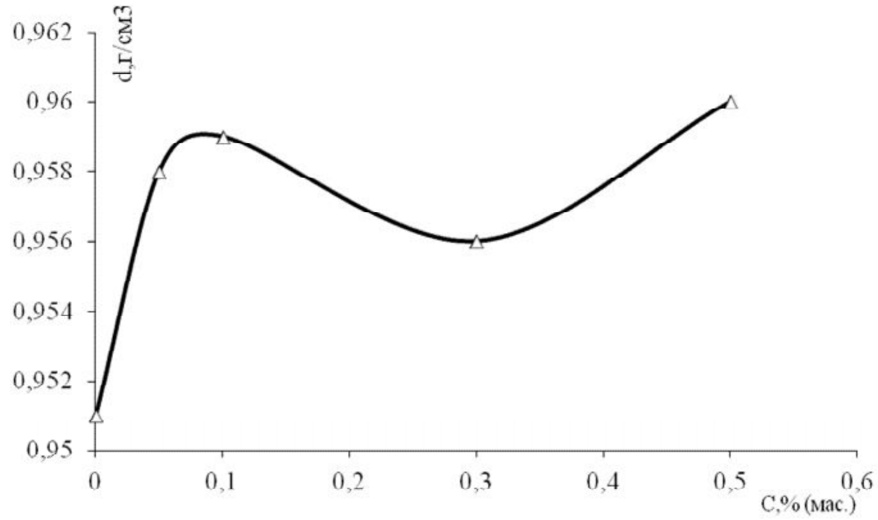


Рисунок 1 – Зависимость плотности композиций на основе ПЭВП от концентрации олигофосфоната ОФ-1

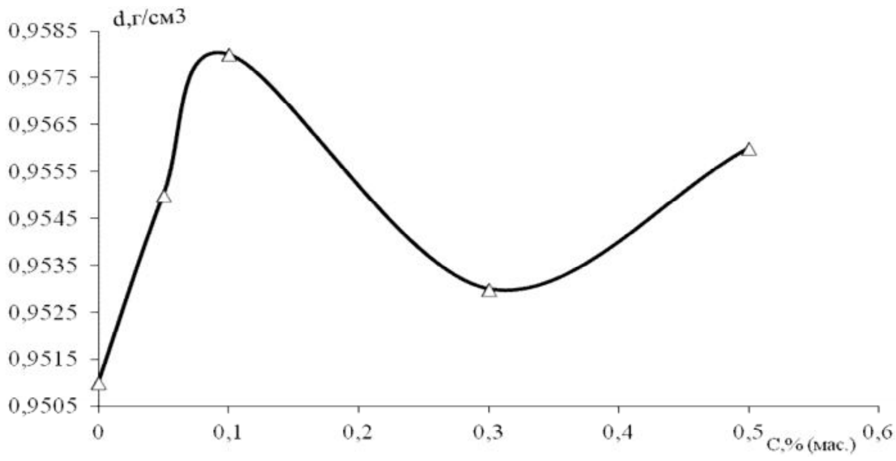


Рисунок 2 – Зависимость плотности композиций на основе ПЭВП от концентрации олигофосфоната ОФ-1*

Плотность полимеров напрямую связана с так называемым свободным объемом в них, под которым понимают пустые пространства между макромолекулами – другими словами неплотности («дырки») молекулярных размеров, обусловленные нерегулярной упаковкой макромолекул.

