ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

PROCEEDINGS OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

ТОМ XV, № 4, 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

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

CONTENTS

PHYSICS

CHEMISTRY

BRIEF MESSAGES

УДК 620.22

ИССЛЕДОВАНИЕ ФРИКЦИОННОГО ИЗНОСА КОНСТРУКЦИОННЫХ УГЛЕПЛАСТИКОВ

Алоев В.З., Жирикова З.М.*

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

*zaira.dumaeva@mail.ru

Аннотация. *Изучен фрикционный износ конструкционных углепластиков на основе фенилона и сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Обнаружено монотонное увеличение интенсивности фрикционного износа с ростом параметра, характеризующего уровень сдвиговой устойчивости полимерных композитов. Показано, что устойчивость полимерной матрицы к деформации сдвига является универсальной характеристикой, применяемой для описания процесса фрикционного износа полимерных материалов. Результаты, полученные в работе, позволят разработать методику прогнозирования интенсивности фрикционного износа как функции давления и скорости скольжения.*

Ключевые слова: фрикционный износ, углепластик, углеродное волокно, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, фенилон, интенсивность износа, фрактальная размерность

INVESTIGATION OF FRICTIONAL WEAR OF STRUCTURAL CARBON PLASTICS

Aloev V.Z., Zhirikova Z.M.

Kabardino-Balkarian State Agricultural University

Abstract. *The article is devoted to the study of frictional wear of structural carbon plastics based on phenylene and ultrahigh molecular weight polyethylene. A monotonous increase in the intensity of frictional wear was found with an increase in the parameter characterizing the level of shear stability of polymer composites. It is shown that the resistance of the polymer matrix to shear deformation is a universal characteristic used to describe the process of frictional wear of polymer materials. The results obtained in the work will allow us to develop a methodology for predicting the intensity of frictional wear as a function of pressure and sliding velocity.*

Keywords: frictional wear, carbon fiber, carbon fiber, ultrahigh molecular weight polyethylene, phenylene, wear rate, fractal dimension

Введение

В настоящее время одной из актуальных проблем современного машиностроения является повышение надежности и долговечности конструкции рабочих органов [1, 2]. Решение данной проблемы заключается в использовании полимерных конструкционных материалов (инженерных пластиков) вместо традиционных металлических. В сравнении с металлическими, полимерные материалы более технологичны, обеспечивают значительное снижение массы изделий, обладают высокими значениями эксплуатационных свойств в широком интервале температур. Этому способствует создание композиционных материалов с заданными трибологическими характеристиками, обеспечивающими стабильную работу узлов трения.

Среди современных антифрикционных материалов углепластики выделяются высокой износостойкостью и прочностью, что делает их привлекательными для различных отраслей [3]. Однако, несмотря на эти преимущества, их антифрикционные свойства пока не достигают уровня, необходимого для некоторых критически важных применений.

Эффективным способом решения этой проблемы является модификация их путем введения углеродных волокон с высокими антифрикционными свойствами.

В связи с этим **целью настоящей работы** является изучение влияния углеродных волокон на интенсивность фрикционного износа углепластиков.

Методы и объекты исследования

В качестве полимерного связующего использованы фенилон С-2 (ароматический полиамид) [4] и сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) [5]. Фенилон С-2 характеризуется температурой стеклования 553 К и представлен в виде мелкодисперсного порошка с насыпной плотностью 330 кг/м³. СВМПЭ имеет молекулярную массу около $1{,}3\times10^6$, плотность 933 кг/м³ и температуру плавления приблизительно 408 К. В качестве наполнителя использовался высокомодульное углеродное волокно (УВ) марки «Урал 15» с диаметром волокон 7-9 мкм и длиной 3 мм. Плотность волокна составляет 1320 кг/м³. Массовая доля углеродного наполнителя в исследованных образцах составляла 15 %, что соответствует объемному наполнению $\varphi_н \approx 0{,}115$.

Образцы для испытаний готовили методом "сухого" смешения компонентов во вращающемся электромагнитном поле. В реактор загружали порошкообразный полимер, углеродные волокна (УВ) и неравновесные ферромагнитные частицы длиной 40 мм. Реактор помещали в расточку генератора электромагнитного аппарата. Под воздействием вращающегося электромагнитного поля ферромагнитные частицы начинали движение, сталкиваясь друг с другом, что приводило к хаотическому распределению УВ в полимерной матрице. В процессе соударений происходило истирание ферромагнитных частиц, и продукты износа включались в состав композиции. Для удаления ферромагнитных частиц из смеси применяли магнитную и механическую сепарацию [6].

Исследование интенсивности фрикционного износа проведено в условиях сухого трения. Для этого блочные образцы подвергались износу без использования смазочных материалов. Условия эксперимента: нагрузка – 0,15 МПа, скорость скольжения – 0,25 м/с, путь трения – 1000 м. Испытания проводились по схеме «диск–пальчик». Испытания проводились на дисковой машине трения СМЦ-2. Схема установки представлена на *рисунке 1*.

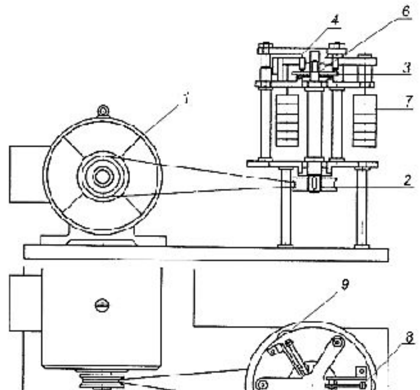


Рисунок 1 – Дисковая машина трения

Машина приводится в движение электродвигателем постоянного тока *1*. Крутящий момент от двигателя передается на вертикальный вал *2* через ременную передачу. На этот вал устанавливается сменный диск *3*, изготовленный из стали 45 (ГОСТ 1050-2013 Металлопродукция из нелегированных конструкционных качественных и специальных сталей. Общие технические условия) и термообработанный до твердости 45–48 HRC. Поверхность диска имеет шероховатость R_a = 0,16–0,32 мкм. К жестко закрепленной крестовине *4* независимо крепятся три рычага *5*, в которых размещаются образцы композитов *6*. Нормальное давление на образцы создается с помощью съемных грузов *7*, устанавливаемых на рычагах. Независимые положения рычагов (отношения плеч 1:2:6) позволяют одновременно испытывать от 1 до 3 образцов. Во время эксперимента частицы износа удаляются с поверхности диска с помощью трех щеток *9*. Точность измерения силы трения и линейного износа составляет ± 5 %. Перед началом испытаний проводится приработка диска трением по образцу в течение 20 сек, после чего диск промывается бензином для удаления загрязнений.

Износ образцов определялся весовым методом с использованием аналитических весов ВЛР-200 с точностью до ± 0,1 мг. Интенсивность линейного износа рассчитывалась по методике, изложенной в работе [7].

Результаты исследования

В работе [8] установлено, что для углепластиков на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и фенилона наблюдается снижение интенсивности линейного фрикционного износа при уменьшении параметра $R_{кр}$, характеризующего уровень сдвиговой устойчивости полимерных композитов.

Ранее было показано [9], что температуру $T_к$ в зоне трения можно определить с использованием уравнений (1) и (2).

$$T_к = 293 + 72\left(p\upsilon\right)^{1/2}, \tag{1}$$

$$T_к = 293 + 1/3\left(p\upsilon\right)\left(3 - d_f\right). \tag{2}$$

Комбинация указанных уравнений позволяет вывести аналитическое выражение для определения фрактальной размерности структуры углепластиков (d_f) как функции ($p\upsilon$):

$$d_f = d - \frac{72}{113\left(p\upsilon\right)^{1/2}}, \tag{3}$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в данном случае d=3).

Из уравнения (3) следует, что по мере увеличения произведения ($p\upsilon$) возрастает фрактальная размерность d_f структуры углепластика. Это явление обусловлено повышением температуры $T_к$ в зоне трения. В свою очередь, коэффициент Пуассона ν можно определить на основе значения d_f с использованием уравнения [10]

$$d_f = \left(d - 1\right)\left(1 + \nu\right). \tag{4}$$

Используя значение коэффициента Пуассона, определенное с помощью уравнения (4) можно рассчитать параметр $R_{кр}$ согласно уравнению (5) [10]:

$$R_{кр} = \frac{\nu B'}{4\left(1 + \nu\right)^{1/2}}, \tag{5}$$

где B' равно [10]

$$B' = \left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T = 2\left(m + n + 1\right). \tag{6}$$

В уравнении (6) выражение $\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T$ представляет изотермическую производную объемного модуля упругости B по давлению P. Параметры m и n в уравнении Леннарда-Джонса зависят от структурных характеристик материала, таких как размер частиц, межмолекулярные взаимодействия и кристаллическая структура. Эта зависимость имеет вид [11]

$$mn = \frac{6\left(1 + \nu\right)}{1 - 2\nu}, \tag{7}$$

где ν – минимальная для углепластиков на основе фенилона величина коэффициента Пуассона, равная 0,146.

На *рисунке 2* представлена зависимость интенсивности линейного фрикционного износа I от параметра $R_{кр}$ для углепластиков на основе фенилона в диапазоне варьирования давления p от 1,0 до 2,0 МПа и скорости скольжения υ от 1,0 до 2,5 м/с, что соответствует изменению параметра $p\upsilon$ от 1,0 до 5,0 МПа·м/с.

Наблюдается монотонное увеличение интенсивности износа I с ростом $R_{кр}$. Для сравнения на том же графике сплошной линией представлена зависимость $I(R_{кр})$ для углепластиков на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Указанная зависимость количественно согласуется с данными для углепластиков на основе фенилона, выступая для последних в качестве нижней границы. Это соответствие можно значительно улучшить, варьируя параметр (B') в уравнении (5). Увеличение значения $p\upsilon$ приводит согласно уравнению (3) к повышению d_f, а значит и к росту ν. Согласно уравнению (7), это вызывает повышение произведения mn и, соответственно, увеличение суммы ($m+n+1$). Параметр $R_{кр}$ позволяет классифицировать типы разрушения материалов: при $R_{кр} < 1/\sqrt{2}$ разрушение носит хрупкий характер; при $1/\sqrt{2} \le R_{кр} \le 1{,}0$ разрушение является хрупко-вязким; при $R_{кр} > 1{,}0$ разрушение имеет вязкий характер. На *рисунке 2* эти границы отмечены вертикальными штриховыми линиями. Анализ показывает, что разрушение углепластиков на основе фенилона при трении в исследуемом диапазоне значений $p\upsilon$ имеет хрупко-вязкий характер.

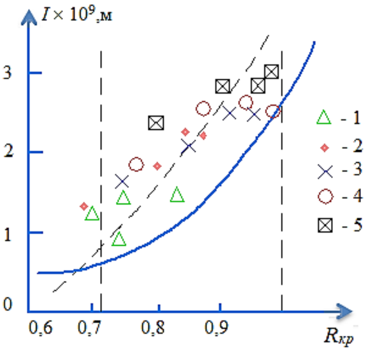


Рисунок 2 – Зависимость интенсивности линейного фрикционного износа I от величины параметра $R_{кр}$ для углепластиков на основе фенилона при давлении p: 1,0 (1), 1,4 (2), 1,6 (3), 1,8 (4) и 2,0 (5) МПа. Сплошная линия – данные для углепластиков на основе СВМПЭ; вертикальные штриховые линии указывают переход от хрупкого к хрупко-вязкому (6) и от хрупко-вязкого к вязкому (7) типам разрушения

Результаты, приведенные на *рисунке 2* позволяют получить приближенное соотношение между I и $R_{кр}$ в формуле

$$I \approx 6{,}3\left(R_{кр}^2 - 0{,}36\right), \text{ нм.} \quad (8)$$

Указанное уравнение вместе с соотношениями (3), (4) и (5) может быть использовано для прогнозирования величины линейного фрикционного износа I как функции ($p\upsilon$).

На *рисунке 3* приведено сравнение экспериментальных I и рассчитанных указанным образом I^T по уравнению (8) значений интенсивности линейного фрикционного износа для углепластиков на основе фенилона и СВМПЭ.

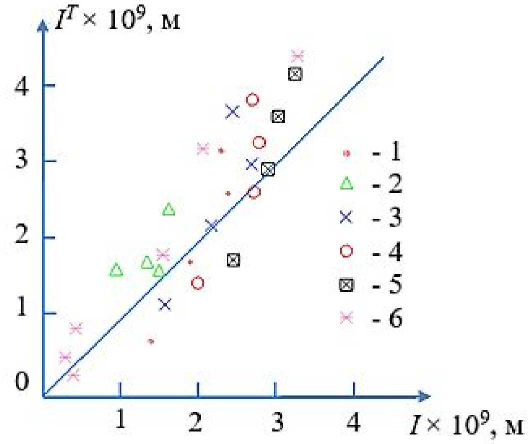


Рисунок 3 – Сравнение экспериментальных I и рассчитанных по уравнению (8) I^T величин интенсивности линейного фрикционного износа I от величины параметра $R_{кр}$ для углепластиков на основе фенилона при давлении p: 1,0 (1), 1,4 (2), 1,6 (3), 1,8 (4) и 2,0 (5) МПа и углепластиков на основе СВМПЭ (6). Прямая линия дает соотношение 1:1

Как можно видеть, получено достаточно хорошее соответствие теории и эксперимента – среднее расхождение I и I^T составляет 22 %, что удовлетворяет требованиям прогнозирования подобных характеристик. Характерно, что данные для углепластиков на основе СВМПЭ (который по своим характеристикам существенно отличается от фенилона) с варьирующимся содержанием углеродного волокна и при $p\upsilon$=const=0,9 МПа·м/с дают соответствие с теорией примерно с таким же средним расхождением. Это говорит об универсальности выбранного параметра $R_{кр}$.

Выводы

Анализ результатов, полученных в данной работе, позволяет разработать методику прогнозирования интенсивности линейного фрикционного износа как функции условий испытаний, таких как давление и скорость скольжения. Эта методика базируется на использовании структурных характеристик материала. В простейшей форме она демонстрирует хорошее соответствие с экспериментальными данными. Это свидетельствует об устойчивости полимерной матрицы к деформации сдвига, что является универсальной характеристикой, применимой для описания процесса фрикционного износа полимерных материалов.

Библиография

1. Фатхуллин А. О возможности применения полимерных композиционных материалов в сельскохозяйственном машиностроении // Сельскохозяйственная техника: обслуживание и ремонт. 2016. № 2. С. 21–32.
2. Борисов Г.А., Колодяжная И.Н. Перспективные конструкционные материалы на основе полимеров для применения в сельскохозяйственной технике // Вестник РГАТУ. 2010. № 4. С. 67.
3. Пратт Дж. Антифрикционные свойства полимерных композиционных материалов // Промышленные полимерные композиционные материалы / ред. Н. Ричардсон. М.: Химия. 1980. С. 215–240.
4. Соколов Л.Б., Кузнецов Г.А., Герасимов В.Д. Фенилон – термостойкий ароматический полиамид // Пластические массы. 1967. № 9. С. 21–23.
5. Михайлин Ю.А. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен // Полимерные материалы. 2003. № 4. С. 24–27.
6. Козлов Г.В., Буря А.И., Алоев В.З., Яновский Ю.Г. Структурный аспект межфазной адгезии в углепластиках // Физическая мезомеханика. 2005. Т. 8, № 2. С. 35–38.
7. Блюмен А.В., Семенова М. В., Шейвехман А.О., Эфрос Д.Г. Методика расчетной оценки износостойкости поверхностей трения деталей машин. М.: Изд-во стандартов, 1979. 100 с.
8. Буря А.И., Козлов Г.В., Холодилов О.В. Износ и сдвиговая устойчивость углепластиков на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Трение и износ. 2005. Т. 26, № 4. С. 407–411.
9. Буря А.И., Козлов Г.В. Структурные аспекты трения и износа углепластиков на основе фенилона // Трение и износ. 2003. Т. 24, № 3. С. 279–283.
10. Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. М.: Изд-во Министерства обороны СССР, 1991. 404 с.
11. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 259 с.

УДК 541.64: 539.2

СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

[1]Долбин И.И., [2]Долбин И.В.*, [2]Квашин Вад.А., [1]Чавдарь У.Д.

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

*i_dolbin@mail.ru

Аннотация. *Рассмотрена структурная модель, позволяющая получить зависимость огнестойкости нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки от фундаментальной характеристики их структуры – показателя Херста. Указанная характеристика демонстрирует определяющее влияние структурного состояния нанокомпозита, выраженного структурным состоянием агрегатов углеродных нанотрубок, на процесс горения этих наноматериалов. Величина показателя Херста легко регулируется изменением содержания углеродных нанотрубок.*

Ключевые слова: нанокомпозит, углеродные нанотрубки, огнестойкость, показатель Херста, структура

STRUCTURAL MODEL OF THE COMBUSTION PROCESS OF POLYMER/CARBON NANOTUBE NANOCOMPOSITES

[1]Dolbin I.I., [2]Dolbin I.V., [2]Kvashin Vad.A., [1]Chavdar U.D.

[1]Russian State University of Tourism and Service
[2]Kh.M Berbekova Kabardino-Balkarian State University

Abstract. *A structural model is considered that allows us to determine the dependence of the fire resistance of polymer/carbon nanotube nanocomposites on a fundamental structural characteristic – the Hurst exponent. This characteristic demonstrates the decisive influence of the structural state of the nanocomposite, expressed by the structural state of carbon nanotube aggregates, on the combustion process of these nanomaterials. The Hurst exponent is easily controlled by varying the carbon nanotube content.*

Keywords: nanocomposite, carbon nanotubes, fire resistance, Hurst exponent, structure

Введение

Химические процессы (синтез, сшивание, горение и т. п.) можно рассматривать как самоорганизацию (или самораспад) сложной системы, эволюционирующей во времени, что приводит к формированию временных структур [1]. Выполнить описание процесса горения нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки в рамках такой модели можно с использованием показателя Херста H, который является многофункциональной характеристикой. При $0<H<0,5$ процесс горения описывается динамикой случайного бесструктурного процесса на его начальных стадиях, а при $H>0,5$ подвергающийся горению нанокомпозит становится динамической системой с детерминированным хаосом, имеющей фрактальную временную структуру [2]. В настоящей работе такое описание будет выполнено на примере нанокомпозитов полиэтилен высокой плотности/углеродные нанотрубки [3–5].

Экспериментальная часть

В качестве матричного полимера использован полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) промышленного производства марки ПЭВП-276 со средневесовой молекулярной массой $\overline{M}_w$=2,4×10^5 г/моль и степенью кристалличности 0,60. Нанонаполнителем служили углеродные нанотрубки (УНТ) марки «Таунит», имеющие наружный диаметр 20–70 нм, внутренний диаметр 5–10 нм и длину 2 мкм и более. В исследуемых нанокомпозитах ПЭВП/УНТ содержание нанонаполнителя варьировалось в пределах 0,25–5,0 масс. %.

Нанокомпозиты ПЭВП/УНТ получены смешиванием компонентов в расплаве на двухшнековом экструдере Thermo Haake, модели Reomex RTW 25/42 производства ФРГ. Смешивание выполнялось при температуре 453-493 К и скорости вращения шнека 50 об/мин в течение 5 мин. Образцы для испытаний получены методом литья под давлением на литьевой машине Test Sample Molding Apparate RR/TS MP фирмы Ray-Ran (Великобритания) при температуре 493 К и давлении 43 МПа.

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 11262-2017 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение». Испытания проводили на испытательной универсальной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000 (производство Тайвань) при температуре 293 К и скорости деформации ~ 2×10^{-3} с$^{-1}$.

Огнестойкость (время затухания горения) определена на приборе UL-94 фирмы Noselab (Италия) согласно ISO UL94.

Результаты и обсуждение

Определить показатель Херста *H* можно согласно уравнению [6]:

$$H = 2 - D_f , \qquad (1)$$

где D_f – фрактальная размерность агрегатов частиц нанонаполнителя, которая физически строго характеризует структуру указанных агрегатов.

В свою очередь, величина D_f определяется с помощью следующего соотношения [5]

$$\frac{E_н}{E_м} = 1 + 17 D_f^2 \varphi_н , \qquad (2)$$

где $E_н$ и $E_м$ – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно (отношение $E_н/E_м$ принято называть степенью усиления нанокомпозита), $\varphi_н$ – объемное содержание нанонаполнителя, определяемое согласно формуле [8]

$$\varphi_н = \left[1 + \left(\frac{\rho_н}{\rho_м}\right)\left(\frac{100 - W_н}{W_н}\right)\right]^{-1} , \qquad (3)$$

где $\rho_н$ и $\rho_м$ – плотность нанонаполнителя и матричного полимера, соответственно (отношение ($\rho_н/\rho_м$) принято равным 2,2 [8]), $W_н$ – массовое содержание нанонаполнителя, масс. %.

На *рисунке 1* приведены две зависимости – показателя Херста *H* и скорости горения $U_{гор}$ от объемного содержания нанонаполнителя $\varphi_н$ для нанокомпозитов ПЭВП/УНТ. Обращают на себя внимание две особенности этого графика.

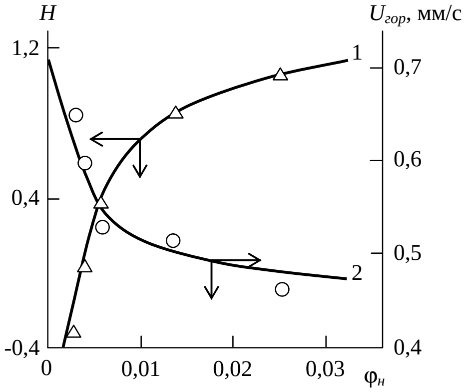


Рисунок 1 – Зависимость показателя Херста *H* (1) и скорости горения $U_{гор}$ (2) от объемного содержания нанонаполнителя $\varphi_н$ для нанокомпозитов ПЭВП/УНТ

Во-первых, при малых содержаниях УНТ ($\varphi_н \le 0{,}008$) достигается граничная величина H=0,5. Как отмечалось выше, при $H \le 0{,}5$, т. е. при $\varphi_н \le 0{,}008$, процесс горения описывается в рамках динамики случайного (гауссова) процесса на его начальных стадиях, а при H>0,5 или $\varphi_н$>0,008 происходит переход к описанию этого процесса в рамках динамической системы с детерминированным хаосом, имеющим фрактальную временную структуру [1].

Во-вторых, наиболее важным и имеющим практическое значение аспектом является четко выраженная на *рисунке 1* антибатность зависимостей $H(\varphi_н)$ и $U_{гор}(\varphi_н)$. Это означает определяющее влияние структурного состояния нанокомпозита, выраженного структурным состоянием агрегатов углеродных нанотрубок, на процесс горения этих наноматериалов. В интервале H<0,5, т. е. в режиме динамически случайного бесструктурного процесса на его начальных стадиях, наблюдается сильное снижение скорости горения нанокомпозитов ПЭВП/УНТ с градиентом $dU_{гор}/d\varphi_н$=25 мм/с. При H>0,5, т. е. в режиме динамической системы с детерминированным хаосом, это снижение существенно замедляется, достигая градиента $dU_{гор}/d\varphi_н$=3 мм/с, т. е. почти на порядок меньше. С практической точки зрения это означает, что реализация первого из указанных режимов для повышения огнестойкости нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки является предпочтительной.

Следовательно, для достижения желаемого эффекта повышения огнестойкости или снижения скорости горения следует использовать нанокомпозиты ПЭВП/УНТ с содержанием нанонаполнителя $\varphi_н \approx 0{,}008$, в которых реализуется случайный (гауссов) бесструктурный режим горения. Такой результат может быть достигнут при D_f =1,5 согласно уравнению (1). Отметим важную особенность фрактальных структур с размерностью $D_f \le 1{,}5$, которые являются проницаемыми (прозрачными), поскольку они позволяют полное взаимопроникновение любых структур [6]. Следовательно, указанный выше переход от одного режима горения к другому связан с возможностью проникновения реагентов (в частности, необходимого для горения кислорода) во внутренние области агрегатов УНТ.

Вторым аспектом вариации показателя Херста H является диффузионный [3]. Показатель H можно представить следующим образом [9]

$$H = \frac{1}{2+\theta}, \tag{4}$$

где θ – показатель связности системы, характеризующий ее структурные аспекты.

Из уравнения (4) следует, что при H=0,5 θ=0, при H<0,5 величина θ является положительной, при H>0,5 – отрицательной. Условие θ>0 означает, что в процессе горения нанокомпозит представляет собой линейно связанную систему, все точки которой доступны для молекул реагентов [9]. Это приводит к тому, что среднеквадратичное смещение молекул кислорода отстает от реальной продолжительности и скорость горения замедляется. При θ<0 горящий материал распадается на ряд асимптотически линейно связанных подсистем и блуждание молекул кислорода возможно только в пределах «своей» подсистемы [10]. Это приводит к тому, что среднеквадратичное смещение указанных молекул опережает реальное время, снижая скорость горения. Такая ситуация определяет переход от медленной аномальной диффузии к быстрой, что связано с упомянутым выше формированием проницаемых («прозрачных») агрегатов УНТ и приводит к более медленному снижению скорости горения (см. *рисунок 1*).

Выводы

Результаты настоящей работы продемонстрировали существенное повышение огнестойкости (снижение скорости горения) полиэтилена высокой плотности при введении ультрамалых добавок углеродных нанотрубок (на 27 % при добавке УНТ < 1,0 масс. %). Это является выгодным с практической точки зрения, поскольку малые концентрации этого нанонаполнителя снижают стоимость такой модификации и практически не ухудшают перерабатываемость полимера. Полученный эффект с физической точки зрения определяется режимом динамического случайного (гауссова) процесса при величине показателя Херста менее 0,5, что приводит к реализации медленной аномальной диффузии оксиданта в структуре нанокомпозита. Величина показателя Херста легко регулируется изменением содержания углеродных нанотрубок.

Библиография

1. Карманов А.П., Матвеев Д.В., Монаков Ю.Б. Динамика полимеризации мономерных предшественников гваяцильных лигнинов // Доклады АН. 2001. Т. 380, № 5. С. 635–638.

2. Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В. Фрактальная динамика сшивания эпоксиполимеров в присутствии углеродных нанотрубок // Динамика сложных систем – XXI век. 2019. Т. 13, № 1. С. 13–16.

3. Долбин И.В., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Структурная модель огнестойкости нанокомпозитов полимер-органоглина // Теплофизика высоких температур. 2015. Т. 53, № 4. С. 585–588.

4. Козлов Г.В., Долбин И.В., Карнет Ю.Н., Власов А.Н., Долбин И.И. Моделирование углеродных нанотрубок (нановолокон) как макромолекулярных клубков – модель свободносочлененной цепи // Механика композиционных материалов и конструкций. 2025. Т. 31, № 1. С. 74–81.

5. Долбин И.И., Кумышева Ю.А., Казанчева Л.А., Долбин И.В., Давыдова В.В. Пропорциональность содержания нанонаполнителя и межфазных областей в полимерных нанокомпозитах // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2025. Т. 15, № 3. С. 34–39.

6. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. 256 с.

7. Козлов Г.В., Долбин И.В., Магомедов Гус.М. Закономерности агрегации 2D-нанонаполнителя в полимерных нанокомпозитах // Физика и химия стекла. 2023. Т. 49, № 4. С. 471–476.

8. Jeong W., Kessler M.P. Toughness enhancement in ROMP functionalized carbon nanotube/polydicyclopentadiene composites // Chem. Mater. 2008. V. 20, N 22. P. 7060–7068.

9. Зеленый Л.М., Милованов А.В. Фрактальная топология и странная кинетика: от теории перколяции к проблемам космической электродинамики // Успехи физических наук. 2004. Т. 174, № 8. С. 809–842.

10. Козлов Г.В., Заиков Г.Е., Микитаев А.К. Фрактальный анализ процесса газопереноса в полимерах. Теория и практические применения. М.: Наука, 2009. 199 с.

УДК 533.924

СВОЙСТВА ПЛЕНОК ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ СФОРМИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИЛАНА И ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

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

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

*natasha07_2002@mail.ru

Аннотация. *Проведено исследование зависимости скорости роста, скорости травления, напряжения пробоя и плотности пленок двуокиси кремния от процентного содержания силана SiH_4 в газовой смеси для разных значений температуры. Показано, что с возрастанием температуры осаждения и увеличением содержания силана в газовой смеси повышается плотность пленок двуокиси кремния и улучшается их стехиометрия, а применение реакции пиролиза силана в присутствии двуокиси углерода (в качестве окислителя) позволяет формировать на кремниевых подложках пленки двуокиси кремния идентичные с термическим окислом.*

Ключевые слова: осаждение, двуокись кремния, пиролиз, плотность пленок, стехиометрия, напряжения пробоя, адгезия

PROPERTIES OF SILICON DIOXIDE FILMS FORMED USING SILANE AND CARBON DIOXIDE

Cherkesova N.V., Mustafayev G.A., Mustafayev A.G.

Kabardino-Balkarian State University

Abstract. *A study was conducted on the dependence of the growth rate, etching rate, breakdown voltage, and density of silicon dioxide films on the percentage of silane SiH_4 in the gas mixture for different temperature values. It was shown that with increasing deposition temperature and silane content in the gas mixture, the density of silicon dioxide films increases and their stoichiometry improves. The application of silane pyrolysis in the presence of carbon dioxide (as an oxidizer) allows the formation of silicon dioxide films on silicon substrates that are identical to thermally grown oxide.*

Keywords: deposition, silicon dioxide, pyrolysis, film density, stoichiometry, breakdown voltage, adhesion

Введение

Двуокись кремния SiO_2 является ключевым диэлектриком в кремниевых приборах. Оксид кремния применяется в микроэлектронике (кремниевые приборы), оптоэлектронике (стекловолокно, лазеры) и акустоэлектронике (кварц) [1–7].

При формировании слоя окисла в системе реактора обычно остаются следы окислителя, дающие впоследствии нежелательные результаты. Поэтому осаждение или выращивание слоя двуокиси кремния, как правило, производят в отдельном реакторе, с промежуточной химической отмывкой подложек.

Процесс формирования слоя двуокиси кремния с использованием пиролиза силана в присутствии двуокиси углерода можно проводить непосредственно в реакторе для выращивания эпитаксиальных поликристаллических и диэлектрических пленок [1, 3, 6].

Результаты и обсуждение

На держателе размещали кремниевые подложки с ориентацией (111), легированных фосфором до 4,5-7,5 Ом.·см. После загрузки подложек объем реактора заполняли водородом и нагревали до 1100 °C для удаления остатков загрязняющих веществ. Через 5 мин устанавливали температуру, необходимую для проведения пиролиза и в реактор подавали смесь силана с двуокисью углерода**,** в потоке водорода (24 л/мин) [8]; при указанных условиях скорость осаждения окисла практически не зависела от расхода смеси силана с двуокисью углерода.

Результаты исследований представлены на *рисунках 1–4*.

На *рисунке 1* показаны зависимости скорости роста пленки двуокиси кремния от процентного содержания силана SiH_4 в газовой смеси для разных значений температуры.

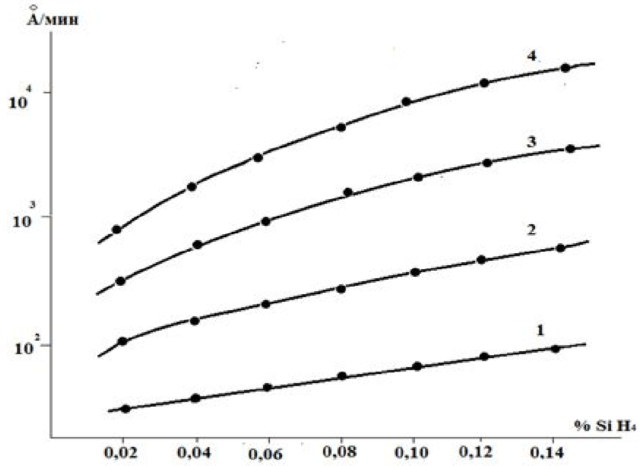


Рисунок 1 – Зависимости скорости роста пленки двуокиси кремния от процентного содержания силана в газовой смеси для разных значений температуры: 1 – 700 °C, 2 – 800 °C, 3 – 900 °C, 4 – 1100 °C

Исследование ИК-спектров полученных образцов показало, что с возрастанием температуры осаждения и увеличением содержания силана в газовой смеси повышается плотность пленок двуокиси кремния и улучшается их стехиометрия. Для температуры осаждения 1100 °C характеристики спектров не отличались от таковых для пленок двуокиси кремния, полученных путем термического окисления кремния в парах воды.

На *рисунке 2* показаны зависимости плотности пленок двуокиси кремния от процентного содержания силана *SiH_4* в газовой смеси для разных значений температуры осаждения; плотность пленок определяли гравиметрическим методом**,** а затем по ИК-спектрам. Более высокие значения плотности пленок на *рисунке 2* (по сравнению с термическим окислом) можно объяснить присутствием в них свободного кремния, так как осаждение кремния должно происходить уже при температуре около 500 °C [4].

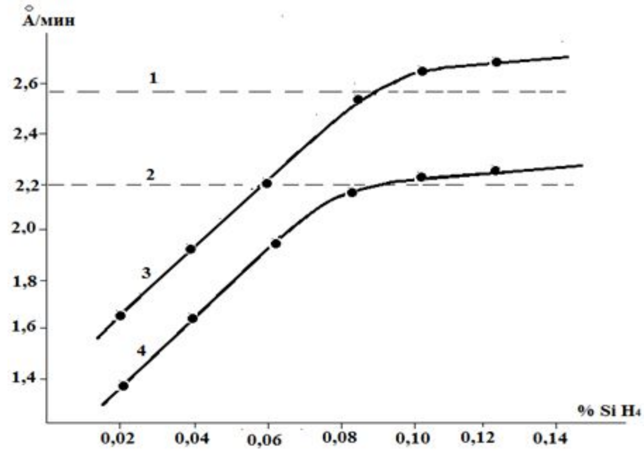


Рисунок 2 – Зависимости плотности пленок двуокиси кремния *(единица измерения плотности пленок по оси ординат не А/мин, а см$^{-2}$)* от процентного содержания силана SiH_4 в газовой смеси для разных значений температуры осаждения: 1 – термический окисел; 2 – кварцевое стекло, 3 – 1100 °C, 4 – 900 °C, при CO_2/SiH_4=100/1

На *рисунке 3* показаны зависимости скорости травления пленок двуокиси кремния в растворе фтористоводородной кислоты при 22 °C от процентного содержания силана SiH_4 в газовой смеси для разных значений температуры осаждения; пунктиром обозначена скорость травления термического окисла.

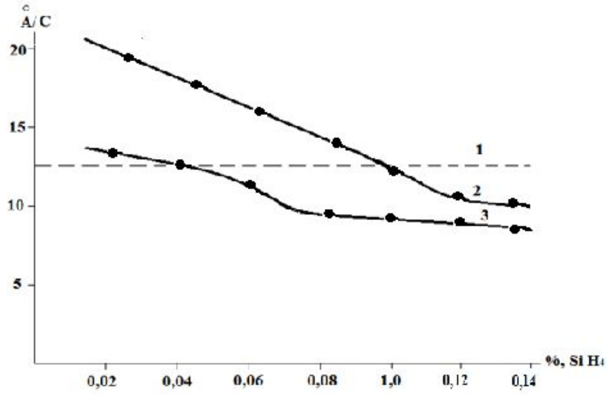


Рисунок 3 – Зависимости скорости травления пленок двуокиси кремния в растворе фтористоводородной кислоты при 22 °C от процентного содержания силана SiH_4 в газовой смеси для разных значений температуры осаждения: 1 – скорость травления термического окисла, 2 – 800 °C, 3 – 1100 °C, при CO_2/SiH_4=100/1

Скорость травления пленок, сформированных при температуре осаждения 700 °C, превышала 25 $\overset{0}{A}$/с. Несколько меньшую (по сравнению с термическим окислом) скорость травления пленок, сформированных при высоких значениях температуры осаждения, можно объяснить присутствием в них свободного кремния [1, 3].

На *рисунке 4* показаны зависимости напряжения пробоя E_{BD} полученных пленок от температуры осаждения для различных значений процентного содержания силана в газовой смеси; пунктиром обозначено напряжение пробоя для термического окисла. Вольт-фарадные измерения показали, что плотность поверхностных состояний для полученных пленок не превышает $4{,}3\times10^{11}$ см$^{-2}$ при средней плотности $1{,}5\times10^{11}$ см$^{-2}$; средняя плотность поверхностных состояний для термического окисла составляет $2{,}5\times10^{11}$ см$^{-2}$ [4, 5]

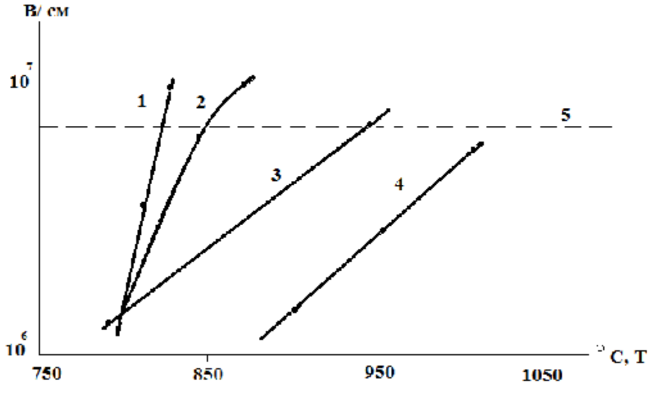


Рисунок 4 – Зависимости напряжения пробоя E_{BD} пленок от температуры осаждения для различных значений процентного содержания силана в газовой смеси при CO_2/SiH_4=100/1 в потоке водорода (24 л/мин): 1 – 0,06 % SiH_4, 2 – 0,08 % SiH_4, 3 – 0,12 % SiH_4, 4 – 0,16 % SiH_4,;
пунктиром обозначено напряжение пробоя для термического окисла

Какие-либо гистерезисные явления (при комнатной температуре) в результате изменения полярности постоянного напряжения на изготовленных с применением исследуемых пленок МОП конденсаторах (50 В) не обнаружены, также не установлено наличие зависимости плотности поверхностных состояний от температуры осаждения и содержания силана в газовой смеси.

Полученные пленки двуокиси кремния обладают хорошей адгезией к подложке и имеют ровную поверхность; на хорошую адгезию пленок также указывают результаты термоциклирования с нагревом до 1200 °С. При толщине 2-4 мкм они не имели трещин, тогда как пленки окисла, сформированные с применением пиролиза силана в присутствии кислорода, растрескиваются с приближением их толщины к 2 мкм.

Плотность точечных дефектов для полученных пленок, по-видимому, не является функцией температуры осаждения и содержания силана в газовой смеси, но зависит от толщины пленки и составляет от 24–30 $см^{-2}$ для 0,05 мкм до 2–3 $см^{-2}$; для 0,5 мкм соответствующие значения для пленок термического окисла равны 30 и 4-5 $см^{-2}$.

Выводы

1. Применение реакции пиролиза силана в присутствии двуокиси углерода (в качестве окислителя) позволяет формировать на кремниевых подложках пленки двуокиси кремния, идентичные с термическим окислом.

2. Пиролиз силана в присутствии двуокиси углерода можно проводить в реакторах для выращивания полупроводниковых и диэлектрических пленок.

3. С возрастанием температуры осаждения и увеличением содержания силана в газовой смеси повышается плотность пленок двуокиси кремния.

Библиография

1. Красников Г.Я. Конструктивно-технологические особенности субмикронных МОП-транзисторов. М.: Техносфера, 2011. 800 с.

2. Mustafaev G.A., Mustafaev A. G., Cherkesova N.V. Thin Layers of Oxide Coating in Very-Large-Scale Integration // AER-Advances in Engineering Research. 2018. V. 177. P. 377–379.

3. Зятьков И.И., Кривошеева А.Н. Базовые процессы планарной технологии [Электронный ресурс]: электрон. учеб. пособие. 2018. 1 эл. опт. диск (CDROM).

4. Технология СБИС: в 2 кн. / под ред. С. Зи / пер. с англ. под ред. Ю.Д. Чистякова. М.: Мир, 1986. 453 с.

5. Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В. Трехмерные интегральные схемы: учебное пособие. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2016. 89 с.

6. Гриценко В.А., Тысченко И.Е., Попов В.П., Перевалов Т.В. Диэлектрики в наноэлектронике. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2010. 257 с.

7. Ioannou D.P., Ioannou D.E. Some issues of hot-carrier degradation and negative bias temperature instability of advanced SOI CMOS transistors // Solid State Electron. 2007. V. 51, N 2. P. 268–277.

8. Патент РФ № 2723982 Способ изготовления полупроводникового прибора / Г.А. Мустафаев, А.Г. Мустафаев, Н.В. Черкесова. Опубл. 18.06.2020. Бюлл. № 17.

УДК 53.096

СТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В МАТРИЦЕ ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА С ПРИМЕСЯМИ СЕРНИСТОГО КАДМИЯ

***Калмыков Р.М., Жекамухов З.А., Кармоков А.М.**

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

*kalmykov.rustam@yandex.ru

Аннотация. *Исследованы структурные и фазовые изменения в теллуриде свинца с присадками сернистого кадмия. Показано, что в молекулах, образующих новые фазы, наблюдается изменение кристаллических структур и параметров решетки. Чем больше концентрация этих примесных атомов, тем больше параметр решетки для фазы CdTe, имеющей структуру сфалерита. При увеличении концентрации примеси сернистого кадмия образуются новые трехкомпонентные фазы без содержания свинца, которые можно представить в виде твердого раствора переменного состава.*

Ключевые слова: теллурид свинца, термоэлектрический материал, сульфид кадмия, кристаллическая решетка, рентгенофазовый анализ, параметры решетки

STRUCTURAL AND PHASE CHANGES IN A LEAD TELLURIDE MATRIX WITH ADDITIVES OF CADMIUM SULPHIDE

Kalmykov R.M., Zhekamukhov Z.A., Karmokov A.M.

Kabardino-Balkarian State University

Abstract. *Structural and phase changes in lead telluride with cadmium sulfide additives have been studied. It has been shown that the crystal structures and lattice parameters of the molecules forming new phases change. The higher the concentration of these impurity atoms, the larger the lattice parameter a for the CdTe phase with the sphalerite structure. As the concentration of cadmium sulfide increases, new three-component phases without lead content are formed, which can be represented as a solid solution with variable composition.*

Keywords: lead telluride, thermoelectric material, cadmium sulfide, crystal cell, X-ray phase analysis, lattice parameter

Функциональные свойства сплавов полупроводниковых соединений имеют особенности, отличные от других сплавов, и многие из них применяются в возобновляемой энергетике в качестве преобразователей тепловых энергий в электрическую и наоборот [1-4]. Одним из таких перспективных материалов является теллурид свинца (PbTe) с примесями различных металлов и полупроводниковых соединений, например сернистый кадмий. Однако диаграмма состояния этой системы мало изучена и требуются дополнительные исследования. Полупроводниковые свойства подобных сплавов существенно определяются особенностями их фазовых диаграмм. При условии одинаковой чистоты исходных элементов тип проводимости и концентрация носителей зарядов полученных соединений зависят от технологии приготовления материалов. Анализ диаграммы состояния показывает, что сплавы на основе теллурида свинца относятся к соединениям типа $A^{IV}B^{VI}$, которые могут существовать не только при точном стехиометрическом соотношении компонентов, но и в некоторой заметной степени отклонения от него [5]. В системе Pb–Te максимальная температура плавления (924 °C) сдвинута в сторону составов с избытком Te (50,002 ат.%). Диаграммы состояния такого типа, с отклонением максимальной температуры плавления от стехиометрического состава, характерны для соединений, склонных к образованию дефектов, и часто наблюдаются среди различных халькогенидов. Кристаллическая структура соединения имеет вид хлорида натрия (NaCl).

Сернистый кадмий (CdS) относится к соединениям типа $A^{II}B^{VI}$, которые являются широкозонными полупроводниками с наличием прямых переходов. Как правило, этот класс соединений имеет несколько модификаций, из которых основными для всех являются сфалерит и вюрцит. Эти структуры очень близки между собой и характеризуются одинаковыми координационными числами. Для всей группы соединений данного типа сфалеритная структура является низкотемпературной модификацией, а вюрцитная – высокотемпературной.

Отклонения состава соединений типа $A^{II}B^{VI}$ от стехиометрии существенно влияют на тип проводимости и электрофизические свойства материалов [6–8]. Поэтому этот класс соединений характеризуют как фазы переменного состава, для которых термодинамические условия равновесия в системе кристалл-газ имеют первостепенное значение.

В настоящей работе рассматриваются методические особенности и способ получения сплавов на основе PbTe с присадками CdS при ультразвуковом воздействии на расплав.

Для получения сплавов использовалась экспериментальная установка, блок-схема которой представлена на *рисунке 1*.

По указанной методике были приготовлены образцы PbTe с добавками CdS различных мольных концентраций (1, 3, 5, 8 и 10 мол %). В качестве исходных компонентов использовались свинец особой чистоты (99,999 %), теллур особой чистоты (99,999 %) и сернистый кадмий особой чистоты.

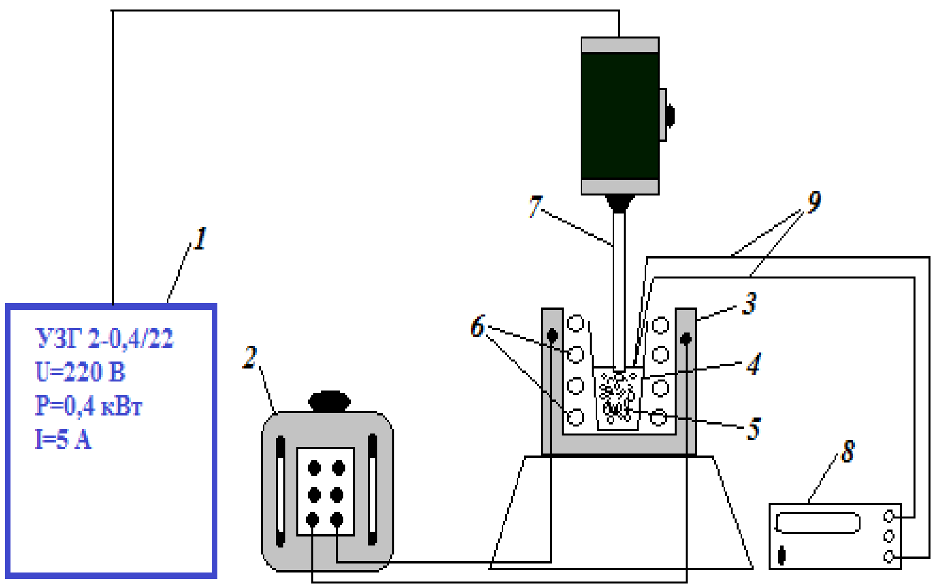


Рисунок 1 – Блок-схема экспериментальной установки: *1* – ультразвуковой генератор; *2* – источник питания; *3* – нагревательный элемент; *4* – тигель с расплавом; *5* – расплав; *6* – спираль нихромовая; *7* – волновод; *8* – датчик температуры; *9* – термопара

Методика приготовления исследованных материалов более подробно описана в [9, 10]. Процесс синтеза проводился под флюсом буры при температуре 1183 К. Образовавшийся расплав подвергался ультразвуковому воздействию частотой 22 кГц и мощностью 400 Вт. Далее расплав выдерживался в течение 15 мин при температуре 1203 К. Полученный расплав охлаждался со скоростью 130 град/мин до температуры 823 К, после чего подвергался гомогенизирующему отжигу в течение 8 часов. В целях стабилизации структуры, исследуемые образцы подвергались повторному изотермическому отжигу в течение 10 часов при температуре 750 К.

Рентгенофазовый анализ образцов проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 центра коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» КБГУ [11]. Результаты исследования фазового состава сплавов различных CdS в PbTe представлены в *таблице 1*.

Таблица 1 – Результаты рентгенофазового анализа исследованных материалов

Конц. CdS в PbTe, %	Фазы в сплавах	Индекс грани	Класс симметрии	Параметры решетки	Объем	Плотность
0	PbTe	Куб.	Fm-3m	*a*=6,45900	269,46	8,253
1	PbTe $(Cd_{0,16}Pb_{0,84})Te$ CdTe $Pb(S_{0,6}\ Te_{0,4})$	Куб. Куб. Куб. Куб.	Fm-3m Fm-3m F-43m Fm-3m	*a*=6,45900 *a*=6.45400 *a*=6,41000 *a*=6,46000	269,46 268,84 278,45 269,59	8,253 8,272 5,725 8,249
3	PbTe $Cd(S_{0,6}\ Te_{0,4})$ CdTe $(Cd_{0,06}Pb_{0,94})S$	Куб. Гексаг. Куб. Куб.	Fm-3m P63mc F-43m Fm-3m	*a*=6.46100 *a*=4,40430 *c*=7,20530 *a*=6,43000 *a*=6,10500	269,71 121,04 278,45 117,87	8,245 5,784 5,725 5,803
5	PbTe $CdS_{0,6}\ Te_{0,4}$ CdTe	Куб. Куб. Куб.	Fm-3m F-43m Fm-3m	*a*=6,45410 *a*=6,43140 *a*=6,45000	268,85 266,02 263,37	8,245 5,871 6,053
8	CdTe PbTe $CdS_{0,9}\ Te_{0,1}$	Куб. Куб. Куб.	Fm-3m Fm-3m F-43m	*a*=6,46300 *a*=6,43900 *a*=6,46140	263,37 266,97 266,02	6,053 8,150 5,871
10	PbTe CdTe $Cd(S_{0,6}\ Te_{0,4})$ $Cd(S_{0,7}\ Te_{0,3})$	Куб. Куб. Гексаг. Гексаг.	Fm-3m F-43m P63mc P63mc	*a*=6,45900 *a*=6,48000 *a*=4,42430 *c*=7,20530 *a*=4,36000 *c*=7,16000	269,46 272,10 121,04 117,87	8,190 5,859 5,784 5,803

Рентгеноструктурные исследования показывают, что в результате изотермического отжига в образцах образуются несколько полупроводниковых соединений. Сохраняется PbTe с кубической сингонией и при концентрации 1 мол % образуется новая фаза CdTe со структурой сфалерита. Параметры решетки чистых соединений согласуются с данными [12]. В обеих фазах с увеличением в сплаве концентрация CdS изменяются параметры решетки (*рисунок 2*).