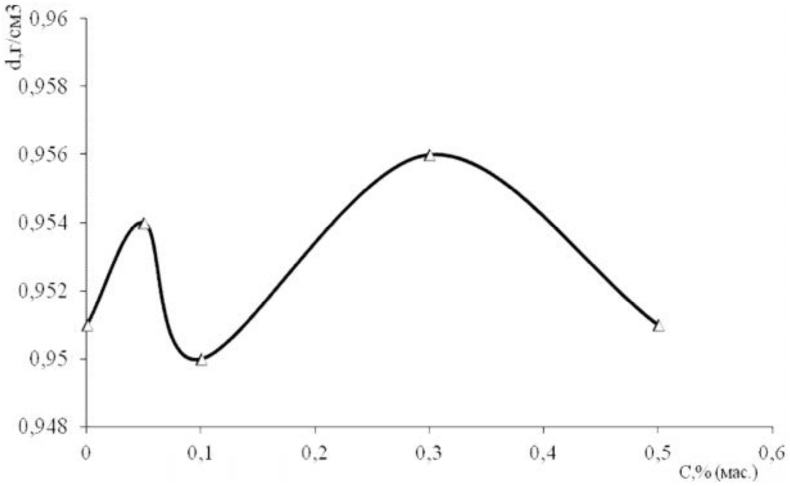


Рисунок 3 – Зависимость плотности композиций на основе ПЭВП от концентрации олигофосфоната ОФ-2

По-видимому, фосфорорганические соединения, занимая свободные объемы в макроцепи, своими полярными группами могут несколько усиливать межмолекулярное взаимодействие, т. е. повышать плотность. Подтверждением такого предположения может служить то обстоятельство, что при ван-дер-ваальсовом объеме (V_W) полиэтилена в 20,6 см^3/моль, найденном по известной методике [3–5] доля незанятого объема (V_E) составляет всего 7,6 см^3/моль.

Необходимо понимать, что значения свободного объема не является константой, так как он может меняться при термической обработке материала, например в полиэтилене в процессе сшивок через кратные связи, образуемые при высокотемпературном экструдировании, прессовании и т. д.

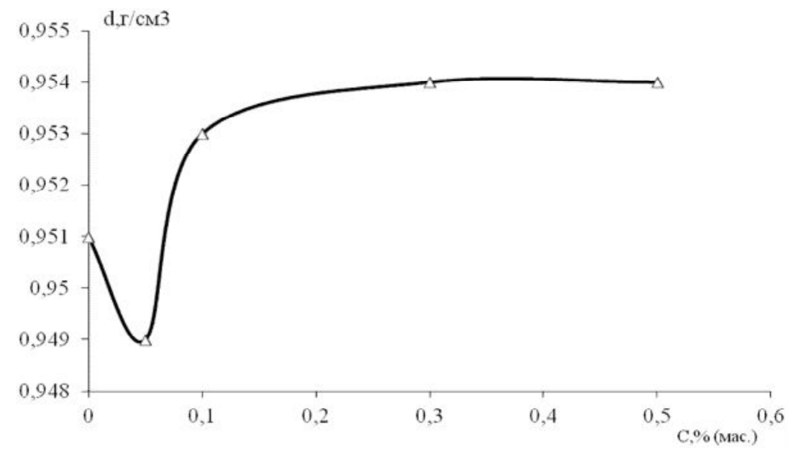


Рисунок 4 – Зависимость плотности композиций на основе ПЭВП от концентрации олигофосфоната ОФ-3

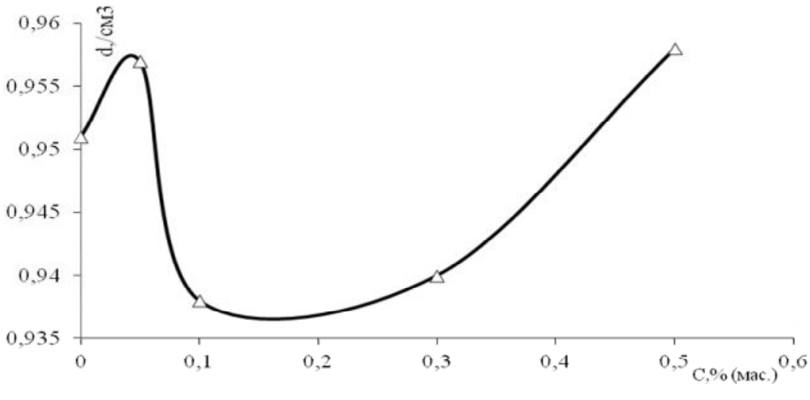


Рисунок 5 – Зависимость плотности композиций на основе ПЭВП от концентрации олигофосфоната ОФ-4

Анализ представленных кривых практически подтверждает предположение о характере влияния фосфорорганических олигомеров на плотность полиэтилена высокой плотности: олигофосфонаты с большей степенью конденсации и приведенной вязкостью (т. е. большей молекулярной массой, а значит большим объемом молекул) проявляют тенденцию к некоторому снижению плотности упаковки макроцепи полимера и, наоборот, повышению, в случае низкомолекулярных олигомерных добавок.

Выводы

Введением в полимерный материал олигофосфонатов различной молекулярной массы, а также варьированием кратности термообработки, можно менять плотность упаковки макромолекул полимеров, в частности полиэтилена.

Информация о плотности полимера поможет рассчитать необходимое количество полимерного материала для формирования конкретного изделия.

Знание механизма регулирования плотности позволит предсказать механические характеристики полимера, а также возможные области их применения.

Библиография

1. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.
2. Шаов А.Х. Модификация ароматических полиэфиров и полиолефинов органическими производными пятивалентного фосфора: дисс... докт. хим. наук. Нальчик, 1999. 315 с.
3. Китайгородский А.И. Органическая кристаллохимия. М.: АН СССР, 1955. 558 с.
4. Аскадский А.А. Структура и свойства теплостойких полимеров. М.: Химия, 1981. 320 с.
5. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. 248 с.

УДК 541.64.542.954

БЛОК-СОПОЛИЭФИРЫ НА ОСНОВЕ БИСХЛОРФОРМИАТА 4,4′-ДИОКСИДИФЕНИЛПРОПАНА

[1]Шустов Г.Б.*, [2]Темираев К.Б., [1]Машуков Н.И., [1]Гринева Л.Г., [1]Шетов Р.А., [1]Хакяшева Э.В.

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
[2]Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)

**alla_7583@mail.ru*

***Аннотация**. Методами высокотемпературной и низкотемпературной поликонденсации синтезированы и исследованы свойства блок-сополиэфиров на основе олигоэфиров и бисхлорформиата. Показана зависимость свойств от состава и строения олигоэфиров. Увеличение содержания олигоэфирформаля приводит к повышению устойчивости блок-сополиэфиров в щелочных средах.*

Ключевые слова: олигоэфиры, поликонденсация, блок-сополиэфиры, бисхлорформиат, свойства

BLOCK-COPOLYESTERS BASED ON 4,4′-DIOXYDIPHENYLPROPANE BISCHLOROFORMATE

[1]Shustov G.B., [2]Temiraev K.B., [1]Mashukov N.I., [1]Grinyova L.G., [1]Shetov R.A., [1]Khakyasheva E.V.

[1]Kabardino-Balkarian State University
[1]North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University)

***Abstract.** Using high-temperature and low- temperature polycondensation methods, block copolyesters based on oligoesters and bischloroformate were synthezized and their properties were studied. The dependence of properties on the composition and structure of oligoesters is shown. An increase in the content of oligoether-formal leads to an increase in the stability of block copolyesters in alkaline environments.*

Keywords: oligoesters, polycondensation, block-copolyesters, bischloroformate, properties

Синтез и исследование свойств поликонденсационных блок-сополимеров, состоящих из близких по химическому строению блоков, остается малоизученной областью и представляет научный и практический интерес [1–5]. В настоящее время особое значение приобретает химическая модификация уже известных и освоенных ароматических полиэфиров, которая позволяет улучшить свойства и значительно расширить области их применения [3–5]. К таким полиэфирам, в частности, относятся поликарбонаты, полисульфоны и полиформали [6–8]. При этом возрастающее внимание уделяется реакционноспособным олигомерам, на основе которых можно синтезировать разнообразные полимерные материалы [3–5, 9].

Применение олигомеров с функциональными группами позволило не только обеспечить их переработку, но и решить ряд сложных задач получения новых материалов с заданным комплексом свойств [4, 5]. Исходя из этого, представляет интерес синтез из заранее приготовленных олигомеров различного строения блок-сополимеры с целью исследования их свойств в зависимости от состава и строения.