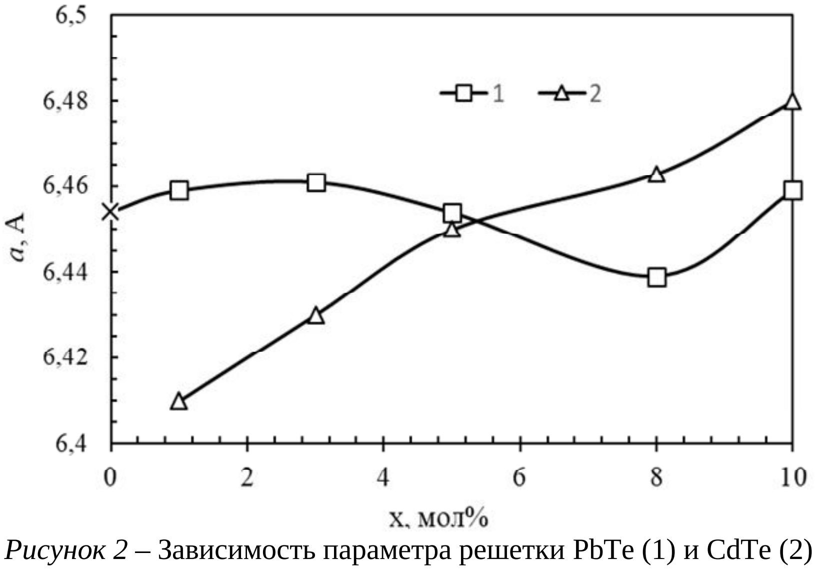


Рисунок 2 – Зависимость параметра решетки PbTe (1) и CdTe (2) от концентрации CdS в четырехкомпонентной системе PbTe–CdS

В концентрационной зависимости PbTe имеет минимум при концентрации CdS (8 мол %), а в CdTe наблюдается монотонное возрастание параметра решетки с увеличением концентрации. Причем для фазы CdTe при меньших концентрациях (1 и 3 мол %) значения объема больше и плотность меньше, чем в других соединениях. Эти изменения, очевидно, связаны с образованием новых трехкомпонентных сплавов полупроводниковых соединений с кубической сингонией: $(Cd_{0,16}Pb_{0,84})Te$; $Pb(S_{0,6}Te_{0,4})$; $(Cd_{0,06}Pb_{0,94})S$ и трех соединений с гексагональной сингонией $Cd(S_{1-x}\,Te_x)$ со значениями x=0,1, 0,3 и 0,4 образующиеся при различных концентрациях CdS в PbTe. Первые три соединения с содержанием Pb образуются только при концентрациях CdS в сплаве до 3 мол %. В этих пределах наблюдается небольшое возрастание параметра решетки в структуре PbTe. При более высоких концентрациях CdS в сплаве эти фазы не обнаруживаются и формируются новые трехкомпонентные фазы без содержания свинца, но с преобладанием кадмия, т. е. $CdS_{0,6}Te_{0,4}$, $CdS_{0,9}Te_{0,1}$ $CdS_{0,7}Te_{0,3}$, которые можно представить в виде твердого раствора переменного состава $CdS_{1-x}Te_x$.

Таким образом, использованная в настоящей работе технология приготовления поликристаллических полупроводниковых материалов на основе теллурида свинца позволяет получать однородные образцы для высокотемпературных областей применения. Показано, что в молекулах образующихся новых фаз наблюдается изменение кристаллических структур и параметров решетки. Причем чем больше концентрация этих примесных атомов, тем больше параметр решетки *a* для фазы CdTe, имеющей структуру сфалерита. При увеличении концентрации примеси CdS образуются новые трехкомпонентные фазы без содержания свинца, которые можно представить в виде твердого раствора переменного состава $CdS_{1-x}Te_x$. Легирующая примесь и основная матрица характеризуются различными кристаллическими структурами и типами связей, однако в ограниченных количествах они смешиваются в твердом состоянии.

Библиография

1. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. М.: Наука, 1968. 382 с.
2. Зимин С.П., Горлачев Е.С. Наноструктурированные халькогениды свинца. Ярославль: ЯрГУ, 2011. 232 с.
3. Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // УФН. 2010. Т. 180, № 8. С. 821–837.
4. Калмыков Р.М. Влияние примеси CdSe на термоэлектрические свойства сплавов PbTe: дис… канд. физ.-мат. наук. Нальчик, 2020. 146 с.
5. Чижиков Д.М. Теллур и теллуриды. М.: Наука, 1966. 286 с.
6. Калмыков Р.М., Кармоков А.М., Шомахов З.В., Кармокова Р.Ю. Исследования влияния примеси CdSe на температурные зависимости термоэлектрических свойств сплавов PbTe // Прикладная физика. 2020. № 3. С. 52–56.
7. Калмыков Р.М., Кармоков А.М., Шомахов З.В., Дышекова А.Х. Наноразмерные структуры в матрице PbTe с примесями CdSe // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2021. № 13. С. 187–196.
8. Калмыков Р.М., Кармоков А.М., Шомахов З.В., Кармокова Р.Ю. Исследования изменения проводимости твердых растворов на основе PbTe с примесями CdSe // Прикладная физика. 2023. № 1. С. 56–60.
9. Калмыков Р.М., Кармоков А.М. Методические особенности синтеза полупроводниковых сплавов на основе теллурида свинца // Известия КБГУ. 2016. Т. 6, № 4. С. 31–34.
10. Калмыков Р.М., Кармоков А.М. Способ получения термоэлектрического материала для термоэлектрических генераторных устройств на основе теллурида свинца // Патент на изобретение № 2642890. Опубликовано: 29.01.2018. 6 с.
11. Дифрактометр рентгеновский ДРОН-6. Руководство по эксплуатации Я61.210.074 РЭ. СПб.: Научно-производственное предприятие Буревестник. 2002. 56 с.
12. Шаров М.К. ТермоЭДС и удельная электропроводность твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xTe$ // Перспективные материалы. 2011. № 2. С. 17–20.

УДК 535:37:548.0

МЕТОДИКА СИНТЕЗА МИКРОКРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА РАЗЛИЧНЫХ ОГРАНОК

Карданова З.И., Азизов И.К., Савинцев А.П.*, Дышеков А.А.

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

pnr@kbsu.ru

Аннотация. *В работе опробованы различные методы получения микрокристаллов галогенидов серебра различных огранок. Проведен анализ полученных плоских микрокристаллов.*

Ключевые слова: плоские микрокристаллы, синтез микрокристаллов, двухструйнная кристаллизация, галогениды серебра

A METHOD FOR SYNTHESIS OF MICROCRYSTALS OF SILVER HALIDES OF VARIOUS CUTTINGS

Kardanova Z.I., Azizov I.K., Savintsev A.P., Dyshekov A.A.

Kabardino-Balkarian State University

Abstract. *The study tested various methods for producing silver halide microcrystals of varying cuts. The resulting flat microcrystals were analyzed.*

Keywords: flat microcrystals, microcrystal synthesis, two-jet crystallization, silver halides

Введение

Известно, что микрокристаллы галогенидов серебра (AgBr, AgCl, AgI и их смеси), диспергированные в желатиновой матрице, являются важным компонентом фотографических эмульсий. Эти кристаллы определяют основные сенситометрические характеристики фотографических материалов, а, следовательно, и их информационные возможности.

Фотографические характеристики галогенсеребряных регистрирующих материалов зависят от ряда параметров микрокристаллов: формы и распределения по размерам, особенностей строения микро- и макроструктур, состав галогенидов и их пространственного распределения в пределах каждого кристалла, наличия различных микроскопических примесей, а также общей концентрации микрокристаллов в объеме.

В течение многих лет технология создания галогенсеребряных фотографических систем совершенствовалась исключительно на основе экспериментальных данных [1]. Систематическое исследование механизмов образования и роста микрокристаллов галогенидов серебра (МК AgHal), а также их морфологии, макро- и микроструктуры, велось с целью поиски регулирования формой, гранулометрическим составом и кристаллографической однородностью этих систем. Кроме того, изучалось влияние микропримесей на фотографический процесс.

В результате этот метод неизменно приводил к получению неоднородного как по форме, так и по размерам МК AgHal. Именно этим методом (получившим название двухструйной кристаллизации или эмульсификации) были впервые получены фотографические системы, содержащие микрокристаллы кубической формы [2].

Проводились интенсивные работы по исследованию закономерностей кристаллизации однородных изометрических микрокристаллов AgHal.

Большой вклад в кристаллографические исследования внесли учёные компании Agfa-Gevaert Э. Клейн и Э. Мойсар [3]; благодаря их усилиям были впервые синтезированы однородные фотографические эмульсии с МК кубической и октаэдрической огранкой.

Затем были синтезированы МК AgBr всех семи форм. Д. Маскаски в [4] показал, что при двухструйной кристаллизации (при контролируемых величинах pBr = 2,8–3,0) можно синтезировать МК кубической (100) формы, а при pBr =1,4–1,6 – МК октаэдрической (111) формы. Затем с использованием модификаторов роста были получены МК в форме ромбододекаэдров, икосатетраэдров, трисоктаэдров, тетрагексаэдров и гексаоктаэдров [3].

Огранка монодисперсных микрокристаллов, полученных двухструйнным методом кристаллизации, определялась с помощью электронного микроскопа по внешней форме (*рисунки 1, 2*). Рентгеноструктурный анализ таких микрокристаллов $\tilde{d} = 0{,}35\ мк$ показал, что параметр решётки кубической ячейки совпадает со значением AgBr монокристалла $a = 5{,}7745 \pm 0{,}005\ A$ в пределах точности измерения $\pm 0{,}005\ A$.

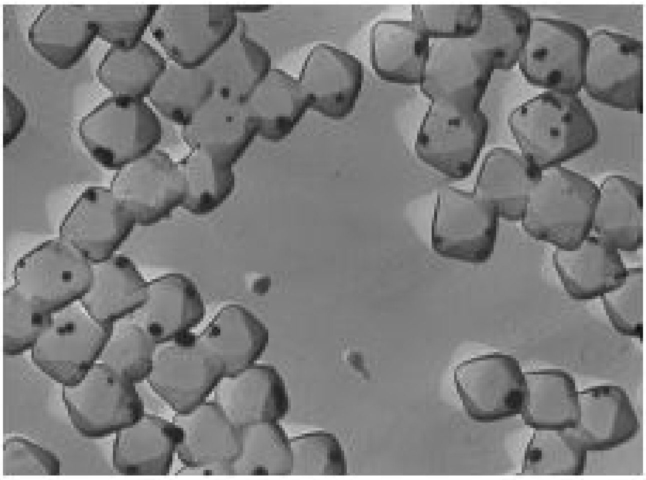


Рисунок 1 – Монодисперсные AgBr микрокристаллы с огранкой $\{100\}$ (увеличение в 20 000 раз)

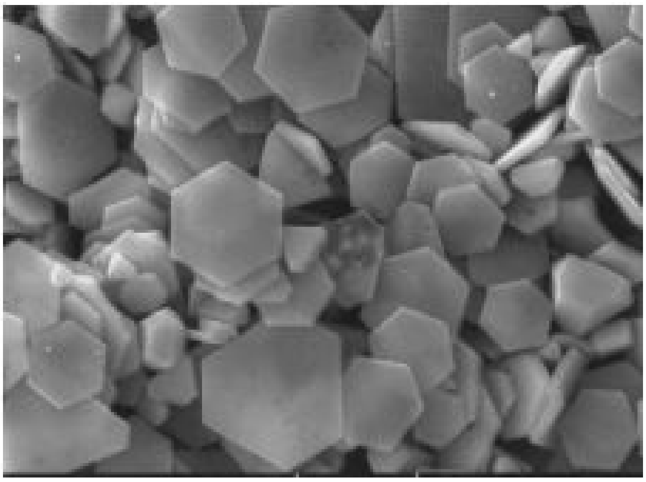


Рисунок 2 – Монодисперсные AgBr микрокристаллы с огранкой $\{111\}$ (увеличение в 20 000 раз)

Огранку полидисперных микрокристаллов трудно определить за счет своеобразности форм микрокристаллов. В то же время представляется возможным определить огранку большой плоскости таблитчатого микрокристалла.

Результаты исследований и их обсуждение

При формировании плоских микрокристаллов бромида серебра методом одноструйной эмульсификации учитывались следующие факторы.

Плоские микрокристаллы бромида серебра образуются в условиях, в которых различные направления роста кристаллов физически не эквивалентны. Физическое несоответствие различных направлений в пространстве, в котором возникают и растут микрокристаллы AgBr во время одноструйного эмульгирования, иногда приводит к исчезновению беспорядка и возникновению преобладающих кристаллографических ориентаций.

Рентгенодифрактометрический анализ фотографических эмульсий, содержащих плоские кристаллы, показал существование определённой текстуры (*рисунок 3, 4*), оси ориентировки которой совпадают с направлением $\langle 111 \rangle$ В то же время при нанесении фотографической эмульсии на подложку AgBr микрокристаллы оседают на поверхности с большей гранью кристалла.

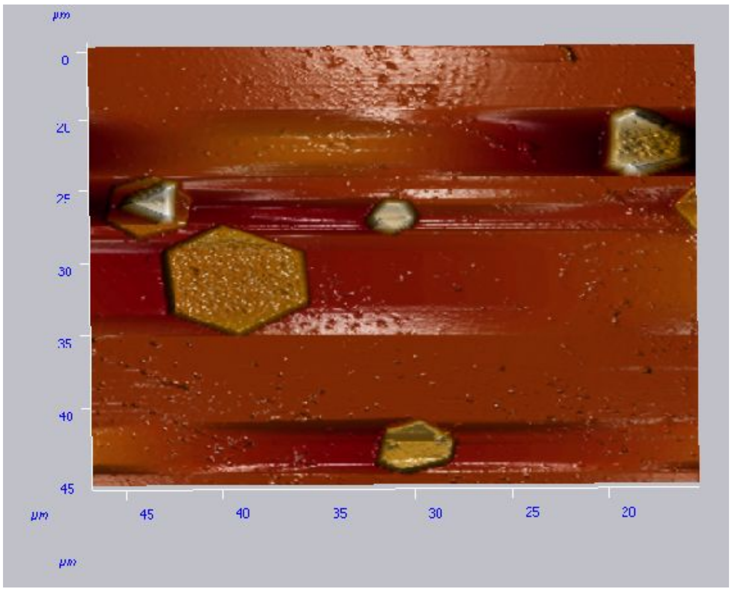


Рисунок 3 – Фото микрокристалла бромида серебра с линейным размером 370 мкм (увеличение в 20 000 раз)

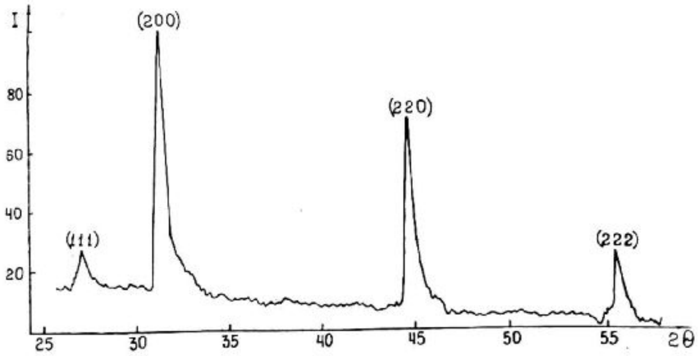


Рисунок 4 – Дифрактограмма от AgBr микрокристаллов с кубической огранкой

Если иметь в виду, что счетчик рентгеновского излучения фиксирует грани, параллельные поверхности образца, то из сопоставления этих экспериментальных данных можно заметить, что верхние и нижние огранки плоского микрокристалла ограничены гранями 111 [5].

Средняя толщина плоских микрокристаллов определялась по расширению рефлексов рентгеновского рассеяния от плоскостей $\{111\}$ микрокристаллов AgBr. При этом искомая ширина линии аддитивно складывается из расширения, вызванного конечными размерами кристалла и расширения из-за деформации решётки, которые можно вычислить по формуле [4, 6]:

$$\frac{B^2 \cos^2\theta}{\lambda^2} = \frac{1}{L^2_{(hkl)}} + \frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} \cdot \frac{n^2}{d^2}, \tag{1}$$

где $\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}}$ показывает искажение решётки, вследствие деформации и наличия напряжения,

n- порядок отражения, $B = (\Delta^2(2\theta) - \Delta^2_{эксп.}(2\theta))^{1/2}$.

В уравнении (1) содержатся два неизвестных L и E, поэтому далее мы записывали данное уравнение от двух порядков отражения – (222) и (111).

Тогда

$$E_{\langle 111\rangle} = \frac{a}{3\lambda}\sqrt{B^2_{222}cos^2\theta_2 - B^2_{111}cos^2\theta_1}. \qquad (2)$$

Соответственно для *L* можно получить

$$L_{\langle 111\rangle} = \left(\frac{B^2_{нн}}{\lambda^2}cos^2\theta_1 - \frac{\varepsilon^2}{d^2}\right)^{-\frac{1}{2}}. \qquad (3)$$

Подставляя все параметры в (2) и (3), мы получили значение толщины микрокристалла по направлению $\langle 111\rangle$ $L(A^0)$, а также относительную деформацию ε (*таблица 1*).

Таблица 1 – Значение толщины микрокристалла по направлению $\langle 111\rangle$ и относительная деформация

образец	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	$L(A^0)$
1	3,834	391
2	1,299	589

Точность метода составляет 15–20 %.

Полученное значение L хорошо соответствуют толщинам плоских микрокристаллов (*h*), оцененным по интерференционным окраскам по формуле нормально падающей волны

$$h = \frac{\lambda}{4n}.$$

Так для длины волны падающего излучения $\lambda = 550$ нм показатель преломления *n* = 2.28, а тогда *h* равна $603\,A^0$, и, с учетом окраски микрокристаллов, это соответствует полученным результатам.

Заключение

В представленной работе рассмотрена методика синтеза фотографических микрокристаллов AgHal различных огранок, а также анализируются результаты, полученные методом контролируемой двухструйной кристаллизации. Особое внимание уделено таким параметрам, как толщина микрокристалла в направлении $\langle 111\rangle$ и степень относительной деформации. Проведен анализ полученных плоских микрокристаллов AgHal, наблюдаемых в эксперименте и представленных в цитируемых работах. На основе проведенных исследований сделан вывод о том, что методика синтеза МК AgHal существенно влияет на состояние и состав их поверхности.

Библиография

1. Бреслав Ю.А. 150 лет классической технологии фотографических эмульсий // ЖНиПФиК. 1989. Т. 34, № 4. С. 246–250.

2. Maskasky J. The seven different kinds of crystal forms of photographic silver halides // J. Imaging Sci., 1986. V. 30, No 6. P. 247–254.

3. Бреслав Ю.А. Синтез и свойства плоских микрокристаллов галогенидов серебра. М.: НИИТЭХИМ, 1986. 204 с.

4. Уманский Я.С. Рентгенография металлов и полупроводников. М.: Металлургия, 1969. 432 с.

5. Ципинова А.Х., Шериева Э.Х., Азизов И.К. Деформационный отклик плоских микрокристаллов галогенида серебра AgBr на излучение видимого спектра // Прикладная физика. 2019. № 1. С. 77–81.

6. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М., 1961. 456 с.

УДК 543.429:57.08

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА БИОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ И РАДИОНУКЛИДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

[1]Реуцкая Н.С.*, [1]Калажоков Х.Х., [1,2]Гангапшев А.М., [1]Коков З.А., [1]Жиляева К.Б., [3]Дышеков А.Х.

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
[2]Баксанская нейтринная обсерватория Института ядерных исследований Российской академии наук
[3]Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В. М. Кокова

**_natalie@mail.ru*

Аннотация. *Разработана методика подготовки и исследования элементного состава биологических материалов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показана возможность измерения содержания радионуклидов в биологических материалах с помощью низкофоновой гамма-спектрометрии.*

Ключевые слова: элементный состав, метод РФЭС, радионуклиды, гамма-спектр, низкофоновый, биологический материал

STUDY OF THE ELEMENTAL COMPOSITION OF BIOLOGICAL MATERIALS BY METHODS OF PHOTOELECTRON AND RADIONUCLIDE SPECTROSCOPY

[1]Reutskaya N.S., [1]Kalazhokov Kh.Kh., [1,2]Gangapshev A.M., [1]Kokov Z.A., [1]Zhiliyeva K.B., [3]Dishekov A.Kh.

[1]Kabardino-Balkarian State University
[2]Baksan Neutrino Observatory of the Institute of Nuclear Research of the Russian Academy of Sciences
[3]Kabardino-Balkarian State Agrarian University

Abstract. *A method for preparing and studying the elemental composition of biological materials using X-ray photoelectron spectroscopy has been developed. The possibility of measuring radionuclide content in biological materials using low-background gamma spectrometry has been demonstrated.*

Keywords: elemental composition, XPS method, radionuclides, gamma spectrum, low-background, biological material

Знание элементного состава биологических материалов (БМ) критически важно, так как элементы формируют биомолекулы и участвуют в метаболизме, позволяя изучать клеточные процессы, понимать биогеохимические циклы и разрабатывать новые лекарственные препараты и др. [1, 2]. В работе предложена методика подготовки и исследования биологических материалов методами фотоэлектронной и радионуклидной спектроскопии.

1. Исследование элементного состава биологических материалов электронно-спектроскопическими методами

Выбор методов исследования элементного состава биологических материалов

В литературе встречаются решения задачи по определению элементного состава биологических материалов методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП) [3, 4] или методом рентгенофазового анализа (РФА) [5]. Эти методы дают усредненные значения концентраций определяемых компонентов по всему объему БМ. Известно, что состав поверхностного слоя может значительно отличаться от состава объема [6, 7]. Для разрешения вопроса о распределении компонентов между объемом и поверхностью изучаемого объекта в настоящее время разработаны уникальные методы – электронная Оже-спектроскопия (ЭОС), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) [8], которые достаточно чувствительны к состоянию поверхностного слоя [9]. Толщина анализируемого слоя при этом около 3-5 нм в случае металлических и около 100 нм для органических материалов [8, 9].

Однако указанные выше методы применимы в условиях сверхвысокого вакуума и позволяют работать с объектами, которые не разлагаются под воздействием зондирующего пучка (электронного или фотонного), возбуждающего электронную подсистему вещества [8,9]. Из двух методов ЭОС или РФЭС наиболее простым и предпочтительным (неразрушающим) является метод РФЭС [8, 9]. Он весьма эффективен при исследовании элементного состава поверхности металлов, сплавов, полупроводниковых и диэлектрических материалов [7–9].

Тем не менее, возникают трудности при изучении БМ, в которых содержатся много воды и различного рода органических веществ, легко испаряющихся в вакууме [10]. В связи с этим была поставлена задача – разработать методику подготовки БМ, позволяющую его исследовать одним из электронно-спектроскопических методов, например, таким как РФЭС. В качестве объекта исследования нами был выбран конский волос.

Методика подготовки биологического материала для исследования методом РФЭС

Для исследования конского волоса методом РФЭС нами была разработана и реализована оригинальная методика подготовки образца, включающая следующие этапы.

1. Промывка волоса теплой водой с температурой 30 °С.
2. Сушка волоса на воздухе в течение 2-х часов.
3. Загрузка образца в специальную вакуумную камеру и его сушка до достижения разрежения в камере ~ 10^{-2} Па.
4. Перезагрузка образца в предварительную камеру РФЭ спектрометра и откачка камеры до вакуума ~ 10^{-5} Па.
5. Перезагрузка образца из камеры загрузки спектрометра в камеру анализатора и откачка камеры до рабочего вакуума ~ 10^{-7} Па.

Скан конского волоса из гривы, полученный с помощью зондового микроскопа Solver Pro 47 в полуконтактном режиме сканирования [11], показал, что наружный слой состоит из нескольких слоев чешуйчатых ороговевших кутикулярных клеток. При этом средняя толщина сканированного волоса из гривы составила порядка 25 микрон, а чешуйки имеют высоты до нескольких микрон [12].

Результаты определения элементного состава поверхности биологических материалов

Условия измерения РФЭ спектров

Остаточное давление в камере спектрометра около 10^{-9} мбар, температура образца 20 ºС, энергия возбуждающего монохроматического рентгеновского излучения 1486,6 эВ, энергия ионов аргона 600 эВ, ток ионного пучка аргона 2 мА. Сечение (диаметр) возбуждающего рентгеновского пучка на поверхности образца – около 30 мкм [10], что сравнимо с диаметром конского волоса (25 мкм) [11]. Корректировку зарядового смещения энергии связи фотоэмиссионной (ФЭ) линии осуществляли по положению ФЭ линии компонента [8, 9, 13], соответствующего состоянию sp^2-гибридизированного углерода с энергией связи 284,8 эВ. Для определения площадей под пиками использовался метод подгонки функции Войта [14]. Калибровка спектрометра осуществлялась с использованием линий: Au $4f_{7/2}$ – 83,96 эВ, Cu $2p_{3/2}$ – 932,62 эВ, Ag $3d_{5/2}$ – 368,21 эВ.

Результаты измерений элементного состава поверхностного слоя биологических материалов методом РФЭС

На *рисунке 1* представлен обзорный РФЭ-спектр поверхности конского волоса, измеренный спектрометром K-Alpha (фирмы «Thermo Fisher Scientific», Великобритания) [14].