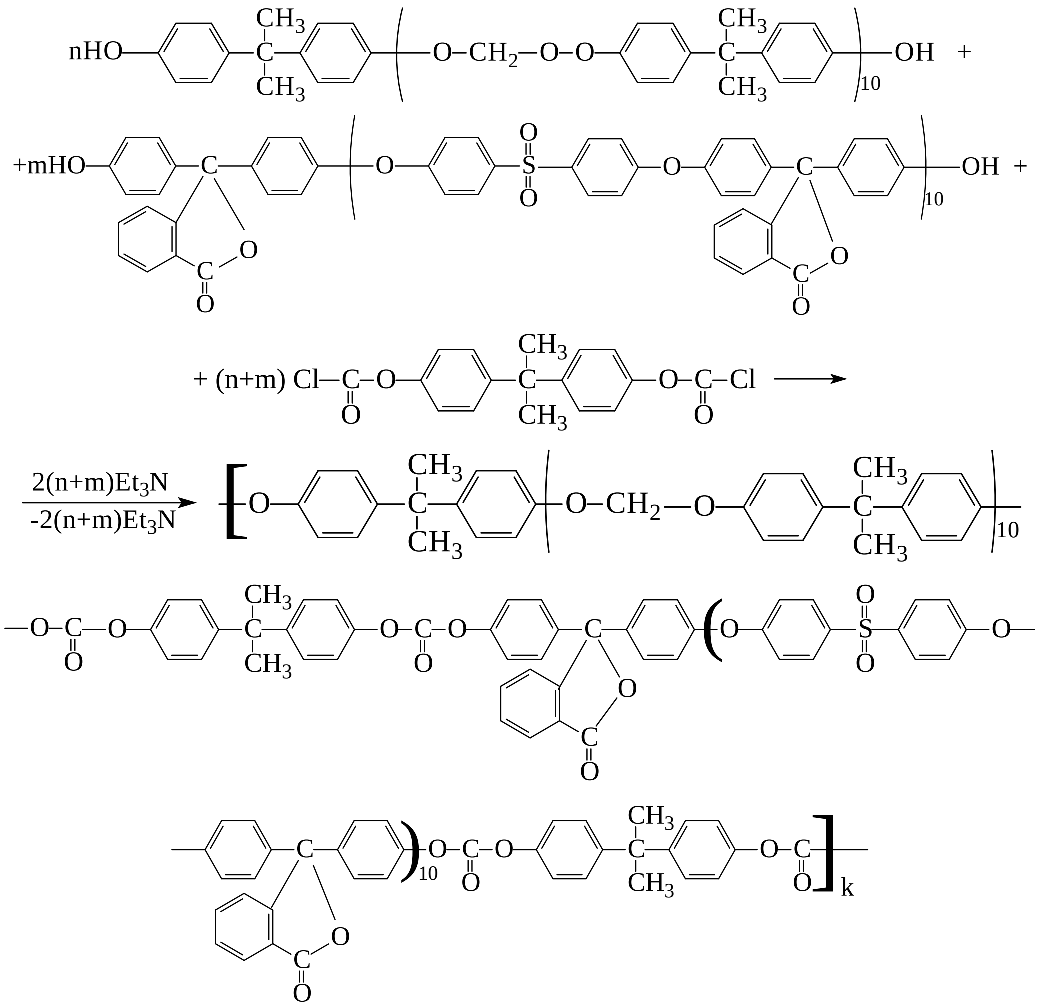
Для синтеза олигомеров-олигоэфиров использован метод высокотемпературной поликонденсации динатриевой соли 4,4′-диоксидифенилпропана (диана) или 3,3-ди(4-оксифенил)фталида (фенолфталеина) с метиленхлоридом или 4,4′-диоксидифенилсульфоном. Синтез олигоэфиров осуществляли по реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ядре в среде безводного диполярного апротонного растворителя – диметилсульфоксида в атмосфере азота (аргона).