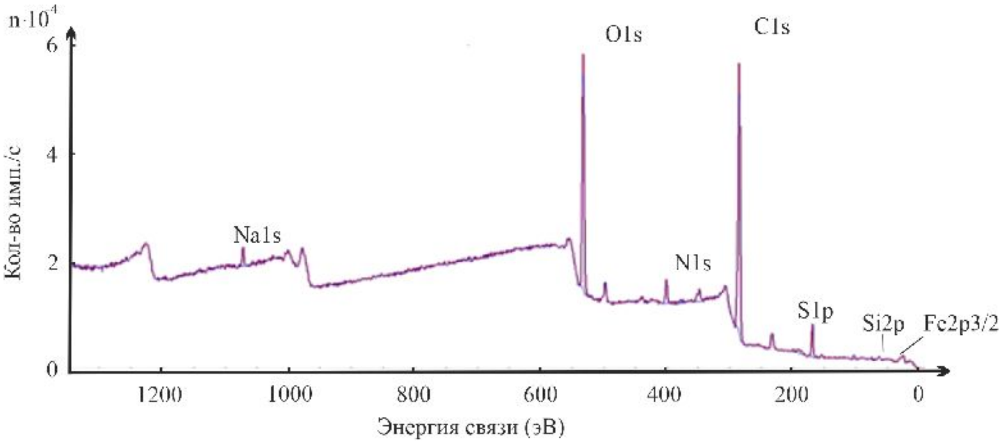


Рисунок 1 – Обзорный РФЭ-спектр поверхности конского волоса до очистки ионным (Ar^+) пучком

Визуальное сравнение двух спектров (*рисунки 1*, *2*) показывает значительное влияние облучения поверхности конского волоса ионным пучком на его элементный состав. Так, например, во втором спектре после 5-минутной очистки поверхности ионным пучком значительно уменьшились пики металлов Fe, Na, Al и K.

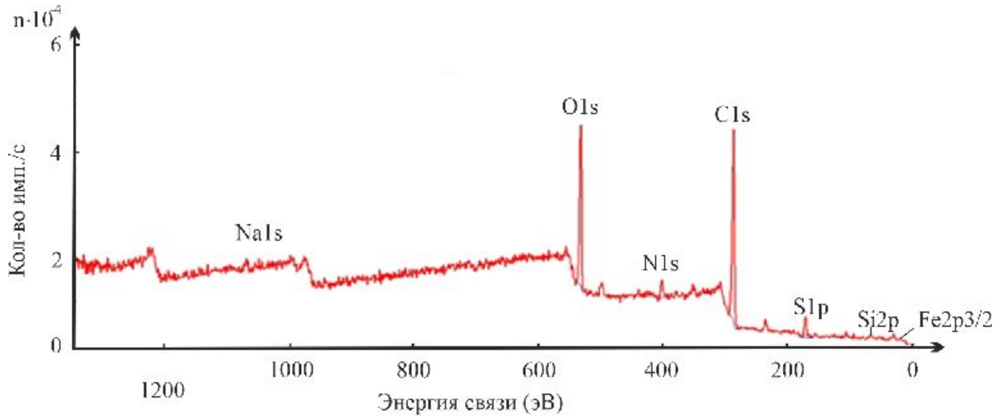


Рисунок 2 – Обзорный РФЭ-спектр поверхности конского волоса после 5-минутной очистки ионным (Ar^+) пучком

Из анализа обзорных РФЭ-спектров (см. *рисунки 1*, *2*) получено, что на поверхности присутствуют следующие элементы (*таблица 1*).

Таблица 1 – Обнаруженные на поверхности конского волоса химические элементы и их концентрации

Элемент	**N**	**C**	**O**	**S**	**B**	**Ca**	**Fe**	**Na**	**Si**	**Al**	**Cl**	**K**
Содержание, ат. %, АЭС (из литературы [7–9]	16,8	49,6	23,2	4,0	–	–	–	–	–	–	–	–
Содержание ат. %. РФЭС (до очистки поверхности	3,95	60,77	22,27	3,72	5,53	0,73	0,12	0,79	0,68	0,31	0,13	0,98
Содержание ат. %. РФЭС (после 20-минутной очистки поверхности)	4,25	67,73	23.47	4,56	–	–	–	–	–	–	–	–

Здесь же представлены результаты изучения элементного состава конского волоса методами атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС – первая строка *таблицы 1*) и методом РФЭС (вторая и третья строки *таблицы 1*).

Обсуждение результатов

Из анализа полученных результатов видно, что основными структурными элементами конского волоса являются азот, углерод, кислород и сера, что подтверждает его органическую природу [15].

Количество азота, определенное методом АЭС, примерно в 4 раза больше, чем количество азота, определенное методом РФЭС, что, по-видимому, связано с разными условиями определения составов конского волоса. В случае АЭС образец находится в воздушной среде [3, 4] (азотной), а в случае РФЭС – образец подвергается глубокой дегазации (см. п. 2 предложенной методики подготовки конского волоса). В результате в образце остается структурный азот, а растворенный откачивается насосом. Таким образом, из полного содержания азота в конском волосе (16,8 %) примерно 3/4 уходит при дегазации, а 1/4 остается как структурный компонент конского волоса, что вполне реально [3–5].

В образце помимо структурных элементов обнаружены примеси: B, Ca, Fe, Na, Si, Al, Cl, K. Содержание этих элементов резко снижается после ионной очистки поверхности, что свидетельствует о том, что изначально они находились на поверхности, а при ионной бомбардировке покинули поверхность. Вероятно, Ca, Si, Al попали на поверхность из почвы (пыли) [10], металлы K, Fe, Na – из пищи (корма) [1, 2, 10], а Cl – из питьевой воды с хлорированием [13]. Источник B пока не установлен.

Выводы

1. Предложена и отработана методика подготовки БМ для изучения методом РФЭС.

2. Совместное использование методов АЭС и РФЭС позволяет разделить обнаруженные элементы на: 1) структурные, образующие материал конского волоса и 2) вторичные, загрязняющие исследуемый конский волос и улетучивающиеся при очистке поверхности ионным пучком.

3. В объеме конского волоса содержится значительное количество азота, большая часть которого выделяется при дегазации и откачивается насосами.

4. Основными структурными элементами конского волоса являются азот, углерод, кислород, сера. Загрязняющими поверхность волоса элементами являются остальные элементы за исключением бора и кальция. Роль последних двух элементов пока не установлена. Для более точного решения этой задачи необходимо определить элементный состав объемной части конского волоса.

5. В дальнейшем представлялось бы целесообразным провести исследование распределения элементов по длине волосяного стержня лошади с учётом хронологического порядка роста. Полученные данные могли бы способствовать реконструкции динамики развития патологического процесса у животного.

2. Радионуклидный анализ состава биологических материалов

Для изучения загрязнения БМ (конского волоса) радионуклидами было проведено измерение на низкофоновом полупроводниковом детекторе (ППД) из сверхчистого германия, расположенного внутри пассивной защиты, состоящей из ~20 см меди, ~15 см свинца и ~8 см борированного полиэтилена. Установка расположена в подземной лаборатории Баксанской нейтринной обсерватории Института ядерных исследований (БНО ИЯИ) РАН. В обсерватории имеется несколько сверхнизкофоновых гамма-спектрометров на основе ППД из сверхчистого германия, используемых для измерения удельной активности радионуклидов в различных образцах [16-19]. Вес образца и время измерений (экспозиции) показаны в *таблице 2*. Схематический вид установки показан на *рисунке 3*.

Таблица 2 – Исходные параметры образца волос

Год рождения лошади	Масса в таре для измерений, г	Время измерений, ч
2011	12	70

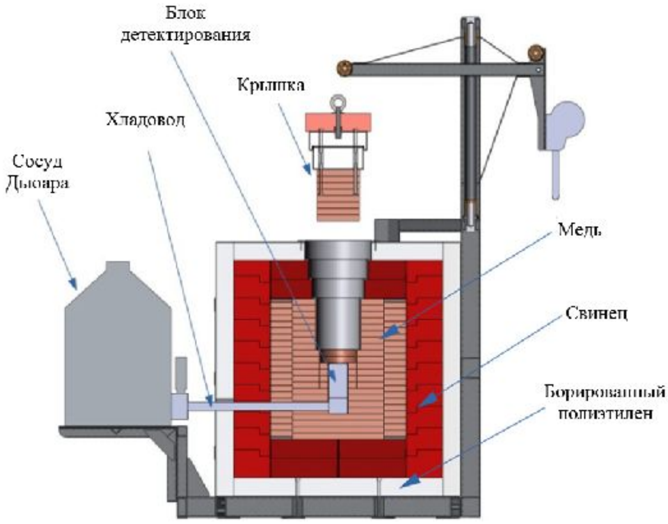


Рисунок 3 – Схематический вид низкофонового гамма-спектрометра в пассивной защите

Расчет эффективности регистрации γ-квантов от распадов радионуклидов производился с помощью программного пакета MCC-MT, внесенного в Единый реестр российских программ для ЭВМ (https://www.radek.ru/product/Programmnoe-obespechenie/84/), входящий в комплект поставки низкофоновых гамма-спектрометров. MCC-MT предназначено для имитационного трехмерного моделирования процессов переноса и регистрации ионизирующих излучений (метод Монте-Карло) при калибровке спектрометрических, радиометрических и дозиметрических средств измерений по эффективности регистрации. MCC-MT осуществляет расчет функции отклика (с учетом каскадных процессов) для детекторов, облучаемых источниками фотонов, электронов (позитронов) или тяжелых заряженных частиц в диапазоне энергий от 10 до 10 МэВ. Для определения эффективности регистрации гамма-квантов, излучаемых образцами, в MCC-MT разыгрывалось 10^6 распадов соответствующих изотопов в образцах. В случае U-238, U-235 и Th-232 разыгрывалась вся цепочка распадов. Так как масса образца волос составила 12 г, эффектом самопоглощения в образцах можно пренебречь. Результаты расчетов показаны в *таблице 3*. Помимо примордиальных радиоизотопов, расчеты проводились и для космогенного изотопа Be-7 и техногенного Cs-137.

По результатам измерений были получены спектры гамма-квантов от образцов. В качестве примера на рисунке 4 показан спектр образца в сравнении с собственным фоном ППД. На нем видны пики от гамма-квантов при энергиях 186.2, 295.2, 351.9, 477.6, 609.3, 661.7, 1460.8 и 2614.5 кэВ. Соответствующие изотопы указаны в *таблице 3*. Далее определялось количество событий в пиках полного поглощения за вычетом собственного фона ППД, а затем с учетом эффективности регистрации гамма-квантов высчитывалась удельная активность изотопа в образцах.

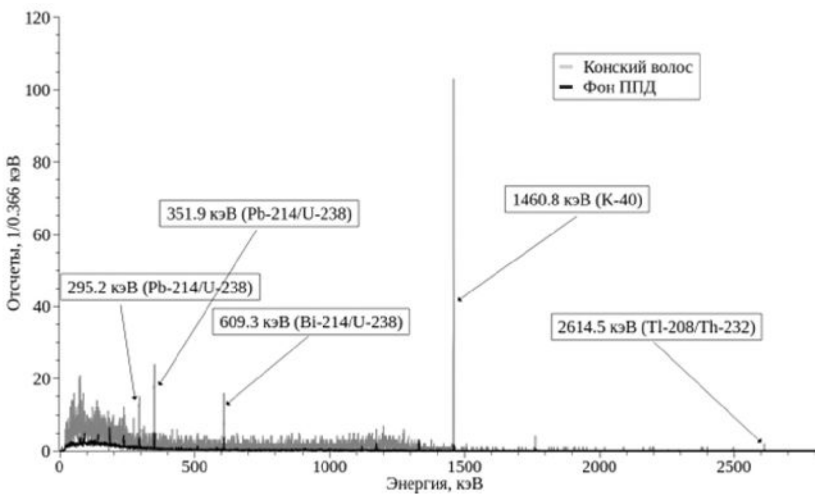


Рисунок 4 – Спектр гамма-квантов от образца конского волоса в сравнении со спектром фона ППД

Таблица 3 – Количество регистрируемых γ-квантов от образцов конского волоса на 10^6 распадов изотопа (в случае цепи распадов – на один распад начального изотопа цепи), по результатам расчетов в MCC-MT

Гама-линия, кэВ (изотоп/цепь распадов)								
477,6 (Be-7)	1460,8 (K-40)	186,2 (Ra-226/U-238)	351,9 (Pb-214/U-238)	295,2 (Pb-214/U-238)	609,3 (Bi-214/U-238)	185,7 (U-235/U-235)	143,8 (U-235/U-235)	236,0 (Th-227/U-235)
Расчетное количество регистрируемых гамма-квантов на 10^6 распадов								
2873	1096	2621	14211	8832	10251	37818	8078	
Гама-линия, кэВ (изотоп/цепь распадов)								
911,2 (Ac-228/Th-232)	969,0 (Ac-228/Th-232)	338,3 (Ac-228/Th-232)	238,6 (Pb-212/Th-232)	2614,5 (Tl-208/Th-232)	583,2 (Tl-208/Th-232)	510,8 (Tl-208/Th-232)	860,6 (Tl-208/Th-232)	661,7 (Cs-137)
Расчетное количество регистрируемых гамма-квантов на 10^6 распадов								
4022	2316	4550	23709	2170	7124	2261	746	19177

Удельная активность радионуклидов определялась по формуле

$$A = \frac{10^6}{k} \cdot \frac{S}{t \cdot m},$$

где *A* – удельная активность радионуклида [Бк/кг], *k* – расчетное количество регистрируемых гамма-квантов на 10^6 распадов, *S* – количество событий в пике, t – время измерения [с], *m* – масса образца [кг].

Результаты определения удельной активности радионуклидов в образцах волоса показаны в *таблице 4*. При этом принималось, что цепочки распадов U-238, U-235 и Th-232 находятся в равновесии. Из данных видно, что в волосах обнаружено содержание природных (примордиальных) радионуклидов U-238, Th-232 и K-40. Наличие техногенного Cs-137 в образце не обнаружено.

Таблица 4 – Измеренные удельные активности радионуклидов в образцах конского волоса

	Радионуклид					
Образец	Be-7	K-40	Th-232	U-235	U-238	Cs-137
	Удельная активность, Бк/кг					
Конский волос	–	152±7	0,15±0,10	–	1,6±0.2	–

Заключение

Анализ состава конского волоса выявил преобладание углерода, кислорода, азота, бора и серы, что указывает на его органическое происхождение. Вероятно, источником серы служит окружающая среда. Среди металлов доминируют натрий и калий, кальций и кремний также имеют естественное происхождение. Также обнаружены следы алюминия и железа в количествах, не превышающих природный уровень.

Особое внимание привлекает присутствие хлора на поверхности волоса. Возможным источником хлора может являться хлорированная питьевая вода, используемая в регионе.

Анализ химического состава волосяных покровов лошадей свидетельствует о благоприятном состоянии окружающей среды на территории сбора проб. Применение электронного спектрометра K-Alpha в сочетании с разработанной методикой подготовки и исследования образцов может быть признано эффективным инструментом для оценки экологической обстановки в Кабардино-Балкарской Республике.

Исследование показало возможность оценки уровня загрязнения организма лошади радионуклидами посредством измерения их удельной активности в волосах животного с использованием низкофонового гамма-спектрометра.

Применение данного метода позволяет определять содержание радионуклидов в образцах весом 12 грамм на уровне долей Бк/кг.

Библиография

1. Степанова М.В., Логинова М.О., Хуштов З.С. Особенности накопления микро-и макроэлементов в конском волосе в зависимости от рациона кормления лошадей // Вестник АПК Верхневолжья. 2024. № 1. С. 74–81.

2. Уша Б.В., Андрианова Т.Г. Накопление радионуклидов в организме сельскохозяйственных животных и птиц // Успехи современного естествознания. 2006. № 3. С. 71–72.

3. Томпсон М., Уолш Д.Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. М.: Недра, 1988. 288 с.

4. Галева Э.И., Холин К.В., Нефедьев Е.С. Возможности атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Вестник технологического университета. 2025. Т. 16, № 9. С 15–20.

5. Васильев Е.К., Нахмансон М.М. Качественный рентгенофазовый анализ Новосибирск: Наука, 1986. 200 с.

6. Зенгуил Э. Физика поверхности / под ред. Киселева В.Ф. М.: Мир, 1990. 536 с.

7. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.

8. Бриггс Д., Сих М.П. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. 600 с.

9. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989. 568 с.

10. Спектрометры фотоэлектронные многофункциональные K-Alpha https://all-pribors.ru/docs/-2012-51588-12.pdf

11. Плескова С.Н. Атомно-силовая микроскопия в биологических и медицинских исследованиях. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 184 с.

12. Ибраев М.В. Эколого-морфологическая характеристика волосяного покрова у лошадиных (Equidae): дис… канд. биол. наук. М. 2013. 122 с.

13. Cris B. Vincent / Handbooks of Monochromatic XPS Spectra. V. 1 and 2. 2004. P. 515 and P. 452.

14. Калажоков З.Х., Калажоков Х.Х., Керефова З.М. Основы компьютерной обработки результатов электронно-спектроскопических измерений: Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2022. 95 с.

15. Davidovits Paul. Physics in biology and medicine. Academic Press, Elsevier, 2008. 328 p.

16. Ahmatov Z.A., Gangapshev A.M., Romanenko V.S., Khokonov A.Kh., Kuzminov V.V. Low-Background Method of Isotope Markers for Measuring the Efficiency of Intercalation of Graphite by Potassium Atoms // Physics of Particles and Nuclei. 2018. V. 49. P. 787–792.

17. Mollaeva M.Z., Tembotova F.A., Gangapshev A.M., Kazalov V.V., Gezhaev A.M. Radionuclide Content in Needles of Pinus sylvestris L. in the Karachay-Cherkess Republic (Western Caucasus) // Biology Bulletin. 2025. V. 51. P. 3602–3608.

18. Tembotov R., Gangapshev A., Gezhaev A., Abakumov E. Specific Activity of Radionuclides in Cryoconite Sediments of Glaciers of the Central Caucasus (Tsey, Skazka, Bezengi), Russia // Earth. 2025. V. 6. N 2. P. 60.

19. Zykova M., Voronina E., Chepurnov A., Leder M., Kornilova M., Tankeev A., Vlasov S., Chub A., Gangapshev A., Gezhaev A., Tekueva D., Avetisov I. The Study of Radioactive Contaminations within theProduction Processes of Metal Titanium for Low-Background Experiments // Materials. 2024. V. 17. P. 832–840.

ХИМИЯ

УДК 595.324-153

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ В ДЕТРИТНОЙ ПИЩЕВОЙ ЦЕПИ

Казанчева Л.А., Мирзоева А.А., Кумышева Ю.А.*, Батова А.А.

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

*ykumysheva@mail.ru

Аннотация. *Исследования на пресноводных кладоцерах продемонстрировали их способность к длительному выживанию и размножению при питании детритом различного генезиса. Оценка пищевой ценности детрита осуществлялась посредством анализа показателей роста и репродуктивной активности гидробионтов. Полученные данные указывают на зависимость энергетической ценности детрита от его возраста.*

Ключевые слова: детрит, гидробионты, кладоцеры, планктоны, популяция

SOME ASPECTS OF THE DETRITUS FOOD CHAIN

Kazancheva L.A, Mirzoeva A.A., Kumysheva Yu.A., Batova A.A.

Kabardino-Balkarian State Agrarian University

Abstract. Freshwater cladocerans were shown to be able to survive and reproduce for long periods of time, feeding on detritus of various origins. The nutritional value of detritus was determined based on the growth and reproduction rates of the aquatic organisms. The results indicate that the caloric value of detritus of various origins depends on its age.

Keywords: detritus, aquatic organisms, cladocerans, plankton, population

Введение

Исследованиями некоторых авторов установлено, что беспозвоночные животные потребляют и усваивают детрит как животного, так и растительного происхождения, причем отдельные виды лучше усваивают разложившиеся водоросли, чем живые [1–3]. Дождевые черви могут питаться остатками растений, тем самым участвуя в процессах первичной переработки мертвого материала, принимая участие в пищевой детритной цепи: опавшие листья → перегной → дождевой червь → грунтовые воды→ поверхностные воды. Живые организмы-посредники в таких цепях (жуки-скарабеи, личинки мух, лягушки) называются детритофагами, а когда эту роль берут на себя моллюски, например, мидия обыкновенная (Mytilus edulis), устрицы, их называют фильтраторами. Эти цепи определяют круговорот веществ в природе. Минеральные вещества образуются при разложении детрита с участием бактерии, грибов, червей, моллюсков, личинок насекомых [4, 5]. Разложившееся органическое вещество превращается в минеральные вещества, которые поступают в водную среду и поглощаются растениями (продуцентами). Этот процесс называется детритовым пищевым циклом и имеет огромное значение для поддержания биологического равновесия. Важным свойством детрита является способность адсорбировать органические вещества, которые в свою очередь ускоряют процессы деструкции, также он способен накапливать в себе различные химические элементы [6–8].

Мутность воды обусловлена количеством взвешенных в воде частиц, включая как минеральные частицы, простейшие водоросли, частицы детрита. Скорость оседания детрита определяется размером частиц: более крупные оседают быстро, а мелкие – значительно медленнее, сутками оставаясь во взвешенном состоянии.

Таким образом, детрит является неотъемлемой частью пищевой цепи, обеспечивая переход энергии и вещества от разложившихся организмов к другим участникам цепи. Детритная пищевая цепь способствует устойчивому равновесию в экосистемах, благодаря разнообразию микроорганизмов, питающихся детритом.

Исследования на пресноводных кладоцерах продемонстрировали их способность к выживанию и размножению на детрите различного происхождения в течение продолжительного периода времени. Полученные данные подтверждают высокую пищевую ценность детрита. Следует отметить, что существует недостаточное количество исследований, учитывающих возраст детрита, что затрудняет сопоставление результатов. Цель настоящей работы состоит в определении пищевой ценности детрита и ее зависимости от возраста и происхождения. Поскольку эти показатели могут быть разными для детрита, находящегося в водной экосистеме, нами использовался искусственно приготовленный детрит [9].

Объектом исследований были пруды фермерского хозяйства населенного пункта «Сарский» КБР в период с 2021 по 2022 г. В качестве корма для гидробионтов брали детрит из *Gloeotrichia*, разлагавшийся 0, 4, 21, 40, 70 суток, из *Microcystis* 0, 4, 12, 42 суток, *из сетного планктона пруда* 0, 3, 10, 20, 42 суток, *из урути* 0, 3, 6, 11, 22 и *Chlorella vulgaris – живые водоросли*. Искусственно приготовленный детрит хранили на холоде, перед опытом подвергали механической обработке и разделению на фракции. Полученный порошок после удаления более крупных частиц помещали в склянку с притертыми пробками (5 шт.) в концентрации 5 мг/л вместе с кладоцерами и отфильтрованной прудовой водой. В течение суток определяли изменение параметров роста, развития и плодовитости кладоцер. Содержимое склянок меняли, используя детриты разных возрастов. Температура среды была постоянной (T=20 °C)

Абсолютный среднесуточный прирост живой массы за определенный период определяется по формуле

$$D = \frac{W_1 - W_0}{t},$$

где D – среднесуточный прирост живой массы (г) или промеров (см); W_0 – начальная масса (г) животного или начальная величина промера (см); W_i – живая масса животного (г) или величина того же промера (см) в конце периода; t время (суток) между двумя взвешиваниями.

Результаты исследований

Установлено, что возраст и происхождение детрита оказывают влияние на удельную скорость роста животных и его плодовитость. С увеличением возраста детрита удельная скорость роста животных и плодовитость снижаются (*таблица 1*). *Следует отметить, что кормление животных молодым детритом (0–25 суток) способствует приросту веса больше, чем при питании живыми водорослями (Ch. Vulgaris*). При этом возраст водоросли практически не влияет на удельную скорость роста. Максимальный среднесуточный прирост составил 13,7 %. Использование детрита различного происхождения и возраста обеспечило относительный прирост массы гидробионта примерно до 20 % (12,0–20,0 %), с учетом его репродуктивной способности. В то же время детриту из урути соответствовали относительно низкие значения роста на сроках более трех суток.

Таблица 1 – Зависимость удельной скорости роста и плодовитости *S. crystallina* от возраста детрита

№	возраст детрита (сутки)	Детрит									
		Gloeotrichia		из сетного планктона пруда		из урути		*Microcystis*		*Ch. vulgaris*	
		среднее число яиц (шт)	Cw, %	среднее число яиц (шт)	Cw, %	среднее число яиц (шт)	Cw, %	среднее число яиц (шт)	Cw, %	среднее число яиц (шт)	Cw, %
1	0	8	20,0	8	18,0	7	14,2	7	17,6	6	13,7
2	3	6	19,2	7	20,0	7	13,4	6	14,9	5	13,7
3	10	4	18,3	6	18,2	6	12,5	4	14,2	4	13,7
4	20	3	17,5	4	17,5	5	12,0	4	14,1	3	13,7
5	40	3	14,8	2	15,8	3	–	3	14,0	2	13,7
6	50	2	14,6	2	–	1	–	–	–	–	13,7

В опытах по выяснению эффективности использования *S. crystallina* водорослевого корма, представленного пятью видами водорослей, максимальный среднесуточный относительный прирост массы гидробионтов был равен 20 % при среднем приросте 14–15 %. В наших опытах средний за период наблюдения (18 суток) суточный относительный прирост рачков, питавшихся *Ch. vulgaris*, составил 13,7 %, а при питании пятью видами детрита разного возраста – 12,7–19,0 % (с учетом массы отложенных яиц).

На разных стадиях разложения детритов из *Mycrocystis* и *Gloeotrichia* среднесуточный прирост S. *vetulus* отмечен в пределах 15,9–18,8 % [9].

Установлено, что детриты зоогенного (*Gloeotrichia*, из сетного планктона пруда*)* происхождения больше способствуют увеличению массы и плодовитости гидробионтов, чем фитогенные (из урути, *Microcystis)* детриты. Пищевая ценность детрита в значительной степени определяется его происхождением, а не возрастом.

Для определения влияния детрита на скорость роста *S. vetulus* в зависимости от возраста, сравнивали фитогенный детрит *Microcystis и зоогенный* из сетного планктона. Как видно из *таблицы 2* максимальная масса *S. vetulus наблюдается* при использовании свежеприготовленного корма (0 суток разложения) фитогенного детрита, а *зоогенного* детрита – на 3–5 сутках его разложения.

Таблица 2 – Зависимость прироста массы *S. vetulus от питания детритом разного возраста и вида*

№	Детрит из сетного планктона		
	Возраст детрита (сутки)	Возраст *S. Vetulus (сутки)*	Масса *S. vetulus*
1	0	2–18	27,32–48,07
2	3	2–18	5,21–61,36
3	10	2–18	26,54–51,73
4	20	2–18	29,05–48,30
5	50	2–18	14,43–44,33
Детрит из *Microcystis*			
1	0	2–18	4,37–65,32
2	5	2–18	4,56–53,61
3	12	2–18	4,63–39,53
4	42	2–18	4,67–38,12
	Chlorella vulgaris		
	живой корм	2–18	5,47–38,07

Для четырех видов кладоцер на разных детритах определяли массу, достигнутую на определенном сроке – 14 суток для зоогенного детрита (*M. rectirostris) и 18 суток для других гидробионтов при питании свежеприготовленным детритом разного возраста.*

Наблюдалось снижение максимальной массы кладоцер по мере старения потребляемого ими детрита (*таблица 3*).

Таблица 3 – Зависимость максимального прироста массы кладоцер (%) от возраста потребляемого детрита

№	Кладоцеры	Детрит из *Microcystis, возраст (сутки)*			
		0	20	60	80
1	*M. rectirostris*	89,07	60,45	53,82	53,74
2	*D. magna*	89,67	57,74	51,03	50,96
3	S. *vetulus*	87,44	58,21	53,58	51,82
4	S. *crystallina*	90,32	59,39	52,78	51,73
		Детрит из *Gloeotrichia, возраст (сутки)*			
1	*M. rectirostris*	99,96	60,45	54,85	53,77
2	*D. magna*	89,53	57,74	51,03	50,90
3	S. *vetulus*	88,76	57,27	52,98	51,84
4	S. *crystallina*	99,32	62,39	53,88	52,98

Выводы

1. Детриты зоогенного характера больше способствуют увеличению массы и плодовитости гидробионтов, чем фитогенные детриты. Пищевая ценность детрита в значительной степени определяется его происхождением, а не возрастом.

2. Наилучшие результаты наблюдали при вскармливании гидробионтов свежеприготовленными растворами детритов (0–5 суток).

3. При употреблении зоогенного продукта отмечается тенденция к снижению относительной массы животных с увеличением возраста детрита. Проходя пик на 3–5 сутках разложения и на 40-х сутках детрит имеет затухающий характер.

Библиография

1. Остроумов С.А. Новые аспекты и детрита в детоксицирующей системе биосферы // Экологическая химия. 2017. Т. 26, № 6. С. 301–311.

2. Садчиков А.П., Котелевцев С.В., Остроумов С.А. Количественные исследования детрита в водной среде пресноводных экосистем в связи с вопросами качества воды // Вода Magazine. 2017. № 7 (119). С. 8–11.

3. Тарасов С.И. Оценка биомассы детрита в лесных экосистемах // Успехи современной биологии. 2023. Т. 143, № 5. С. 476–486.

4. Казанчева Л.А., Мирзоева А.А., Казанчев С.Ч., Кожаева Д.К. Роль минеральных удобрений в формировании трофической цепи водоемов // Вестник КрасГАУ. 2012. № 3. С. 95–99.

5. Казанчева Л.А., Мирзоева А.А., Кумышева Ю.А., Иттиев А.Б. Экологические параметры, характеризующие биопродуктивность малых водоемов. Сб. Актуальные проблемы и инновационные технологии в отраслях АПК // Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 35-летию Кабардино-Балкарского ГАУ. Ч. I. Нальчик, 2018. С. 7–12.

6. Остроумов С.А. Мультифункциональная роль детрита и бывшего живого вещества в биогеохимии и экологии биосферы. Фундаментальные основы биогеохимических технологий и перспективы их применения в охране природы, сельском хозяйстве и медицине. М.: Институт геохимии. 2021. С. 297–302.

7. Остроумов С.А., Колесов С.М., Моисеева Ю.А. Изучение водных микрокосмов с моллюсками и растениями: содержание химических элементов в детрите // Вода: химия и экология. 2009. № 8. С. 18–24.

8. Bellwood D.R., Hoey F.S., Bellwood O., and Goatley C.H.R. Evolution of long-toothed fishes and the changing nature of fish-benthos interactions on coral reefs // Nature Communications. 2014. V. 5. P. 31–44.

9. Пежева М.Х., Шибзухова З.С., Казанчев С.Ч. Детрит озер и его использование пресноводной Cladocera // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 6. С. 1–7.

УДК 616.33/34-002.44

ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ РЕКИ ЧЕРЕК-БЕЗЕНГИЙСКИЙ И ЕЕ ПРИТОКОВ: АНАЛИЗ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

[1]Казанчева Л.А., [2]Мирзоева А.А., [3]Кумышева Ю.А., [4]Каирова Ж.Б.

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

*ykumysheva@mail.ru

Аннотация. *Проведены сезонные исследования дисперсной водной среды и мониторинг качества реки Черек-Безенгиский в зависимости от содержания тяжелых металлов и их соединений на предмет использования их в качестве питьевой воды и для пищевых производств. Показано, что река Черек-Безенгийский относится к умеренно загрязненным, где соединения марганца и некоторых металлов по всему течению выше допустимых концентраций, а азот и его соединения находятся в пределах нормы. Полученные результаты позволяют рекомендовать воду из данной реки к использованию только после очистки.*

Ключевые слова: мониторинг, дисперсия, система, металлы, ПДК, гидросистема

ECOLOGICAL STATE OF THE CHEREK-BEZENGIYSKY RIVER AND ITS TRIBUTARIES: POLLUTION ANALYSIS

Kazancheva L.A, Mirzoeva A.A., Kumysheva Yu.A.*, Kairova Zh.B.

Kabardino-Balkarian State Agrarian University

Abstract. *Seasonal studies of the dispersed aquatic environment and monitoring of the Cherek-Bezengi River's quality were conducted, based on the content of heavy metals and their compounds, to assess its use as drinking water and for food production. The Cherek-Bezengi River was found to be moderately polluted, with manganese and some metal compounds exceeding permissible concentrations throughout its course, while nitrogen and its compounds were within acceptable limits. These results allow the river's water to be recommended for use only after treatment.*

Keywords: monitoring, dispersion, system, metals, MAC, hydraulic system

Введение

Мониторинг за состоянием водных объектов имеет большое значение в системе комплексного исследования окружающей природной среды и оценки экологического состояние природных вод республики, так как является одним из определяющих факторов устойчивого развития КБР, что делает необходимым экологическое исследование водных объектов с применением всех существующих методов анализа.

Внесение в экологическую систему несвойственных ей компонентов, нарушающих процессы круговорота, определяют загрязнения окружающей среды. Контроль дисперсных систем и определение их качества, выявление характера некоторых загрязнений было **целью наших** исследований.

Любая экологическая система в естественных условиях способна к самоочищению, но по мере возрастания загрязнённости водного объекта ослабевает механизм самоочищения. В настоящее время установлены предельно допустимые концентрации (ПДК) почти для 1000 ингредиентов для вод хозяйственного и культурно-бытового назначения [1] (*таблица 1*).

Таблица 1 – Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в природной воде, мг/л

Элемент	Вид водопользования		
	Хоз-питьевое и культурно-бытовое назначение	Рыбохозяйственное	Орошение земель
pH	6,5–8,5	6,5–8,5	6,0–9,0
Минерализация	1000	До 500	1000 и выше
Взвеси	0,75	0,25	20,0
Соли некоторых металлов и анионов			
Cd	180	0,005	0,01
Mg	40	50	40-50
Na	120	200	120
K	50	20	50
Cu	0,1	0,001	1,0
Mn	0,1	0,3	0,3
Pb	0,006	0,03	0,1
Zn	1,0	0,01	0,01
As	0,05	0,05	0,05
NO_3^-	10,0	40,0	45,0
NO_2^-	0,050	0,080	0,080
NH_4^+	0,5–2,0	0,4	2,00
SO_4^{2-}	100	100	500
Cl^-	300	300	300–350

Одним из факторов, формирующим состав воды, является гидрохимический тип. Для его определения следует учитывать такие характеристики, как физико-географическое, геологическое, физико-химическое, биологическое и антропогенное влияние. Принцип формирования природных вод определяется сочетанием и последовательностью действия каждого из них [2].

Основными источниками загрязнения бассейна реки Черек-Безенгийский являются металлические и неметаллические ископаемые, природные воды и атмосферные осадки.

В данной работе представлены наблюдения и исследования, проведенные посезонно (весна, лето, осень) с учетом географических и климатических условий региона, дана оценка эколого-гидрохимического состояния в р. Черек-Безенгийский, по содержанию в них некоторых тяжелых металлов (Cd, Pb, Zn, Mn), чтобы определить в последующем характер влияния повышенных концентраций в системе вода-почва- растения.

Материал и методы исследований

Объектом исследования была выбрана река Черек-Безенгийский и её притоки. Река характеризуется наличием большого количества ледников в верховьях, одним из которых является крупнейший на Кавказе ледник Безенги, занимающий площадь 36,2 км². Черек-Безенгийский питается именно этим ледником. Высокая скорость течения реки (0,3–0,4 м/с) способствует её самоочищению, однако в отдельных случаях может наблюдаться определённое загрязнение. Особенности климата данной территории обусловлены горным рельефом. Так, температура воздуха варьируется от 1 °С у истока (ледник Безенги) до 23 °С в устье (посёлок Карасу), что отражается на температурном режиме воды: от 0 °С у истока до 12 °С в устье в летний период дождевых паводков и от –3 до –1 °С в период ледниковых паводков [3].

Пробы воды для анализа отбирали поэтапно: в период значительных природных изменений – атмосферных осадков и таяния ледников.

Первый отбор пробы был осуществлён в июне (температура воздуха в высокогорье составляла от 14 °С у истока и до 20-22 °С в нижнем течении реки). В верхнем течении реки исследуемая вода была слабо мутной с наличием некоторых взвесей, в основном в виде песчинок. Вниз по течению мутность уменьшалась, а взвеси переходили в песок, пыль и глину.

Второй этап отбора проб осуществлялся в августе. За период между первым и вторым отбором в регионе наблюдались интенсивные осадки. В результате уровень мутности реки Черек-Безенгийский в верховьях достиг значительных значений (2,36 мг/л), в то время как её притоки характеризовались сравнительной прозрачностью [4].

Методика анализа проб воды

В полевых условиях в отобранных пробах измеряли температуру воды, прозрачность и pH колориметрическим способом. Отобранные пробы хранили в холодильнике при температуре 5 °С. Далее анализ воды проводился в лаборатории в следующем порядке: вначале уточняли значения pH (концентрацию свободных ионов водорода), измеряя ее потенциометром или pH-метром. Затем проводили исследования на обнаружения в воде ионов-загрязнителей, т.е. определяли концентрацию солей тяжелых металлов.

Их растворенные формы обнаруживали методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) [5]. Ионы азота, серы и хлора находили ионоселективным электродом с твердой мембраной потенциометрическим методом. Электродом сравнения в методе являлся хлорид-серебряный электрод. Спектрофотометрическим методом определяли нитрит ионы [6, 7] Результаты исследования приводятся в *таблице 2*.

Таблица 2 – Показатели значений концентраций загрязняющих веществ в воде реки Черек-Безенгийский (весна–лето)

Загрязняющие ионы	Среднее течение реки, мкг/л	Нижнее течение реки мкг/л	ПДК, мг/л
Река Черек-Безенгийский			
pH	8,2	8,4	6,9–7,0
Cr^{3+}	0,0096	0,0099	0,02
Ni^{2+}	0,0139	0,0123	0,01
Mo^{2+}	0,014	0,050	0,001
Mn^{2+}	0,027	0,017	0,016
Ag^{+}	0,0002	0,0002	–
Cd^{2+}	0,00029	0,0003	0,001
Pb^{2+}	0,0066	0,0052	0,006
Zn^{2+}	0,0025	0,002	0,001
NH_4^{+}	0,0034	0,0054	0,005
NO_2^{-}	0,0039	0,0011	0,0008
NO_3^{-}	0,003	0,008	0,004

Согласно нашим исследованиям в воде реки Черек-Безенгийский соединения марганца находятся несколько выше предельно допустимых концентраций (ПДК), а азот и его соединения – в пределах допустимых значений. Существует тенденция некоторого понижения содержания марганца и его солей вниз по течению реки Черек-Безенгийский, а в сезонной изменчивости концентрация ионов марганца и молибдена остается относительно высокой.

Предполагаем, что повышенное содержание данных соединений в воде обусловлено в основном геохимическими особенностями и климатическими условиями региона, а также вертикальной зональностью территории, характером горных пород.

Выводы

1. К наиболее распространенным загрязняющим веществам воды реки Черек-Безенгийский относятся соединения марганца, молибдена и цинка.

2. Наблюдается незначительные понижения концентраций загрязняющих веществ вниз по течению реки, что позволяет рекомендовать эту воду к использованию в пищевых производствах, а также в качестве питьевой воды после предварительной очистки.

3. Анализ сезонной изменчивости концентраций соединений тяжелых металлов показал, что они значительно ниже в зимнюю межень. Для соединений азота каких-либо закономерностей не обнаружено.

4. Загрязняющие вещества по числу случаев превышения ПДК расположились следующим образом: Mo > Mn > NO_2^- > NH_4^+ > Zn > Pb.

Библиография

1. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. Приказ Минсельхоза Российской Федерации № 552 от 13 декабря 2016 г.
2. Мильков Ф.Н., Гвоздецкий Н.А. Физическая география СССР. Общий обзор. Европейская часть СССР. Кавказ. М.: Мысль, 1976. 448 с.
3. Влияние паводков на перенос примесей основными реками Центрального Кавказа / Т.И. Воробьева, Т.В. Реутова, Л.З. Жинжакова [и др.] // Труды Всероссийской конференции по селям / под ред. Залиханова М.Ч. М.: ЛКИ, 2008. С. 221–228.
4. Мильков Ф.Н., Гвоздецкий Н.А. Физическая география СССР. Общий обзор. Европейская часть СССР. Кавказ. М.: Мысль, 1976. 448 с.
5. Караушев А.В., Разумихина К.В., Боголюбова И.В. Сток наносов, его изучение и географическое распределение / под ред. А.В. Караушева. Л.: Гидрометеоиздат, 1977. 240 с.
6. Методика определения микроэлементов в природных объектах при проведении геофизических исследований / И.И. Бурцев, Л.В. Бурцева, Т.И. Воробьева [и др.] // Труды ВГИ. 1980. Вып. 45. С. 51–66.
7. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методика анализа природных вод. М., 1970. С. 189–198.
8. Унифицированные методы мониторинга фонового загрязнения природной среды / под ред. Ф.Я. Ровинского. М.: Гидрометеоиздат, 1986. 9 с.

УДК 663/664:542.65

ВЛИЯНИЕ ПОЛИКАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОНОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ АКТИВНОГО ХЛОРА В ДЕЗИНФИЦИРУЮЩИХ СРЕДСТВАХ НА ОСНОВЕ ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ

Кокоева А.А.*, Залиханова М.Ю., Шереужев А.З.

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

*al-aneta@mail.ru

Аннотация. *В статье исследована эффективность применения различных комплексообразователей для стабилизации активного хлора в растворах гипохлорита натрия. Показано, что традиционные стабилизаторы, такие как глюконат натрия, не обеспечивают долговременной стабильности, в то время как фосфонатный комплексон и поликарбоксилаты существенно влияют разложение гипохлорита. Наибольшую стабильность в течение 90 суток продемонстрировал состав сополимера акриловой кислоты и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты, потеря активного хлора в котором составила всего 1,65 %.*

Ключевые слова: гипохлорит натрия, активный хлор, стабильность, комплексоны, поликарбоксилаты, дезинфекция, пищевая промышленность, акриловая кислота, гомополимер акриловой кислоты, тетранатриевая соль оксиэтилендифосфоновой кислоты, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота.

INFLUENCE OF POLYCARBOXYLATE COMPLEXING AGENTS ON THE STABILITY OF ACTIVE CHLORINE IN SODIUM HYPOCHLORITE-BASED DISINFECTANTS

Kokoeva A.A., Zalikhanova M.Yu., Shereuzhev A.Z.

Kabardino-Balkarian State University

Abstract. *The article investigates the effectiveness of various complexing agents for stabilizing active chlorine in sodium hypochlorite solutions. It is shown that traditional stabilizers, such as sodium gluconate, do not provide long-term stability, while phosphonate complexones and polycarboxylates significantly inhibit the decomposition of hypochlorite. The composition with the copolymer of acrylic acid and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid demonstrated the highest stability over 90 days, with a loss of active chlorine of only 1,65 %.*

Keywords: sodium hypochlorite, active chlorine, stability, complexones, polycarboxylates, disinfection, food industry, acrylic acid, poly(acrylic acid), tetrasodium oxyethylidenediphosphonate, 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid

Введение

Производство качественной и безопасной пищевой продукции неразрывно связано с поддержанием высокого санитарно-гигиенического уровня на предприятиях. Ключевую роль в этом играют процессы мойки и дезинфекции технологического оборудования. Среди всего спектра дезинфицирующих средств хлорактивные соединения, в частности гипохлорит натрия, остаются одними из наиболее распространенных благодаря своей доступности, экономической эффективности, широкому спектру антимикробного действия (включая вегетативные и спорообразующие бактерии, вирусы и грибы) и способности совмещать операции мойки и дезинфекции [1, 2].

Однако главным недостатком растворов гипохлорита натрия является их низкая стабильность. Активный хлор подвержен разложению под воздействием света, температуры, примесей тяжелых металлов и карбонатной жесткости воды [3]. Это приводит к быстрой потере эффективности препарата при хранении, увеличению расхода и, как следствие, росту эксплуатационных затрат. Кроме того, использование жесткой воды приводит к образованию нерастворимых отложений карбонатов и гидроксидов кальция и магния на поверхностях оборудования, что снижает качество санитарной обработки и способствует микробиологической контаминации [4–6].

Для решения этих проблем в состав дезинфицирующих средств вводят стабилизаторы и комплексообразователи (секвестранты). Традиционно для этих целей использовались такие соединения, как силикаты, глюконаты и фосфаты. В последнее время все более широкое применение находят высокоэффективные комплексоны нового поколения – фосфонаты (например, тетранатриевая соль оксиэтилендифосфоновой кислоты (HEDP) и синтетические поликарбоксилаты [7–8]. Последние, представляющие собой гомо- и сополимеры акриловой кислоты, не только эффективно связывают ионы жесткости, предотвращая образование накипи, но и проявляют синергетический стабилизирующий эффект в отношении гипохлорит-иона.

В работе проводится сравнительное исследование влияния различных комплексообразователей (глюконата натрия, тетранатриевой соли HEDP, гомополимера акриловой кислоты (PASS) и сополимера акриловой кислоты и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты (AA/AMPS) на стабильность активного хлора в растворах гипохлорита натрия.

Материалы и методы

Было приготовлено 4 опытных образца дезинфицирующего средства на основе гипохлорита натрия. Во всех вариантах состав содержал гипохлорит натрия и гидроксид натрия для создания щелочной среды, повышающей стабильность. Комплексообразователи варьировались:

- *Вариант 1:* глюконат натрия (традиционный стабилизатор);
- *Вариант 2:* тетранатриевая соль оксиэтилендифосфоновой кислоты (HEDP-4Na) – современный фосфонатный комплексон;
- *Вариант 3:* гомополимер акриловой кислоты (PASS);
- *Вариант 4:* сополимер акриловой кислоты и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты (AA/AMPS).

Исходная массовая концентрация активного хлора во всех образцах была приведена к единому значению 70 г/дм³. Составы опытных образцов представлены в *таблице 1*.

Таблица 1 – Состав опытных образцов

Компонент	Варианты			
	1	2	3	4
Гипохлорит натрия	+	+	+	+
Гидроксид натрия	+	+	+	+
Глюконат натрия	+	–	–	–
Тетранатриевая соль оксиэтилендифосфоновой кислоты (HEDP-4Na)	–	+	–	–
Гомополимер акриловой кислоты (PASS)	–	–	+	–
Сополимер акриловой кислоты и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты (AA/AMPS)	–	–	–	+

Образцы выдерживались в стандартных лабораторных условиях (при температуре 20±2 °С без защиты от дневного света) в течение 90 суток. Контроль содержания активного хлора проводился через 0, 3, 5, 10, 20, 30, 45, 60 и 90 суток методом, регламентированным ГОСТ Р 57001-2016 «Дезинфектология и дезинфекционная деятельность. Химические дезинфецирующие средства и антисептики. Метод определения содержания активного хлора».

Результаты и обсуждение

Результаты измерений массовой концентрации активного хлора представлены в *таблице 2* и на графике (*рисунок 1*).

Таблица 2 – Динамика массовой концентрации активного хлора в исследуемых образцах, г/дм³*

Продолжительность, дни	0	3	5	10	20	30	45	60	90
Вариант 1	70,00	60,13	40,32	20,32	10,10	7,23	6,32	6,11	5,71
Вариант 2	70,00	68,56	67,91	67,11	67,54	66,81	65,90	65,70	65,10
Вариант 3	70,00	69,89	69,71	69,41	69,11	68,90	68,63	68,54	68,11
Вариант 4	70,00	69,91	69,87	69,65	69,11	68,91	68,90	68,88	68,84

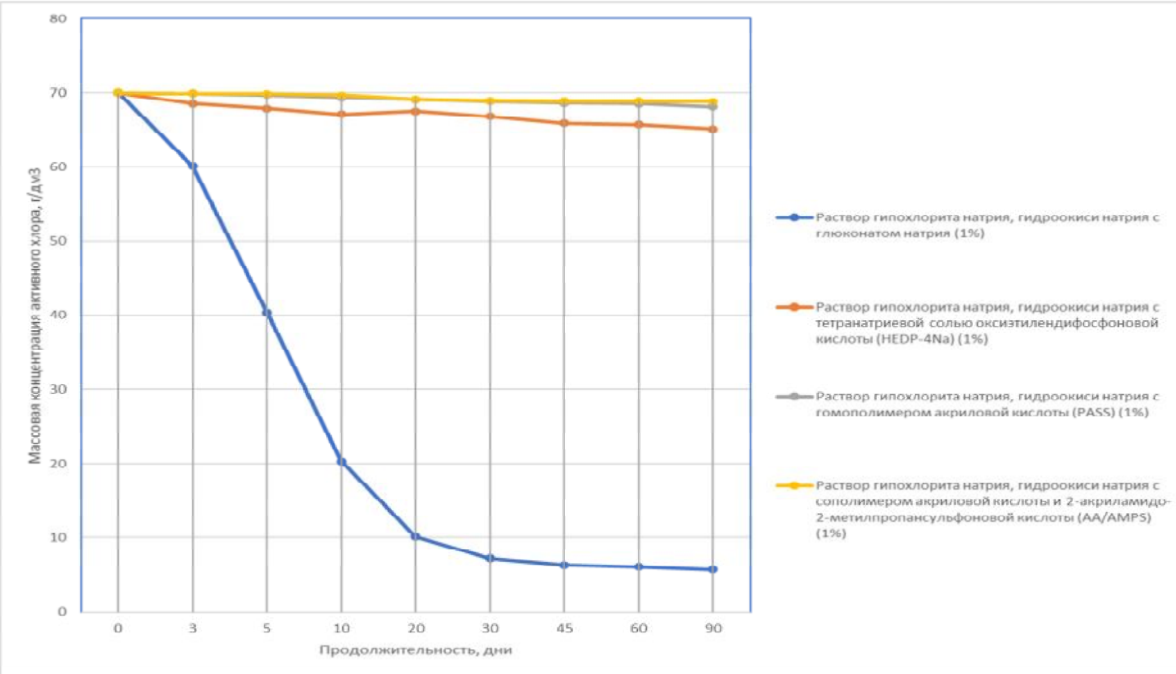


Рисунок 1 – Зависимость массовой концентрации активного хлора
в образцах средств с течением времени

Анализ данных позволяет сделать следующие выводы.

Вариант 1 (глюконат натрия) показал крайне низкую стабильность. К 10-м суткам концентрация активного хлора снизилась более чем на 70 %, а к 90-м суткам общие потери составили 91,8 %. Это подтверждает неэффективность глюконата натрия как долговременного стабилизатора для гипохлорита в жестких условиях.

Вариант 2 (HEDP) продемонстрировал высокую стабилизирующую способность. Потери активного хлора за 90 суток составили около 7 %. Фосфонатный комплексон эффективно связывает ионы металлов, катализирующие разложение гипохлорита, что объясняет значительное повышение стабильности по сравнению с глюконатом.

Варианты 3 и 4 (поликарбоксилаты PASS и AA/AMPS) показали наилучшие результаты. Их стабилизирующий эффект превзошел даже фосфонатный комплексон. Потери активного хлора к 90-м суткам составили 2,7 % для PASS и всего 1,65 % для AA/AMPS.