Среднюю степень поликонденсации *n* олигомеров рассчитывали по уравнениям

$$n = \frac{1}{q} \text{ и } q = \frac{N_1}{N_2} - 1,$$

где N_1 – число молей дифенола; N_2 – число молей дигалоидсоединения; q – избыток дифенола.

Синтез блок-сополиэфиров осуществляли в соответствии со схемой



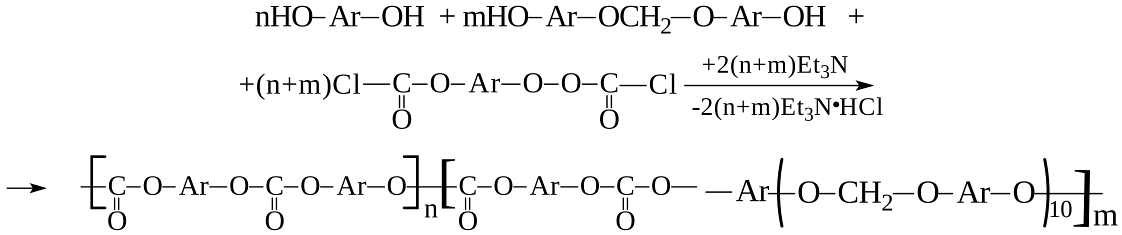
ИК-спектры синтезированных блок-сополиэфиров содержат полосы поглощения при 1010 и 1260 см$^{-1}$ простой ароматической и алифатической эфирной связей; 1320 см$^{-1}$ – сульфоновой группы; 1720 см$^{-1}$ – лактонного карбонила в остатках фенолфталеина. Полосы поглощения в области 2900–2950 см$^{-1}$ являются результатом наложения поглощения изопропилиденовой группы и метиленовых групп. Отсутствие полос поглощения в области 3500–3600 см$^{-1}$, соответствующих гидроксильным группам, свидетельствует о полноте протекания реакции поликонденсации.

Синтезированные блок-сополиэфиры характеризуются низкой растворимостью в спиртах, ацетоне и четыреххлористом углероде. Растворение их в 1,4-диоксане, амидных растворителях (ДМФА), хлороформе и тетрахлоэтане позволяет получить методом полива из раствора прозрачные, прочные и гибкие пленки. Плотность полученных пленок варьируется в интервале (1,276–1,352)×10^3 кг/м^3 и зависит от состава сополимера. Наибольшую плотность демонстрируют блок-сополиэфиры с содержанием 5 мол. % олигоформаля.

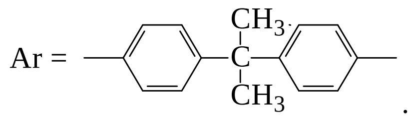
Пленочные образцы блок-сополиэфиров обладают высокими диэлектрическими характеристиками (tgδ = 0,005–0,008; ε′ = 2,8–2,9 при частоте 1 МГц; tgδ = 0,0075–0,026; ε′ = 2,72–2,9 при частоте 1 кГц), которые остаются стабильными до температуры стеклования (в интервале 383–493 K в зависимости от состава блок-сополиэфира). Увеличение содержания блоков олигоэфирформаля приводит к снижению температуры стеклования, что связано с повышением гибкости макромолекул и одновременно с ослаблением межцепного взаимодействия.

С использованием кислотного компонента – бисхлорформиата также были синтезированы блок-сополиэфиры на основе 4,4′-диоксидифенилпропана и олигоэфирформаля со степенью поликонденсации 10 различного состава (0–70 масс. % олигоформаля).