Обсуждение механизма действия. Превосходство поликарбоксилатов, и особенно сополимера AA/AMPS, можно объяснить их макромолекулярной природой и диспергирующей способностью. Эти полимеры не только хелатируют ионы жесткости, но и адсорбируются на поверхности микроскопических кристаллов образующихся осадков, создавая электростатический барьер и предотвращая их рост и агрегацию (эффект «пептизации»), тем самым сохраняя прозрачность раствора и уменьшая площади поверхностей, на которых может каталитически разлагаться гипохлорит. Сополимер AA/AMPS, содержащий сульфогруппы, обладает повышенной устойчивостью к гидролизу в щелочной среде и лучшей диспергирующей активностью по сравнению с гомополимером, что и обуславливает его максимальную эффективность [5].

Фосфонатный комплексон HEDP-4Na также показал хорошие результаты, значительно превзойдя традиционный глюконат натрия. Использование стабилизированных поликарбоксилатами составов гипохлорита натрия позволит предприятиям пищевой промышленности повысить эффективность санитарной обработки, снизить расход реагентов и обеспечить стабильное качество дезинфекции на протяжении всего срока хранения рабочих растворов.

Заключение

Экспериментально доказано, что применение поликарбоксилатов в качестве комплексообразователей в составах на основе гипохлорита натрия позволяет существенно повысить стабильность активного хлора. Наибольшую стабилизирующую эффективность продемонстрировал сополимер акриловой кислоты и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты (AA/AMPS), обеспечивший сохранность 98,35 % активного хлора в течение 90 суток.

Библиография

1. Кузина Ж.И., Маневич Б.В., Косьяненко Т.В. Регламентирование дезинфицирующих средств и пути повышения эффективности хлорсодержащих препаратов // Молочная промышленность. 2017. № 8. С. 56–58.
2. Молочников В.В., Щанов В.Ю. Основные факторы, влияющие на качество мойки и дезинфекции технологического оборудования молочной промышленности: обзорная информация. М., 1989. 44 с.
3. Adam L.C., Gordon G. Direct and sequential potentiometric determination of hypochlorite, chlorite, and chlorate ions when hypochlorite ion is present in large excess // Anal. Chem. 1995. V. 67. P. 535–540.
4. Меркулов Д.А. Комплексоны и ПАВ в средствах бытовой химии: учебное пособие. Ижевск: Изд-во «Удмуртский университет», 2013. 111 с.
5. Кириллов В.И., Фомин С.Н. Поликарбоксилаты – эффективные ингибиторы отложений в водных системах // Водоочистка. 2010. № 4. С. 42–48.
6. Альмова А.А. Синтез и исследование физико-химических свойств поли-N,N-лиаллиламиноэтановой кислоты // В мире научных открытий. 2001. № 9. С. 355–362.
7. Альмова А.А. Синтез и полимеризация диаллиловых мономеров на основе производных карбоновых кислот: дисс. канд. хим. наук. Нальчик: КБГУ, 2013. 146 с.
8. Кузина Ж.И., Маневич Б.В. Санитарно-гигиенические мероприятия на предприятиях молочной промышленности // Молоко. Переработка и хранение: коллективная монография. М.: Издательский дом «Типография» РАН, 2015. С. 402–439.

УДК 544.169

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРИМИДЫ: ОБЗОР МЕТОДОВ СИНТЕЗА

Молова З.В.*, Хаширова С.Ю., Ржевская Е.В., Шахмурзова К.Т., Базиев И.М.

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

*molova.chemtech@gmail.com

***Аннотация**. В статье представлен литературный обзор и обобщены сведения по синтезу полиэфиримидов. Систематизированы современные методы синтеза полиэфиримидов и проанализированы их свойства, что создает научную основу для разработки термостойких композиционных материалов нового поколения.*

Ключевые слова: полиэфиримиды, полинитрозамещение, поликонденсация

AROMATIC POLYESTERIMIDES: OVERVIEW OF SYNTHESIS METHODS

Molova Z.V., Khashirova S.Yu., Rzhevskaya E.V., Shakhmurzova K.T., Baziev I.M.

Kabardino-Balkarian State University

***Abstract.** This article provides a literature review and summarizes information on the synthesis of polyesterimides. Systematizes modern methods of synthesis of polyesterimides and analyzes their properties, which creates a scientific basis for the development of heat-resistant composite materials of a new generation.*

Keywords: polyetherimides, polynitrosubstitution, polycondensation

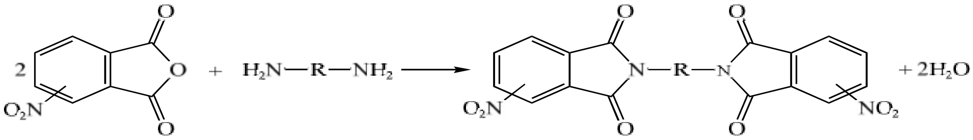
Термопластичные полиэфиримиды, растворимые в органических растворителях, представляют значительный интерес для создания тепло- и термостойких композиционных материалов с высокими физико-механическими свойствами. В последние десятилетия были разработаны основные научные подходы к синтезу полиимидов, способных к переработке из расплава и растворов. Ключевая методология заключается в снижении температуры стеклования полиимидов с жесткой цепью за счет повышения гибкости основной полимерной цепи и/или уменьшения межмолекулярного взаимодействия.

Известно, что полимеры, содержащие гетероароматические звенья, таких как полиимиды (ПИ), являются наиболее термоокислительно стабильными классами полимеров [1]. Несмотря на превосходные свойства, ПИ обладают плохими технологическими характеристиками из-за нерастворимости в обычных органических растворителях и высокой температуры плавления. Проблема вызвана интенсивным межмолекулярным взаимодействием и высокой жёсткостью молекулярных цепей. Было установлено, что включение любой эфирной группы в основную цепь приводит к появлению «перегибов» в основной цепи, которые снижают жёсткость и препятствуют плотной упаковке макромолекул [2]. В целом такая структурная модификация улучшает технологические характеристики полимеров без значительного ущерба термоокислительной стабильности [3]. Важным достижением в этой области стало создание термопластичных полиимидов, содержащих эфирные группы – полиэфиримидов (ПЭИ) [4]. Наиболее известным в мире представителем этого класса полимеров является линейка Ultem, производимая компанией SABIC.

Синтез ПЭИ может быть классифицирован по двум основным подходам, каждый из которых имеет свои технологические особенности и влияет на свойства конечного продукта. Основное различие между методами заключается в их стадийности и последовательности реакций ароматического нуклеофильного нитрозамещения и циклизации: двухстадийные поликонденсационные методы, которые включают промежуточное образование растворимой полиамидокислоты (ПАК), и одностадийные методы, при которых полимер формируется напрямую из мономеров.

Полинитрозамещение считается одним из наиболее перспективных для получения ПЭИ и является основным промышленным способом для синтеза материалов серии Ultem. Синтез начинается с циклизации, приводящей к образованию имидных циклов – бис(фталимида), которые затем полимеризуются в присутствии соли щелочного металла ароматического дигидроксильного соединения с образованием ПЭИ. Полинитрозамещение включает в себя несколько стадий.

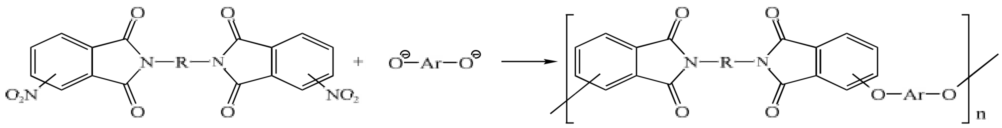
1. Образование нитрозамещенного бис-имидного мономера



2. Образование дифениловой соли

$$2OH^{\ominus} + HO-Ar-OH \rightleftharpoons {}^{\ominus}O-Ar-O^{\ominus} + 2\,H_2O$$

3. Синтез ПЭИ



На первой стадии 3- или 4-нитрофталевый ангидрид нагревают с диаминами в уксусной кислоте, что приводит к образованию биснитроимидов с высоким выходом до 92 % [5].

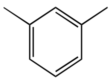
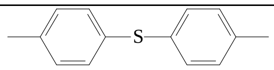
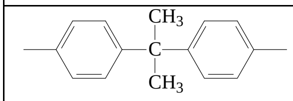
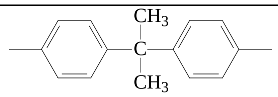
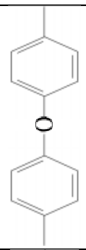
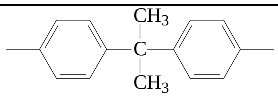
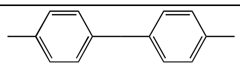
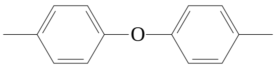
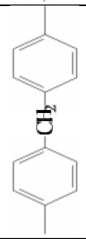
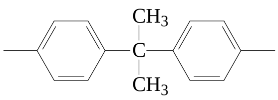
На второй стадии безводные растворы феноксидных солей получают из гидрида натрия и соответствующих фенолов или азеотропной дегидратацией водных феноксидных солей в системе ДМСО — толуол [6]. Альтернативно, соль бисфенола А может быть получена взаимодействием бисфенола А с метоксидом натрия в безводном метаноле [5, 7, 8].

Для обеспечения высокой степени полимеризации активированных нитросоединений посредством ароматического нуклеофильного замещения, целесообразно использовать такие дипольные апротонные растворители как диметилсульфоксид, N,N-диметилформамид, N,N-диметилацетамид и N-метилпирролидон, которые могут быть использованы как в чистом виде, так и в смесях с толуолом. Применение данных растворителей позволяет достичь высоких выходов полимера при умеренных условиях проведения реакции [9]. При синтезе ПЭИ повышение температуры обычно способствует растворимости, однако высокие температуры или длительное время реакции могут привести к снижению молекулярной массы полимера из-за побочных реакций, связанных с образованием нитрит-иона [10–12]. Нитрит натрия, образующийся как побочный продукт нуклеофильного замещения ароматических нитратов, может взаимодействовать с нуклеофильными центрами, вызывая гидролиз сложных эфиров и имидных соединений до соответствующих карбоновых кислот. Для 3-изомеров оптимальная температура составляет 50 °С, а для 4-изомеров – 60 °С [9].

Увеличение концентрации мономера благоприятно сказывается на получении полимеров с высокой молекулярной массой, в то время как низкие концентрации приводят к увеличению содержания низкомолекулярных циклических соединений. Содержание твердых веществ в реакционных смесях обычно поддерживается в пределах 5–20 мас. %. Результаты, представленные в патенте [13], показывают преимущество при 22 % содержания твердых веществ, что позволяет получить продукт с низким содержанием циклических соединений, близкий по составу к коммерчески доступному ПЭИ. Если исходные мономеры обладают достаточной чистотой, то диаминовые и диангидридные мономеры находятся в эквивалентных пропорциях [9]. Избыток дифениловой соли служит только для вытеснения оставшихся нитрогрупп, которые могут присутствовать в концевых положениях полимерной цепи. Для повышения термической стабильности и удаления концевых нитрогрупп в некоторые реакции полимеризации добавляют феноксид натрия или 4-метилфеноксид натрия [9, 10].

С помощью такого синтетического метода можно получить большое количество ПЭИ. Природа R и Ar и положение замещения в бисимидах могут широко варьироваться для получения молекулярных структур с желаемыми свойствами. Условия синтеза ПЭИ на основе динитрофталимидов приведены в *таблице 1* наряду с некоторыми характеристиками ПЭИ [9, 14].

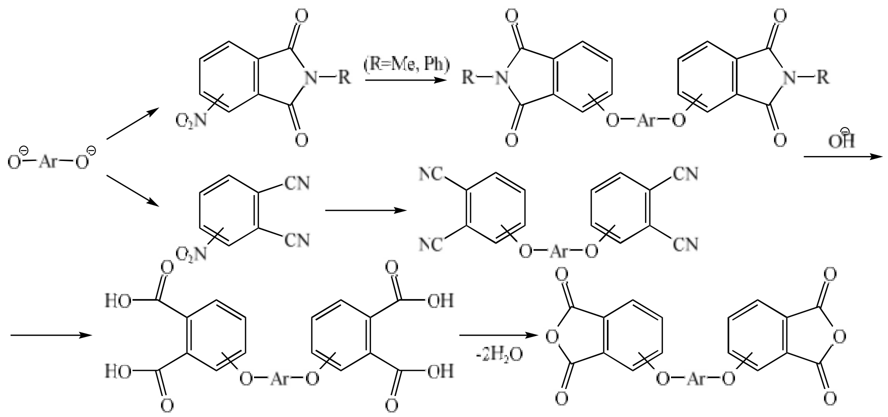
Таблица 1 – Условия синтеза и некоторые характеристики ПЭИ [9, 14]

Бис-имид -R-		Бисфенол -Ar-	Условия синтеза			X, %	[η], дл/г	M_w	$T_{ст}$, °C
			Раство-ритель	T,°C	t, ч				
	3,3’		ДМАА	60	1	100	0,16	–	209
			ДМСО/Толуол	55	5,25	87	0,23	21	227
	4,4’		ДМСО/Толуол	80	5,5	88	0,39	35,7	–
	3,3’		ДМСО/Толуол	45	0,25	97	0,61	99	–
			ДМСО	50	0,8	95	0,6	–	277
	4,4’		ДМФА	60	1	96	0,44	–	215
	3,3’		ДМСО/Толуол	50	3	–	0,50	–	–
	4,4’		ДМСО/Толуол	60	17	89	0,42	–	–

Полимеры, полученные методом полинитрозамещения, часто содержат ароматические и фенольные концевые нитро-группы, которые снижают их термоокислительную стабильность [15]. Кроме того, одним из ограничений этого синтетического подхода является критическое требование к чрезвычайно низкому содержанию воды в реакционных смесях при синтезе. Наличие воды в реакционной смеси приводит к гидролизу имидных циклов и образованию амидных кислот, что нарушает стехиометрию полимеризации и приводит к обрыву цепи. Получение ПЭИ с молекулярной массой, обеспечивающей необходимые эксплуатационные свойства, с помощью реакции полинитрозамещения представляется проблематичным [16].

Традиционный ***двухстадийный метод*** включает ацилирование ароматического диамина диангидридом в апротонных растворителях с последующей термической или химической имидизацией [17–19]. На первом этапе ангидрид взаимодействует с производными анилина, амин нуклеофильно атакует один карбонил в ангидридной группе, что приводит к раскрытию кольца ангидрида с образованием промежуточного соединения полиамидной кислоты (ПАК). Синтез ПАК обычно осуществляется при комнатной температуре в атмосфере такого инертного газа, как азот. Мономеры берут в эквимольном соотношении, при этом диангидрид иногда используют с небольшим избытком для контроля молекулярной массы. Второй этап имидизации происходит при повышенных температурах или дегидратирующих агентах. Карбоновая кислота подвергается воздействию азота, содержащегося в соседнем амиде. Последующий перенос протонов приводит к разрушению промежуточного продукта и конденсации воды, в результате чего образуется конечная имидная структура. Однако при использовании множества различных мономеров с разной растворимостью и реакционной способностью контролировать молекулярную массу затруднительно.

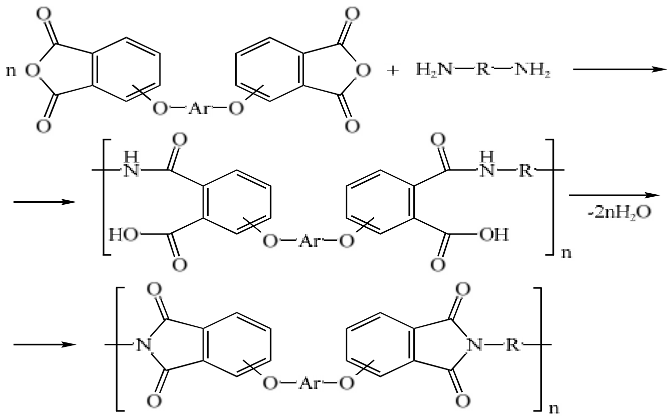
Большая группа бис(фталевых ангидридов), содержащих не менее двух эфирных групп, синтезирована с использованием реакции ароматического нуклеофильного нитрозамещения между бисфенолятами и нитрозамещенными фталимидами или фталонитрилами. Согласно исследованиям [9, 10, 20–23], нитрогруппы, активированные двумя карбонильными группами, эффективно участвуют в реакциях нуклеофильного замещения. В частности, N-замещенные 3- и 4-нитрофталимиды, содержащие активированные ароматические нитрогруппы, легко замещаются фенолят-анионами с образованием ароматических эфиров [1]. Также нитрильная группа является сильным активатором нитрогрупп в реакциях нуклеофильного замещения [10, 20], позволяющим проводить синтез 3- и 4-фталодинитрилов с фенолятами в диметилсульфоксиде при комнатной температуре с образованием тетранитрилов; их дальнейший гидролиз приводит к образованию тетракарбоновых кислот с высокими выходами [24, 25]. Альтернативный метод синтеза бисфталевых диангидридов основан на взаимодействии N-метил-3-(4)-нитрофталимидов с нитритом или фторидом калия (натрия) в диполярных апротонных растворителях при температуре выше 140 °C, в результате чего образуются N,N’-дизамещенные дифталимиды дифенилоксид-тетракарбоновых кислот, которые затем могут быть гидролизованы и ангидризированы с образованием бисфталевых ангидридов [11].



Одним из недостатков традиционных методов получения ароматических бис(эфиримидных) мономеров является образование изомерных смесей, включающих 3,3’-, 3,4’- и 4,4’-бис(эфиримиды). Свойства ПЭИ зависят от соотношения изомеров. ПЭИ, полученные из бис(эфиримидов), обогащенных 3,4’- и 4,4’-изомерами, обычно имеют более низкую текучесть по сравнению с ПЭИ, содержащими меньшее количество этих изомеров. 4,4’-изопропилидендифенокси-бис(фталевый ангидрид) (BPADA) – это разновидность ароматического длинноцепочечного диангидрида, который имеет три изомера. BPADA был синтезирован для создания перерабатываемых ПЭИ, однако введение двух гибких эфирных групп в BPADA снижает температуру ПИ до 217 °C [26]. Кроме того, замена симметричных диангидридов на асимметричные в ПИ может снизить вязкость расплава и несколько повысить их Tg. Но этот подход ограничен из-за коммерческой недоступности и сложности синтеза изомера асимметричного диангидрида (3,4-BPADA), поэтому General Electric Company попыталась ввести изомерные единицы путем ароматического нуклеофильного замещения через смешанные бис(хлорофталимиды) для улучшения характеристик ПЭИ [27]. Упрощенный промышленный метод получения BPADA заключается в имидизации фталевого ангидрида до N-алкилфталимида, который затем нитруется до нитро-N-алкилфталимида (NPI).

Последующим этапом является солевое вытеснение NPI с помощью соли бисфеноксида щелочного металла для получения мономеров. Было обнаружено, что на стадии нитрования, описанной выше, образуется смесь, содержащая 4-нитро-N-алкилфталимид, 3-нитро-N-алкилфталимид и протоносодержащие примеси. Присутствие 3 % по весу 3-NPI и 97 % 4-NPI в реакционной смеси приводит к образованию около 6 % BPADA, содержащего 3,4-изомер [28]. В патенте [29] раскрывается способ получения 3,3’-ароматического бис(эфиримида) из 3-нитрофталевой кислоты, которые позволяют свести к минимуму или исключить образование 3,4’- и 4,4’-ароматического бис(эфиримида). В работе [30] были успешно синтезированы два изомера 4,4’-BPADA, 3,3’-BPADA и 3,4’-BPADA, из нитрофталонитрила и бисфенола А, также были получены две серии полиимидов, производных от трех изомеров BPADA и двух ароматических диаминов по традиционному двухстадийному методу. Все изомерные ПЭИ имеют хорошую термическую стабильность (Tg до 256 °C). С введением 3-замещенного фталимидного звена ПЭИ проявляли более высокие значения Tg и лучшую растворимость, а ПЭИ, полученный из 3,3'-BPADA и м-ФДА, показывает наименьшую вязкость расплава среди изомеров, что указывает на значительное улучшение перерабатываемости в расплаве.

Дальнейшим взаимодействием диангидридов с различными диаминами получают ПЭИ с высоким выходом. Главным преимуществом этих ангидридов является их хорошая растворимость в обычных органических растворителях [31]. Эта особенность напрямую связана с растворимостью конечных ПЭИ, что открывает возможности для использования не только традиционного двухстадийного метода синтеза [17, 32], но и альтернативных: высокотемпературной гомогенной поликонденсации в неполярных органических растворителях [33], в фенольных растворителях [34, 35] или в условиях полициклоконденсации в расплаве [35, 36].

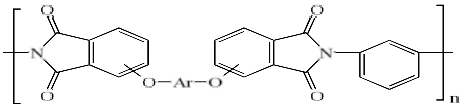


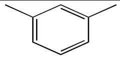
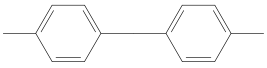
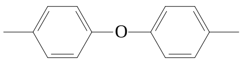
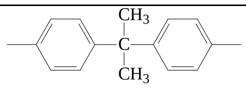
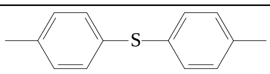
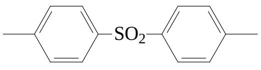
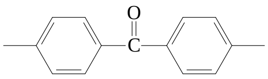
Одностадийная высокотемпературная полициклоконденсация проводится путем реакции ароматического бис(эфирного ангидрида) и диамина или диизоцианатов, используя такие растворители, как фенол, крезолы и хлорированные фенолы [36,37] при температуре 140–200 °C [38]. Одностадийный метод позволяет более точно контролировать стехиометрию реакционной смеси, а также получаемый ПЭИ обладает более высокой чистотой, поскольку в нем отсутствуют остатки ПАК. Особое внимание уделяется полимерам, получаемым из доступного и недорогого м-фенилендиамина. Некоторые свойства этих полимеров представлены в *таблице 2*.

Как говорилось ранее, некоторые ПЭИ могут быть получены методом полициклоконденсации в расплаве [4, 5, 36, 37]. Этот метод является экономически и экологически перспективным, так как исключает использование трудноудаляемых растворителей. Синтез может осуществляться как непосредственно из смеси мономеров, так и через предварительное образование ПАК в низкокипящих растворителях или воде [34, 36, 39]. Ключевым фактором, влияющим на стабильность расплава, является стехиометрия полимера [40]. Добавление ацилглицеридов или ангидридов перед выделением полимера [41], а также использование 3,3′-изомеров без катализатора [42] повышает стабильность расплава, сохраняя неизменную вязкость даже при 410 °C. Непрерывная экструзионная полимеризация расплава, описанная в патентах США [43, 44], предполагает подачу реакционной смеси в шнековый экструдер с последующим удалением воды. Однако высокая температура в экструдере вызывает окисление и деструкцию полимерных цепей, что требует введения антиоксидантов и термостабилизаторов [45].

Исследования демонстрируют, что, хотя оба основных метода синтеза (полинитрозамещение и полициклоконденсация) приводят к образованию полимеров с идентичными звеньями и молекулярной массой, ПЭИ, синтезированные методом поликонденсации (взаимодействие диаминов с диангидридами), превосходят по термостабильности расплава полимеры, полученные методом полинитрозамещения. Это обусловлено отсутствием в их структуре концевых нитрогрупп, которые снижают термостойкость за счет термической деструкции при длительном нагревании выше температуры плавления [31]. Сравнительный анализ данных (*таблицах 1 и 2*) подтверждает, что ПЭИ, синтезированные поликонденсацией, обладают более высокими вязкостными характеристиками и температурами деструкции [9, 46]. Несмотря на высокие вязкостные и, следовательно, молекулярно-массовые характеристики, ПЭИ, приведенные в *таблице 2*, хорошо растворяются в органических растворителях, что в значительной мере определяется аморфностью.

Таблица 2 – Некоторые характеристики ПЭИ общей формулы [1]



Ar	Изомер	Выход, (%)	[η], (м-крезол, 25°) дл/г	$T_{ст}$, °C
	3,3’	93,3	0,57	241
	4,4’	95,3	0,7	224
	3,3’	96	0,56	275
	4,4’	97,3	0,51	247
	3,3’	99,2	0,53	238
	4,4’	98,4	1,04	227
	3,3’	96,8	0,39	236
	4,4’	98,2	0,50	215
	3,3’	95	0,52	231
	4,4’	98,8	0,45	209
	3,3’	100	0,34	266
	4,4’	96,1	0,7	265
	3,3’	98,2	0,27	248
	4,4’	96,4	1,35	239

В промышленных масштабах широко применяется ***метод галогенозамещения***, где ангидрид, замещённый галогеном, реагирует с диамином, образуя бисгалофталимид, который затем взаимодействует с металлической солью дигидроксильного соединения [47]. Имидирование обычно включает взаимодействие двух молей фталевого ангидрида, замещенного уходящей группой, с одним молем диамина в реакционном растворителе, например о-дихлорбензол, для получения бис(фталимида), замещенного двумя уходящими группами [48].

Бис(галофталимид) вводится в реакцию в виде практически чистого выделенного твердого соединения [49, 50]. Этот этап процесса может быть сложным, поскольку твердые бис(галофталимиды) обладают низкой плотностью и рыхлой структурой, затрудняющей их взвешивание и транспортировку. Альтернативным подходом являктся использование суспензий бис(галогенфталимида) [51, 52]. Однако его тиксотропная природа сталкивается с проблемой прилипания к стенкам реактора и внутренним элементам (мешалкам, перегородкам), приводящим к загрязнению конечного ПЭИ реакционноспособными промежуточными соединениями. Введение определенного количества ароматического ангидрида (17,5 мол. %) на стадии имидизации позволяет формировать промежуточные соединения с улучшенной растворимостью, предотвращающее прилипание к реактору и упрощающее смешивание [53].