Общая схема поликонденсации



где



У пленочных образцов блок-сополиэфира в области содержания 10 масс. % олигоэфирформаля наблюдается понижения плотности. Введение гибких блоков олигоформаля в макромолекулярную цепь увеличивает ее подвижность, и температуры релаксационных переходов при определении диэлектрических характеристик снижаются. Изменение температур стеклования и течения зависит от содержания олигоформаля. В то же время при содержании 5 масс. % олигоформаля обнаруживается явление, подобное антипластификации, что на спектре диэлектрических потерь отражается повышением температур стеклования и текучести. Это подтверждают значения кажущейся энергии активации процесса стеклования (*рисунок 1*), вычисленные по уравнению [10]

$$U = \frac{2{,}303 R T_1 T_2}{(T_2 - T_1)\ln\left(\frac{\nu_2}{\nu_1}\right)},$$

где R – молярная газовая постоянная; T_1 и T_2 – температуры релаксационных пиков при частоте переменного электрического поля $\nu_1 = 10^3$ Гц и $\nu_2 = 10^4$ Гц.

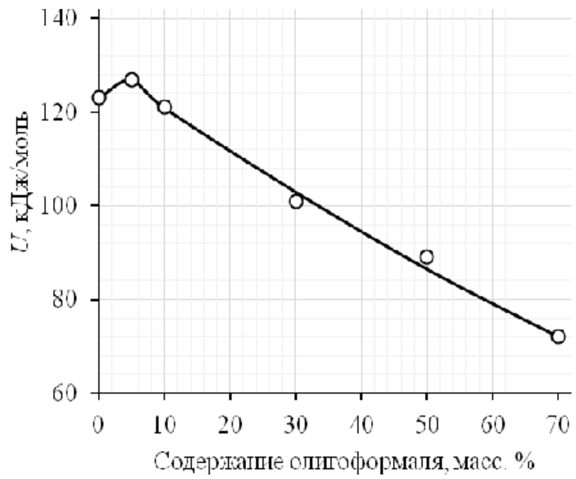


Рисунок 1 – Зависимость кажущейся энергии активации процесса стеклования блок-сополиэфиров от содержания олигоформаля

При дальнейшем увеличении содержания олигоформаля наблюдается обычная картина, соответствующая внутриструктурной пластификации – снижение температуры стеклования с ростом содержания гибкого фрагмента – олигоэфирформаля – с 423 до 383 К в зависимости от состава.

Потеря 10 % массы на воздухе у блок-сополиэфиров происходит в зависимости от состава при 628–688 К. Значения температуры потери 10 % массы равны или на 25–40 ° выше по сравнению с поликарбонатом на основе диана [4, 6]. Обращает на себя внимание высокий индекс расплава блок-сополиэфира, содержащего 10 масс. % олигоэфирформаля, что выше соответствующих величин блок-сополиэфиров всех других составов. Наиболее термостабильными являются блок-сополиэфиры, содержащие 5 и 70 масс. % олигоэфирформаля.

Полученные блок-сополиэфиры хорошо растворимы в амидных растворителях, 1,4-диоксане, хлорированных углеводородах и образуют прозрачные и прочные пленки методом полива из раствора. Увеличение содержания олигоэфирформаля до 30 и более масс. % приводит к повышению устойчивости блок-сополиэфиров к воздействию 40 %-го раствора гидроксида калия, а блок-сополиэфир, содержащий 70 масс. % олигоэфирформаля, имеет минимальную величину падения приведенной вязкости (4 %).

Блок-сополиэфиры обладают высокими значениями индекса расплава и могут легко перерабатываться литьем под давлением и экструзией. Возможна их вторичная переработка из расплава.