Для управления молекулярной массой ПЭИ при методе галогензамещения применяют два подхода: 1) использование молярного избытка бис(галогенфталимида) соединения относительно динатриевой соли дигидроксильного соединения. Однако это приводит к высокому содержанию остаточного непрореагировавшего мономера и хлорсодержащих концевых групп, а также к образованию побочных продуктов [54]; 2) добавление монофункционального соединения (например, фталевого ангидрида) на этапе имидизации формирует моногалоген-бис(фталимид), который блокирует концевые феноксидные группы растущих цепей. Это ограничивает рост полимера, но требует точного контроля стехиометрии [55, 56]. Также добавление металлической соли ароматического моногидроксисоединения (натриевой соли п-кумилфенола) снижает потребность в избытке бис(галогенфталимида), уменьшает содержание хлора в конечном продукте, улучшает ударную прочность и текучесть расплава [57].

Метод галогензамещения позволяет контролировать соотношение 4- и 3-изомеров в полимерной цепи. Увеличение содержания 3-изомеров улучшает текучесть и повышает температуру стеклования [58–61]. ПЭИ, полученный из смеси, где преобладает 4,4'-изомер (более 90 % мас.), имеет Tg около 217 °C. При увеличении содержания 3,4'- и 3,3'-изомеров (не менее 50 % и 25 % мас. соответственно), Tg полимера повышается до 225 °C. ПЭИ с высоким содержанием 3,3'-изомера (не менее 90 % мас.) демонстрирует самую высокую Tg, достигающую 232 °C. Эта зависимость объясняется тем, что 3,3'- и 3,4'-изомеры нарушают плотную упаковку макромолекул. В результате, возрастает свободный объём в полимерной структуре, что требует больше энергии для начала движения сегментов цепи, тем самым повышая температуру стеклования.

Для оптимизации процесса поликонденсации используются такие катализаторы межфазного переноса, как хлорид гексаэтилгуанидиния. Эти катализаторы не только сокращают время синтеза, но и помогают снизить содержание остаточных мономеров и побочных продуктов, а также контролировать молекулярную массу. Хлорид гексаэтилгуанидиния при концентрации 0,2-1,0 мол. % относительно диамина продемонстрировал наилучшие результаты, уменьшая остаточное содержание хлорфталевого ангидрида и улучшая цвет полимера [62].

Одним из недостатков ПЭИ является их низкая настраиваемость с точки зрения цвета, поскольку в настоящее время ПЭИ имеют полупрозрачный желтый или темно-коричневый цвет, обусловленный комплексом переноса заряда, которые образуются в результате π-укладки высококонъюгированных ПЭИ. Существует две стратегии уменьшения желтизны: модификация ПЭИ электроотрицательными компонентами (например, фторированными группами) [63, 64] и включение гибких связей, объемных заместителей, некопланарности и подвесных групп в полимерную цепь [65–67]. В статье [68] выявлены корреляции между желтизной, концевыми группами и молекулярной массой ПЭИ.

Альтернативным подходом синтеза ПЭИ являются одностадийные реакции обмена имид-аминов [70] и эфир-фенолов [37]. ***Сложноэфирно-кислотный метод*** [71, 72] включает две стадии: реакция ароматических диангидридов с этанолом и третичным аминным катализатором для получения сложных эфиров; добавление алициклических/алифатических диаминов и термическая циклизация с образованием ПЭИ при температуре выше 200 °C в расплаве. Этот подход реакции устраняет необходимость в безводных растворителях и проблему солеобразования, обычно наблюдаемую в нуклеофильных, более основных алифатических аминах, при использовании традиционного способа синтеза ПАК.

Таким образом, анализ методов синтеза полиэфиримидов показывает, что разработка и производство ПЭИ – это сложная задача, которая требует учета множества факторов. Двухстадийный метод обеспечивает контроль над вязкостью и подходит для производства тонких пленок. Однако он сталкивается с проблемой неполной имидизации и рисками гидролиза, что может ухудшить термическую стабильность и долгосрочную эксплуатационную надежность материала. Одностадийные методы, в частности, нуклеофильное ароматическое замещение, являются более эффективными и позволяют получать полимеры с высокой чистотой и стабильностью. Тем не менее, он требует тщательного контроля, чтобы избежать образования реакционноспособных концевых групп, которые могут снизить термическую стабильность. В конечном счете, выбор оптимального метода синтеза определяется требованиями к конечному продукту. Будущее развитие синтеза ПЭИ будет, вероятно, сосредоточено на оптимизации одностадийных процессов для достижения лучшего контроля молекулярной массы, а также на разработке новых каталитических систем, способствующих снижению энергозатрат и улучшению характеристик.

Библиография

1. Takekoshi T., Kochanowski J.E., Manello J.S., Webber M.J. Synthesis of polyetherimides by transimidization reaction of bis(etheranhydride)s and bis(etheramine)s // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23, N 6. P. 1759–1769.

2. Hajibeygi M., Shabanian M. Study on synthesis, characterization, and flame retardant property of novel aromatic polyimide/CuO nanocomposites containing phosphine oxide // J. Polym. Sci. 2012. V. 126, N 1. P. 280–287.

3. Gutch P.K., Banerjee S., Jaiswal D.K. Thermal and mechanical properties of phenol-based and silicon-containing homo- and copolyimides // J. Polym. Sci. 2003. V. 89, N 3. P. 691–697.

4. Русанов А.Л., Матвелашвили Г.С., Казакова Г.В. Полиэфиримиды // Пластические массы. 1991. № 11. С. 3–8.

5. Johnson R.N., Farnham A.G., Clendinning R.A., Hale W.F. Poly(aryl ethers) by nucleophilic aromatic substitution. II. Thermal stability // J. Polym. Sci. Polym. Chem. 1967. V. 5, N 9. P. 2399–2414.

6. Patent U.S. № 2007073090A1. Bisphenol compound / S. Arvind, P.P. Wadgaonkar. 2007.

7. Patent U.S. № 4202993A. Method of making polyetherimide / T. Takekoshi 1980.

8. Русанов А.Л., Takekoshi T. Реакции с использованием нитросодержащих мономеров для синтеза ароматических полимеров // Успехи химии. 1991. Т. 60? № 7. С. 1449–1463.

9. Takekoshi T. Synthesis of high performance aromatic polymers via nucleophilic nitro displacement reaction // J. Polym. 1987. V. 19, N 1. P. 191–202.

10. Takekoshi T., Wirth J.G., Heath D.R. et al. Aromatic polyethers based on 3,5-dinitrodiphenylsulfone // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1980. V. 18. P. 3069–3080.

11. Markezich R.L., Zamek O.S. Reactions of 4-nitrophthalic anhydride with potassium fluoride and potassium nitrite// J. Org. Chem. 1977. V. 42, N 21. P. 3431–3436

12. Patent U.S. № 2005049390A1. Process for preparing polyetherimides / D.J. Brunelle, H.Y. Acar, F.F. Khouri, T.L. Guggenheim, D.W. Woodruff, N.E. Johnson. 2005.

13. Patent U.S. № 3879428. Process for the preparation of polyetherimides / D.R. Heath, T. Takekoshi. 1975.

14. Johnson R.O., Burhlis H.S. Polyetherimide: A New High-Performance Thermoplastic Resin // Polym. Sci. Polym. Symp. 2007. V. 70. P. 129–43.

15. Patent U.S. № 2020123323A1. Method for the preparation of polyetherimide compositions / J.C. Schmidhauser. 2020.

16. Курданова Ж.И., Шахмурзова К.Т., Жанситов А.А., Байказиев А.Э., Теунова К.Х., Хаширова С.Ю. Методы синтеза полиэфиримидов // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2019. Т. 62, № 6. С. 4–14.

17. Polyimides: Synthesis, characterization and application / Ed. by K.L. Mittal. New York: Plenum Press. 1984. V. 2. 1182 p.

18. Котон М.М. Исследование синтеза и свойств полиимидов // Высокомолек. соед. Сер. А. 1979. Т. 21, № 11. С. 2496–2503.

19. Sazanov Ju. N., Florinsky F.S., Koton M.M. Investigation of thermal and thermooxidate degradation of some polyimides // European Polym. J. 1979. V. 15, N. 8. P. 781–788.

20. Williams F.J., Donahue P.E. Reactions of phenoxides with nitro- and halo-substituted phthalimides // J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 3414–3419.

21. Relles H.M., Johnson D.S., Dellacoletta B.A. Diaryl ether formation via nitro displacement with 4-ethylphenol and potassium carbonate on 4-nitro-n-methylphthalimide. // J. Org. Chem. 1980. V. 45, N 8. P. 1489–1494.

22. Williams F.J., Relles H.M., Manello J.S., Donahue P.E. Reactions of phenoxides with nitro-substituted phthalate esters // J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 3419–3425.

23. Williams F.J., Relles H.M., Donahue P.E., Manello J.S. A direct synthesis of phenoxy-substituted phthalic anhydrides by aromatic nucleophilic displacement // J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 3425–3430.

24. Patent U.S. № 3787475. Method of making polyetherimide resins / D.R. Heath, J.G. Wirth. 1974.

25. Patent U.S. № 3869499. Process for making high molecular weight polyetherimides / D.R. Heath, J.G. Wirth. 1975.

26. Sanchis M.J., Diaz-Calleja R., Jaimes C., Belana J., Canadas J.C., Diego J.A., Mudarra M., Sellares J. // Polym. Int. 2004. V. 53. P. 1368–1377

27. Patent U.S. № 6849706B2. Low color polyetherimide and method of preparing the same / D.J. Brunelle, H.Y. Acar, F.F. Khouri, W.D. Richards. 2005.

28. Patent U.S. № 0292128A1. Method of making polyetherimide / T.L. Guggenheim, R.R. Odle, K. Venkataraman. 2009.

29. Patent. WO. № 2024003821A1. Method for preparing polyetherimides / S.C. Pandey, J.J. Rodriguez-Ordonez. 2024.

30. Jiang H., Jiang H., Chen G., Fang X. Synthesis and comparative study on polyetherimides from isomeric 4,4′-isopropylidenediphenoxy bis(phthalic anhydride)s // J. Polym. Sci. 2021. V. 59, N 13. P. 1434–1445.

31. White S.A., Weissman S.R., Kambour R.P. Resistance of a polyetherimide to environmental stress crazing and cracking // J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27, N 7. P. 2675–2682.

32. Коршак В.В., Русанов А.Л., Батиров И. Новое в области термостойких полиимидов. Душанбе: Изд-во Таджикского университета, 1986. 103 с.

33. Patent U.S. № 3991004. Method of making aromatic polyetherimides / T. Takekoshi, J. Kochanowski. 1976.

34. Patent U.S. № 3933749. Polythioetherimides and method of preparation / F.J. Williams. 1976.

35. Takekoshi T., Kochanowski J.E., Manello J.S., Webber M.J. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1986. V. 24. P. 199–208.

36. Patent U.S. № 4011198 Method for producing polyetherimides / T. Takekoshi, J. Kochanowski. 1977.

37. Patent U.S. № 4024101. Method for making polyetherimides and products produced thereby / T. Takekoshi, J. Kochanowski. 1977.

38. Patent U.S. № 3905942. Aromatic polyetherimides / T. Takekoshi, J. Kochanowski. 1975.

39. Patent U.S. № 3803085. Method for making polyetherimides / T. Takekoshi, J. Kochanowski. 1974.

40. Patent U.S. № 2020216615A1. Melt polymerization method for polyetherimides / N.V. Tople, S.B. Quevedo, O.J. Rodriguez, R.J. Nieves, Y. Sulub. 2020.

41. Patent U.S. № 11292879 B2. Process for preparing a polyetherimide / C.R. Misiego Arpa, E. Venema, S.B. Quevedo, J.R. Nieves, O.J. Rodriguez. 2022.

42. Patent U.S. № 10676571 B2. Polyetherimides with improved melt stability / H. Zhou, M. Chellamuthu. 2020.

43. Patent U.S. № 3833546. Method of making polyetherimide / T. Takekoshi, J. Kochanowski. 1974.

44. Patent U.S. № 4073733. Process for preparing polyetherimides / E.G. Banucci, G.A. Mellinger. 1978.

45. Patent KR № 20200071601 A. Polyetherimides and synthesis method of the same / Y.K. Son, S.K. Kim. 2020.

46. Patent U.S. № 3838097. Process for preparing polyetherimides / J. Wirth, D. Heath. 1974.

47. Patent GB. № 2280183 A. Production of polyetherimides / J.N. Hay, B. Woodfine, M. Davies. 1995.

48. Patent EP № 3044275A1. Method for preparing a polyetherimide / M.L. Kuhlman. 2016.

49. Patent U.S. № 4221897. Process for the preparation of polyetherimides / T. Takekoshi. 1980.

50. Patent U.S. № 4197396. Method of making polyetherimide / E.G. Banucci, M.A. Byrne. 1980.

51. Patent U.S. № 3763210. Method for the preparation of polyetherimides / D.R. Heath, J.G. Wirth. 1973.

52. Patent U.S. № 6235866 B1. Polyetherimide compositions / F.F. Khouri, G. Kailasam, J.J. Caringi, P.D. Phelps, P.E. Howson. 2001.

53. Patent U.S. № 11220480 B2. Synthesis of reactive intermediates for polyetherimides, and uses thereof / T.L. Guggenheim, H. Chiong, B.Q. Sanchez, C. Arpa, J.R. Ordonez, J.N. Remacha. 2021.

54. Patent U.S. № 6265521 B1. Method for preparing polyether polymers of predetermined molecular / T.J. Fyvie, P.D. Phelps, P.E. Howson, D.F. Rohr, G. Kailasam, E.W. Shanklin. 2001.

55. Patent U.S. № 4910288 A. Process for the preparation of polyetherimides / B.A. Dellacoletta. 1990.

56. Patent U.S. № 4417044. Process for making polyetherimides / S.L. Parekh. 1983.

57. Patent EP № 2644640 A1. Polyetherimide production process / J.R. Ordonez, T.L. Guggenheim, B. Penalver, G.L. Hemmer, R. R. Odle. 2013.

58. Patent U.S. № 20130108852 A1. Polyetherimide composition / M.L. Kuhlman, G.M. Haralur. 2013.

59. Patent U.S. № 20150079376 A1. Method of preparing polyetherimide / M.L. Kuhlman. 2015.

60. Patent U.S. № 10377860 B2. Method for preparing polyetherimide / M.L. Kuhlman. 2019.

61. Patent U.S. № 20130108851 A1. Polyetherimide composition / M.L. Kuhlman, G.M. Haralur. 2013.

62. Patent U.S. № 20140099510A1. Process for preparing polyetherimide / H. Chiong, S.P. Daliparthi, H.S. Deshpande, T.L. Guggenheim, F.F. Khouri, M.S. Kumar, M.A. Castro, R.R. Odle, P. Sivakumar, S.S. Dhumal, B.A. Smith, S.K. Sreeramagiri. 2014.

63. Patent U.S. № 8080671B2. Production of low color polyetherimides / T.L. Guggenheim, R.R. Odle, K. Venkataraman. 2011.

64. Chung C.L., Yang C.P., Hsiao S.H. Highly soluble and optically transparent poly(etherimide)s based on 2,6- or 2,7-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)naphthalene dianhydride and aromatic bis(etheramine)s bearing trifluoromethyl groups // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2006. V. 44. P. 3092.

65. Yang C.P., Hsiao S.H., Yang H.W. Preparation of crystalline poly(aryleneetherketone) with high glass transition temperature and high modulus // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. P. 409.

66. Chen Y.Y., Yang C.P., Hsiao S.H. Synthesis and characterization of soluble polyimides derived from 2,2’-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)-9,9’-spirobifluorene dianhydride// Macromol. Chem. Phys. 2006. V. 207. P. 1888.

67. Reddy D.S., Shu C.F., Wu F.I. Synthesis and characterization of soluble polyimides derived from 2,2’-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)-9,9’-spirobifluorene dianhydride // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2002. V. 40. P. 262.

68. Cao K., Zhang M., Liu G. The effect of end group and molecular weight on the yellowness of polyetherimide // Macromol. Rapid Commun. 2018. V. 39, N 14.

69. Patent U.S. № 10584210. Method for preparing polyetherimide / T.L. Guggenheim. 2020.

70. Patent U.S. № 4024110. Polyetherimide / T. Takekoshi. 1977.

71. Tsujita Y., Tanaka H., Yoshimizu H., Kinoshita T., Abe T., Kohtoh N. Characterization of alicyclic polyimides based on cyclobutane ring dianhydride and aromatic diamine // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 54, N 8. P. 1297–1304.

72. Patent U.S. № 6498224. Method of preparing polyetherimide / R.R. Odle, T.L. Guggenheim, W.J. Swatos, M.J. Vollmer. 2002.

УДК 541.64:539.2:547.995.12

ТВЕРДОТЕЛЬНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ХИТОЗАНА КОРИЧНОЙ КИСЛОТОЙ

[1,2]Хавпачев М.А.*, [1,2]Малык Б.В., [1,2]Иванов П.Л., [1]Рябкова О.А., [2]Акопова Т.А.

[1]Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко
[2]Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова

*mukhamed_hav@ispm.ru

***Аннотация**. Осуществлен синтез гидрофобного производного хитозана путем проведения реакции ацилирования полисахарида коричной кислотой в двухшнековом экструдере под действием сдвиговых напряжений. Показано, что при температуре 100 °С и различных соотношениях исходных реагентов образуются производные со степенью замещения от 0,05 до 0,21. Установлено, что реакция протекает по смешанному механизму и сопровождается присоединением кислоты или ее остатков к аминогруппам полимера ионными и ковалентными связями.*

Ключевые слова: твердотельный синтез, давление и сдвиговые напряжения, механическая активация, хитозан, коричная кислота

SOLID-STATE MODIFICATION OF CHITOSAN BY CINNAMIC ACID

[1,2]Khavpachev M.A., [1,2]Malyk B.V., [1,2]Ivanov P.L., [1]Ryabkova O.A. [2]Akopova T.A.

[1]L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry
[2]N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials

***Abstract.** Solvent-free acylation of chitosan with cinnamic acid was performed under shear stresses in a twin-screw extruder. At 100 °C, varying the chitosan-to-cinnamic acid molar ratio (1:0.5, 1:1, 1:1.5) yielded derivatives with degree of substitution values ranging from 0.05 to 0.21. Fourier-transform infrared spectroscopy revealed that the solid-state reaction proceeds via two pathways, involving both ionic and covalent bonding of the acid or its residues to the amino groups of the polymer.*

Keywords: solid-state synthesis, pressure and shear stresses, mechanical activation, chitosan, cinnamic acid

Введение

Твердофазное модифицирование полисахаридов в условиях реакционного смешения компонентов под действием давления и сдвиговых напряжений в экструдере – это безопасная и экономически целесообразная альтернатива растворным технологиям. Механохимический подход отличается простотой проведения процесса и позволяет отказаться от применения растворителей, катализаторов, что благоприятно для экологии и безопасно для последующего применения материалов в медицине или пищевой промышленности.

Цель работы заключалась в получении гидрофобного производного хитозана путем проведения полимераналогичной реакции взаимодействия полисахарида с коричной кислотой в двухшнековом экструдере в условиях совместного воздействия на твердые смеси давления и сдвиговых деформаций.

Материалы и методы исследования

В работе использовали хитозан (ХТЗ), полученный из хитина (ИСПМ РАН, Москва) по опубликованной методике [1, 2] со следующими характеристиками: степень деацетилирования 90 %, средневязкостная молекулярная масса 95 кДа. В качестве ацилирующего агента брали коричную кислоту (КК) квалификации х.ч. (Русхим, г. Москва). Структурные формулы исходных веществ приведены на *рисунке 1*.

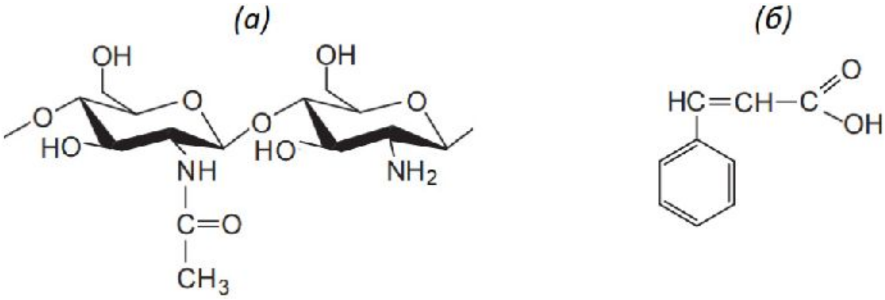


Рисунок 1 – Структурные формулы *(а)* ХТЗ и *(б)* КК

Физическую смесь компонентов (мольное соотношение ХТЗ/КК 1/0,5; 1/1 и 1/1,5) в твердом состоянии загружали в экструдер и обрабатывали при температуре 100 °С. Время прохождения реакционной массы по длине экструдера составляло 3–5 мин, число циклов обработки – 3. На выходе получали смесь, состоящую из образовавшегося продукта и избытка кислоты. От избытка реагента продукт реакции очищали экстракцией хлороформом на аппарате Сокслета с последующим высушиванием в вакуумном шкафу в течение 48 ч.

На следующем этапе изучали растворимость синтезированных производных в кислых водных средах. Для этого готовили 1 %-ные растворы полимеров в 2 %-ной уксусной кислоте. После перемешивания растворов в магнитной мешалке в течение 24 ч при комнатной температуре растворимые фракции продуктов отделяли от нерастворимых путем центрифугирования при 9000 об/мин в течение 30 мин. Растворимые фракции переосаждали из уксуснокислых растворов путем титрования гидроксидом натрия NaOH (молярная концентрация 1 моль/л), центрифугировали, промывали водой до нейтрального pH, сушили лиофильно. Нерастворимые фракции собирали, промывали дистиллированной водой до достижения нейтрального значения pH, высушивали.

Содержание углерода (C), азота (N) и водорода (H) в полученном продукте определяли с помощью анализатора органических элементов FLASH-2000 (Thermo Fisher Scientific, Лафборо, Великобритания). Степень замещения (СЗ) рассчитывали по данным элементного анализа на основе разницы в молярных соотношениях C/N в продукте и в исходном ХТЗ, отнесенных к числу атомов углерода в заместителе.

Химическую структуру синтезированных производных исследовали методами инфракрасной спектроскопии (ИК) при помощи Фурье спектрометра Vertex 70 (Bruker, США). Спектры регистрировали при разрешении 2 или 4 см$^{-1}$ методом нарушенного отражения с помощью приставки Gladi ATR (Pike Technologies, США), используя в качестве элемента внутреннего отражения алмаз (n = 2,4; угол падения излучения 45°). Регистрацию и все дальнейшие манипуляции со спектрами проводили с помощью пакета программ Bruker Opus (версия 6.1). Спектры веществ, содержащих ХТЗ, нормированы с использованием в качестве внутреннего стандарта составной полосы валентных колебаний C–O–C пиранозного цикла 1075 см$^{-1}$ [3].

Результаты и их обсуждение

Изучение растворимости. Гидрофобизация хитозана коричной кислотой подтверждается частичной потерей растворимости продуктов их взаимодействия по сравнению с исходным ХТЗ в разбавленных кислотах. Так, растворимость немодифицированного ХТЗ в 2 %-ной уксусной кислоте при комнатной температуре составляет 92 %, в то время, как для синтезированных производных 72–87 % (*таблица 1*).

Таблица 1 – Растворимость производных ХТЗ в 2 %-ной уксусной кислоте

Образец	Растворимость в 2 %-ной CH_3COOH, %
ХТЗ	92
ХТЗ-КК 1:0,5	87
ХТЗ-КК 1:1	83
ХТЗ-КК 1:1,5	72

Элементный анализ. В *таблице 2* приведены результаты элементного анализа.

Таблица 2 – Данные элементного анализа

Образец	%C	%H	%N	C/N	СЗ
ХТЗ	43,62 ± 0,12	6,67 ± 0,12	7,93 ± 0,02	6,42	–
ХТЗ-КК 1:0,5$_{р.ф.*}$	42,73 ± 0,05	6,55 ± 0,10	7,21 ± 0,08	6,91	0,05
ХТЗ-КК 1:0,5$_{н.ф.**}$	42,31 ± 0,01	6,47 ± 0,02	6,68 ± 0,01	7,39	0,11
ХТЗ-КК 1:1$_{р.ф.}$	41,95 ± 0,04	6,68 ± 0,02	6,42 ± 0,02	7,62	0,13
ХТЗ-КК 1:1$_{н.ф.}$	42,25 ± 0,03	6,73 ± 0,10	6,10 ± 0,03	8,08	0,18
ХТЗ-КК 1:1,5$_{р.ф.}$	42,18 ± 0,02	6,88 ± 0,04	6,33 ± 0,02	7,77	0,15
ХТЗ-КК 1:1,5$_{н.ф.}$	43,55 ± 0,01	7,02 ± 0,03	6,14 ± 0,01	8,27	0,21

*р.ф. – растворимая в 2 %-ной CH_3COOH фракция продукта; **н.ф. – нерастворимая в 2 %-ной CH_3COOH фракция продукта.

Из данных *таблицы 2* следует, что во всех случаях СЗ в нерастворимых фракциях продуктов выше, чем в растворимых.