Библиография

1. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980. 478 с.
2. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984. 1056 с.
3. Виноградова С.В., Васнев В.А. Поликонденсационные процессы и полимеры. М.: Наука, 2000. 373 с.
4. Темираев К.Б. Синтез и свойства полиэфиров, полиформалей и блок-сополимеров на их основе: дис. … д-ра хим. наук. Нальчик, 2000. 324 с.
5. Микитаев А.К., Коршак В.В., Шустов Г.Б. Синтез и свойства галоидсодержащих полиарилатсульфоновых блок-сополимеров // Высокомолекулярные соединения А. 1982. Т. 24, № 12. С. 2556–2562.
6. Смирнова О.В., Ерофеева С.Б. Поликарбонаты. М.: Химия, 1975. 288 с.
7. Хасбулатова З.С., Асуева Л.А., Насурова М.А., Шустов Г.Б., Микитаев А.К. Ароматические полиформали //Пластические массы. 2008. № 8. С. 31–34.
8. Болотина Л.М., Чеботарев В.П. Развитие исследований в области химии и технологии ароматических полисульфонов // Пластические массы. 2003. № 11. С. 3–9.
9. Темираев К.Б., Микитаев А.К., Часыгова А.Г. Ароматические олигоформали // Олигомеры-2000: тезисы докладов 7-й Международной конференции. Москва-Пермь-Черноголовка, 2000. С. 111.
10. Электрические свойства полимеров / под ред. Б.И. Сажина. Л.: Химия, 1970. 376 с.

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

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

1. Основные документы, необходимые для публикации

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

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

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

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

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

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

1.4. Внешняя рецензия доктора наук (по желанию).

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

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

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

2. Правила оформления статьи

2.1. Объем статьи – в пределах 10 страниц формата А4, интервал – 1,5, размер шрифта Times New Roman Cyr 14 пт; поля страницы: слева – 3 см, справа – 1 см, сверху – 2,0 см, снизу – 2,5 см.

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

2.2. Статья должна включать:

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

• название статьи (на русском и английском языках);

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

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

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

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

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

• подпись автора (авторов).

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

2.4. Нумерация страниц обязательна.

2.5. Тип файла в электронном виде – RTF.

Образцы оформления литературы:

книга

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

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

статья из книги, сборника, журнала

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

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

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

диссертации и авторефераты диссертаций

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

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

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

3. Порядок рецензирования

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

3.2. Результаты рецензирования редакция сообщает автору по электронной почте.

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

Статьи представляются в редакционно-издательский отдел ИПЦ КБГУ.

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

Контактный телефон: (8662) 72-23-13.

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

Ответственный секретарь редакционной коллегии – **Долбин Игорь Викторович.**

После положительного решения редколлегии о публикации статьи в журнале «Известия КБГУ» автор (или авторы) статьи перечисляет на р. сч. КБГУ плату из расчета 400 руб. (в т.ч. НДС) за страницу рукописи.

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

Для выкупа дополнительных номеров журнала необходимо передать в редакцию (ИПЦ КБГУ) письмо-заявку с указанием номера и количества экземпляров журнала и перечислить на р. сч. КБГУ плату из расчета 400 руб. (в т.ч. НДС) за один экземпляр журнала с назначением платежа: редакционно-издательские услуги (за журнал «Известия КБГУ»), код дохода 07430201010010000130, разрешение № 0732069510 от 30.03.05 г. пункт 1.

Реквизиты КБГУ для платежей:

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

Почтовый и юридический адрес:

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

Телефон: 42-25-60,

Voice/fax: +7(495) 3379955

Телетайп: 257245 «Альфа»

E-mail: yka@kbsu.ru

ОКПО 02069510

ОКОНХ 92110

ОГРН 1020700739234 от 22.07.11 г.

ОКОГУ 13240

ОКАТО 83401000000

ОКЭВД 80.30.1

ОКОПФ 72

ОКФС 12

Банковские реквизиты:

Получатель:

ИНН 0711037537/ КПП 072501001

Отдел № 1 УФК по Кабардино-Балкарской Республике (0401 КБГУ л/с 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 450 руб. (в т.ч. НДС).

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

ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

PROCEEDINGS OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

ТОМ XV, № 3, 2025

Редактор ***Л.М. Хакулова***
Компьютерная верстка ***Е.Л. Шериевой***
Корректор ***М.А. Ахматова***

В печать 25.09.2025. Формат 60×84 $^1/_8$.
7,44 усл.п.л. 7,0 уч.-изд.л.
Дата выхода в свет 30.09.2025.

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

Печать трафаретная. Бумага офсетная.
Тираж 1000 экз. Заказ № 1091.

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