Динамическое светорассеяние. Известно, что макромолекулы ХТЗ стремятся взаимодействовать друг с другом посредством межмолекулярных водородных связей, гидрофобных и электростатических взаимодействий, что приводит к образованию агрегатов и кластеров [4]. *В таблице 3* приведены результаты исследования поведения исходного ХТЗ и синтезированных производных в разбавленном растворе уксусной кислоты методом динамического светорассеяния (ДСР).

Таблица 3 – Результаты ДСР

Образец	СЗ (по данным элементного анализа)	Средний размер агрегатов в 2 %-ном водном растворе CH_3COOH, нм
ХТЗ	–	555
ХТЗ-КК 1:0,5$_{р.ф.}$	0,05	685
ХТЗ-КК 1:1$_{р.ф.}$	0,13	735
ХТЗ-КК 1:1,5$_{р.ф.}$	0,15	802

Установлено, что в разбавленных растворах модифицированных образцов возникают новые взаимодействия липофильного характера, преимущественно межмолекулярные, а не внутримолекулярные. Об этом свидетельствуют данные динамического светорассеяния, показывающие образование агрегатов существенного большего размера (685–802 нм) по сравнению с исходным ХТЗ (555 нм).

Инфракрасная спектроскопия. На *рисунке 2* представлены ИК-спектры исходных веществ – КК и ХТЗ.

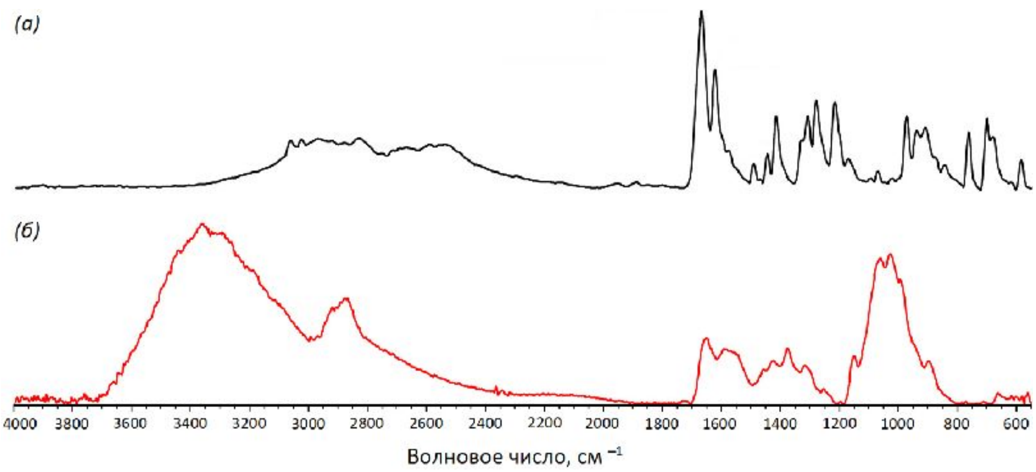


Рисунок 2 – ИК-спектры: *(а)* КК и *(б)* ХТЗ

Спектр КК (*рисунок 2а*) содержит характеристические полосы при 1670 и 1628 см$^{-1}$, обусловленные валентными колебаниями ν(С=О) и ν(С=С) соответственно [5, 6]. В диапазоне 1400–1600 см$^{-1}$ имеется группа полос при 1576, 1494 и 1449 см$^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям бензольного кольца; пики в интервале 700–1000 см$^{-1}$ указывают на деформационные колебания С–Н кольца. В области 2300–3400 см$^{-1}$ наблюдаются две широкие перекрывающиеся полосы, которые относятся к валентным колебаниям О–Н и С–Н.

В спектре ХТЗ (*рисунки 2б и 3а*) высокочастотная область (3700–2500 см$^{-1}$) включает широкую полосу валентных колебаний Н–О-групп, дублет перекрывающихся полос Н–С-групп (с максимумом при 2871 см$^{-1}$), а также дублет полос асимметричных и симметричных валентных колебаний NH_2-групп, проявляющихся в спектре как слабые полосы при 3361 и 3294 см$^{-1}$ на фоне полосы валентных колебаний гидроксильных групп. В низкочастотной области спектра также наблюдаются все основные характеристические полосы: интенсивная полоса поглощения валентных колебаний пиранозного кольца (1075 см$^{-1}$); ассиметричные валентные колебания С–О–С ацетальной связи (1150 см$^{-1}$); симметричные ν_{CH}, δ_{CH}, δ_{NH}, δCH_2 (1320–1390 см$^{-1}$); полоса валентных колебаний карбонильной группы амидной связи (Амид I) при 1640 см$^{-1}$, плечо при 1561 см$^{-1}$ (перекрывание полос аминогрупп 1560–1600 см$^{-1}$ и Амида II 1555 см$^{-1}$) и 1320 см$^{-1}$ (Амид III) [7].

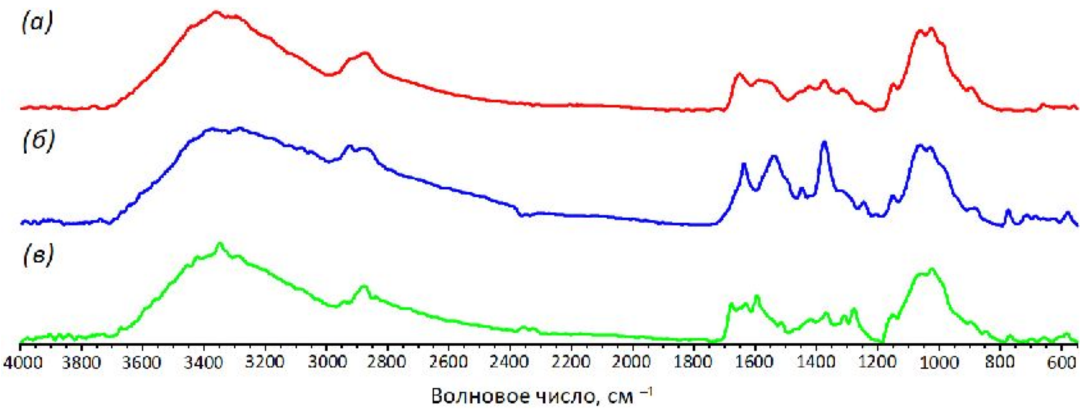


Рисунок 3 – ИК-спектры: *(а)* ХТЗ; *(б)* продукт реакции ХТЗ-КК 1:1 после очистки хлороформом; *(в)* переосажденная фракция продукта ХТЗ-КК 1:1

В спектре продукта реакции (ХТЗ-КК 1:1), очищенного хлороформом от остатков непрореагировавшей КК (*рисунок 3б*), наблюдается ряд высокоинтенсивных полос с максимумами при 1383, 1540 и 1640 см$^{-1}$, обусловленных колебаниями ионизированных карбоксильных и аминогрупп. Однако стоит отметить, что полоса при 1640 см$^{-1}$ может быть отнесена как к поглощению ионизованных карбоксильных групп с аминогруппой в качестве противоионов, так и к поглощению С=О Амид I. Поэтому данные ИК-спектроскопии не исключают возможности присоединения к ХТЗ остатков КК и ковалентными амидными связями. В низкочастотной области спектра 550–770 см$^{-1}$ видны полосы, присутствующие в спектре исходной КК. Характеристические полосы КК при 1628 см$^{-1}$ и 1670 см$^{-1}$ не разрешаются в виде отдельных пиков, вероятно, из-за их близости к полосе Амид I.

С целью определения СЗ по остаткам КК, присоединенным к аминогруппам ХТЗ ковалентными (амидными) связями, проводили процедуру переосаждения производного из уксуснокислого раствора путем титрования 1 М раствором щелочи NaOH. Гидроксид натрия добавляли до выпадения полимера в осадок (pH 8,5–9,0). В ходе переосаждения происходит отщепление молекул уксусной и коричной кислот от аминогрупп ХТЗ с образованием низкомолекулярных водорастворимых солей. ИК-спектр переосажденного образца представлен на рис. 3*в*, где хорошо видно, что после переосаждения происходит снижение интенсивности полос при 1383 и 1540 см$^{-1}$ (ионизированные амино- и карбоксильная группы), что указывает на успешное отделение ионно-связанной КК от аминогрупп макромолекул ХТЗ, проявляются характеристические полосы КК при 1628 см$^{-1}$ и 1670 см$^{-1}$. В рассмотренных спектрах отсутствует сигнал сложноэфирной связи при 1750 см$^{-1}$.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии позволяют сделать вывод, что реакция взаимодействия ХТЗ с КК в твердой фазе в условиях сдвиговых деформаций протекает по смешанному механизму и сопровождается присоединением кислоты или ее остатков к аминогруппам полимера ионными и ковалентными связями согласно *рисунку 4*.

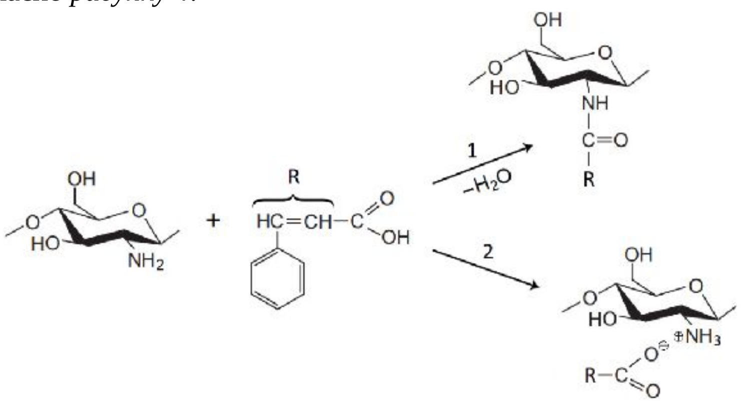


Рисунок 4 – Твердофазное взаимодействие ХТЗ и КК: направление 1 – нуклеофильное замещение; направление 2 – присоединение (кислотно-основное взаимодействие)

Выводы

В данной работе синтезированы ацилированные производные ХТЗ со степенью замещения от 0,05 до 0,21 твердофазным способом в двухшнековом экструдере под действием давления и сдвиговых напряжений. Установлено, что твердотельная реакция протекает по смешанному механизму и сопровождается присоединением кислоты или ее остатков к аминогруппам полимера ионными и ковалентными (амидными) связями. В разбавленных растворах синтезированных производных возникают межмолекулярные взаимодействия липофильного характера, приводящие к образованию агрегатов существенного большего размера по сравнению с ХТЗ.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (тема FRES-2024-0001).

Библиография

1. Акопова Т.А., Роговина С.З., Вихорева Г.А., Зеленецкий С.Н., Гальбрайх Л.С., Ениколопов Н.С. Образование хитозана из хитина в условиях сдвиговых деформаций // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 1991. Т. 32, № 10. С. 735–737.

2. Akopova T.A., Zelenetskii A.N., Ozerin A.N. Solid state synthesis and modification of chitosan // In book: Focus on Chitosan Research, New York: Nova Science Publishers, Inc., 2011. Ch. 8. P. 223–254.

3. Brugnerotto J., Lizardi J., Goycoolea F. M., Arguelles Monal W., Desbrieres J., Rinaudo M. Biocatalytic production of chitosan polymers from shrimp shells, using a recombinant enzyme produced by pichia pastoris // Polymer. 2001. V. 42. P. 35693580.

4. Джераян Т.Г., Ванифатова Н.Г., Бурмистров А.А., Лазарева Е.В., Руднев А.В. Обнаружение и определение агрегатов хитозана капиллярным зонным электрофорезом с применением давления // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72, № 3. С. 259–265.

5. Ravindran B., Mariappan M., Madhurambal G., Ambikavathy S. Synthesis and characterization of sodium cinnamate // Int. J. Chem. Pharmaceutical Sci. 2017. V. 8. P. 25–28.

6. Абеленцев В.И., Жесткова Т.Я. Инкрустирование – прогрессивный способ протравливания семян // Защита и карантин растений. 1998. Т. 4. С. 51–53.

7. Малыхина Н.В., Ольшанникова С.С, Холявка М.Г., Сорокин А.В., Лавлинская М.С, Артюхов В.Г., Файзуллин Д.А., Зуев Ю.Ф. Получение комплексов фицина с карбоксиметилхитозаном и N-(2-гидрокси)пропил-3-триметиламмонийхитозаном и изучение их структурных особенностей // Биоорганическая химия. 2023. Т. 49, № 1. С. 93–104.

УДК 543

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В КОМПЛЕКСАХ ЕВРОПИЯ С ЛИГАНДОМ НА ОСНОВЕ ОФЛОКСАЦИНА

[1]Эльчепарова С.А.*, [1]Исупова З.Ю., [1,2]Вересникова А.В.,
[1]Татрокова А.А., [3]Теплякова И.А., [1]Исупова А.А.

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
[2]Институт ядерных исследований РАН
[3]Ростовский государственный медицинский университет

*elcheparova.lana@mail.ru

***Аннотация**. В работе впервые всесторонне исследованы люминесцентные свойства комплексов европия (III) с офлоксацином (ОФ). Определены оптимальные условия формирования устойчивых люминесцирующих комплексов, включая значение pH, концентрации реагентов. Установлено, что в присутствии офлоксацина наблюдается интенсивная сенсибилизированная люминесценция ионов Eu^{3+}, обусловленная эффективным переносом энергии от лиганда к центральному иону. Проведено систематическое изучение влияния ионов f- и d-элементов на люминесцентные характеристики системы, что позволило оценить её селективность и устойчивость к мешающим воздействиям. Результаты работы имеют как фундаментальное значение для понимания процессов комплексообразования и энергетических взаимодействий лантаноидов в микрогетерогенных средах, так и практическую перспективу для разработки новых люминесцентных зондов и аналитических методов на основе сенсибилизированной флуоресценции европия.*

Ключевые слова: европий (III), офлоксацин, сенсибилизированная люминесценция, комплексообразование, люминесцентные зонды, перенос энергии, редкоземельные элементы, флуоресценция лантаноидов, аналитическая химия

LUMINESCENCE IN COMPLEXES OF EUROPE WITH LIGAND OFLOXACIN BASED

[1]Elcheparova S.A., [1]Isupova Z.Yu., [1,2]Veresnikova A.V., [1]Tatrokova A.A., [3]Teplyakova I.A., [1]Isupova A.A.

[1]Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekova
[2]Institute of Nuclear Research of the Russian Academy of Sciences
[3]Rostov State Medical University

***Abstract.** This study presents the first comprehensive investigation of the luminescent properties of europium(III) complexes with ofloxacin (OF). Optimal conditions for the formation of stable luminescent complexes, including pH and reagent concentrations, were determined. It was established that in the presence of ofloxacin, intense sensitized luminescence of Eu^{3+} ions is observed, caused by efficient energy transfer from the ligand to the central ion. A systematic study of the influence of f- and d-element ions on the luminescent characteristics of the system was conducted, enabling an assessment of its selectivity and stability against interfering influences. The results of the work are of fundamental importance for understanding the processes of complex formation and energetic interactions of lanthanides in microheterogeneous environments, as well as of practical prospects for the development of new luminescent probes and analytical methods based on sensitized fluorescence of europium.*

Keywords: europium (III), ofloxacin, sensitized luminescence, complexation, luminescent probes, energy transfer, rare earth elements, lanthanide fluorescence, analytical chemistry

Проведено комплексное изучение люминесцентных свойств комплексов европия с офлоксацином.

Основные аспекты исследования включают:

1. Оптимизация условий комплексообразования – в работе установлены оптимальные параметры (длина волны, pH, концентрация реагентов) для формирования устойчивых люминесцирующих комплексов европия с офлоксацином.

2. Люминесцентные свойства – выявлено существование интенсивной люминесценции в системе европий-офлоксацин, что открывает возможности для создания новых люминесцентных зондов и сенсоров на основе этих комплексов.

3. Влияние ионов металлов – проведено детальное изучение концентрационных зависимостей влияния как f-элементов (редкоземельных металлов), так и d-элементов (переходных металлов) на люминесцентные характеристики комплексов. Это важно для понимания селективности и возможных помех при практическом применении.

4. Механизмы взаимодействия – исследование позволяет установить особенности сенсибилизации люминесценции европия в присутствии офлоксацина, что связано с особенностями переноса энергии в таких системах.

5. Данные результаты имеют как фундаментальное значение для понимания процессов комплексообразования лантаноидов в организованных средах, так и практическую значимость для разработки новых люминесцентных методов анализа и материалов. Исследование продолжает традиции применения сенсибилизированной флуоресценции европия для аналитических целей.

В современной научной и технологической практике наблюдается устойчивый рост интереса к координационным соединениям редкоземельных элементов, обусловленный их исключительными функциональными характеристиками. Специфический механизм люминесценции ионов лантаноидов, в основе которого лежат f-f переходы, обеспечивает генерацию излучения высокой спектральной чистоты. Эти уникальные свойства предопределили активное использование данных соединений в качестве высокоэффективных люминесцентных меток в биоаналитике и медицинской диагностике, а также в роли ключевых компонентов хемосенсоров и электролюминесцентных устройств в электронике [1]. Важнейшим инструментом целенаправленного конструирования новых материалов служит стратегия молекулярного дизайна: варьируя природу иона металла и структуру органических лигандов, исследователи получают возможность тонко управлять оптическими, магнитными и электрофизическими параметрами целевых соединений.

Интенсификация применения лантанидов в высокотехнологичных отраслях актуализирует для аналитической химии задачу создания селективных и высокочувствительных методов их детектирования. Особую сложность представляет разработка подходов к анализу многокомпонентных смесей этих элементов и снижению пределов их индивидуального определения.

Целью настоящей работы выступает системное исследование люминесцентных характеристик комплекса европия (Eu) с офлоксацином (ОФ), оптимизация условий его анализа, а также разработка на этой основе методик определения следовых количеств европия в объектах промышленного и природного происхождения [2–7].

Высокая степень химического сходства элементов лантаноидного семейства является ключевым фактором, лимитирующим их эффективное использование в науке и передовых технологиях. Проблема раздельного определения лантанидов в смесях по праву считается одной из наиболее сложных в современной аналитической химии [8–9].

Традиционные химические методы, как правило, применимы лишь для оценки суммарного содержания лантанидов или для грубого разделения на цериевую и иттриевую подгруппы. Эмиссионная спектроскопия также демонстрирует ограниченную чувствительность, что связано с экранированием 4f-орбиталей.

Спектры поглощения и люминесценции ионов лантанидов в водных растворах характеризуются наличием узких полос в диапазоне 200–1400 нм, обусловленных f-f переходами. Значительный аналитический эффект достигается при комплексообразовании с органическими лигандами: наблюдается смещение и расщепление 4f-полос, а также резкое усиление интенсивности свечения, особенно для так называемых «сверхчувствительных» переходов (СЧП), связанных с резонансными переходами электронов значительной энергии внутри 4f-оболочки.

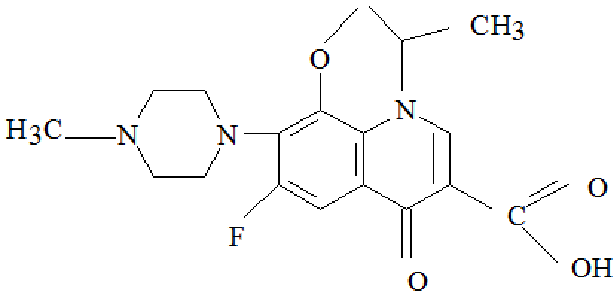
Проведенное исследование носит комплексный характер, интегрируя эмпирический, теоретический и прикладной аспекты.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что люминесцентный метод анализа обладает наибольшей перспективностью для селективного определения индивидуальных редкоземельных элементов, обеспечивая более низкие пределы обнаружения по сравнению даже со спектрофотометрией, особенно в растворах координационных соединений.

Эксперимент

Объектом исследования в данной работе является один из фторхинолонов – офлоксацинцин (ОФ), раствор которого готовили из точной навески 0,0903 г, которую растворяли в этиловом спирте при нагревании, отфильтровали и перенесли в мерную колбу объемом 50 мл.

В ходе работы на спектрофлуориметре LS-55 была обнаружена и изучена интенсивная люминесцентная реакция между европием и офлоксацином (представителем фторхинолонов).



$C_{18}H_{20}FN_3O_4$ (ОФ)
МВ=361 г/моль
метил-1-пиперазинил)-7-оксо-7 Н

9-фтор-2,3-дигидро-3-метил-10-пиридо
(1,2,3-de)-1,4-бензоксазин-6-карбоновая кислота

Растворы хлорида РЗЭ – европия ($EuCl_3$), использованные в настоящей работе, готовили из химически чистого оксида европия чистотой не ниже 99,5–99,9 %. Предварительно оксид прокаливали в течение одного часа в муфельной печи при температуре 650–700 °С и охлаждали в эксикаторе. Навеску оксидов обрабатывали соляной кислотой и раствор затем выпаривали. Сухой остаток растворяли в дистиллированной воде для получения концентрации Eu_2O_3 1 мг/мл или 1,1 М. Растворы с меньшей концентрацией европия готовили их разбавлением. Концентрацию растворов хлорида европия контролировали трилонометрическим методом. Титрование проводили в присутствии уротропина (pH), в качестве индикатора применяли арсеназо 1 [10].

Результаты и их обсуждение

Установлен факт образования люминесцирующего комплекса европия с офлоксацином (*рисунок 1*). Растворы данного комплекса демонстрируют максимум люминесценции при длине волны 614 нм, а максимум поглощения световой энергии наблюдается в области 240–320 нм (λмакс = 290 нм).

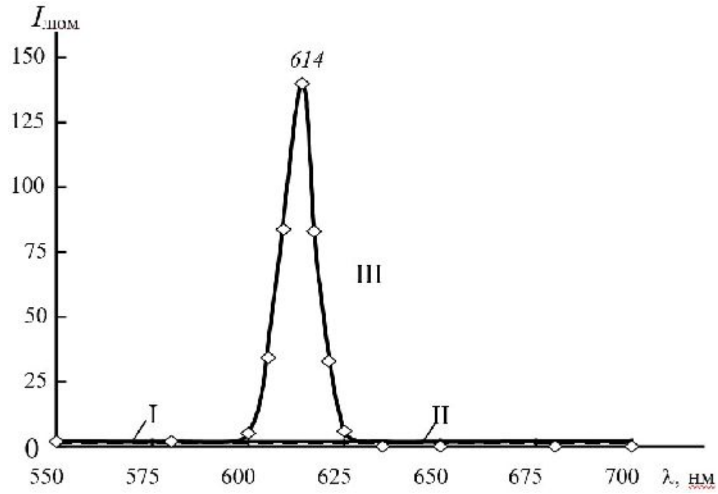


Рисунок 1 – Зависимости $I_{люм}$ от длины волны для растворов Eu (I), ОФ (II) и комплекса Eu с (III), C_{Eu} = 1 мл $1 \cdot 10^{-3}$M; $C_{ОФ}$ = 1,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$M; pH = 9,8; V = 10 мл; l = 1 см

Методами изомолярных серий и молярных отношений установлен стехиометрический состав комплекса Eu:ОФ = 2:3. Максимальная интенсивность люминесценции ($I_{люм}$) зафиксирована в щелочной среде при pH = 9,8, которая создавалась с использованием разбавленных растворов HCl и NH_4OH [11].

Изучено влияние f- и d-элементов на $I_{люм}$ раствора комплекса Eu с ОФ. Для этой цели в установленных оптимальных условиях комплексообразования Eu с ОФ брали $C_{Eu} = C_{f\text{-}эл} = C_{d\text{-}эл}$ = 1 мл $1 \cdot 10^{-3}$M, $C_{ОФ}$= 3 мл $1 \cdot 10^{-3}$M; λ = 614 нм, pH = 9,8, V = 10 мл. Как показали результаты опытов, тербий незначительно сенсибилизирует люминесценцию Eu в растворе, другие РЗЭ в разной степени снижают $I_{люм}$ Eu в комплексе с ОФ *(таблица 1).*

Таблица 1 – Влияние других РЗЭ (кроме тербия) на $I_{люм}$ раствора комплекса Eu с ОФ, $C_{Eu} = C_{РЗЭ}$ = 1 мл $1 \cdot 10^{-3}$М; $C_{ОФ}$ = 3 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М λ = 614 нм; pH = 9,8; *V* = 10 мл; *l* = 1 см

РЗЭ	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
C_{Eu}, мл	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$C_{ОФ}$, мл	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
$I_{люм}$	79	90	45	42	54	32	145	65	160	90	5	6	5	5	24

Из d-элементов: Ga и W увеличивают $I_{люм}$ Eu с ОФ, остальные в разной степени ее снижают *(таблица 2).*

Таблица 2 – Влияние d-элементов на $I_{люм}$ раствора комплекса Eu с ОФ, $C_{Eu} = C_{d\text{-эл}}$ = 1 мл $1 \cdot 10^{-3}$М; $C_{ОФ}$ = 3 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М;λ = 614 нм; pH = 9,8; *V* = 10 мл; *l* = 1 см

d-эл., 1 мл, $1 \cdot 10^{-3}$М	Eu	Ga	Fe	Co	Ni	Ti	Zn	W	Mo	Pb	Sn
C_{Eu}, $1 \cdot 10^{-3}$М, мл	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$C_{ОФ}$, $1 \cdot 10^{-3}$ М, мл	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
$I_{люм}$	142	160	16	13	0	0	98	174	130	100	165

Исследована зависимость $I_{люм}$ Eu в комплексе с ОФ от содержания элементов-гасителей – Gd и Fe и элементов-сенсибилизаторов – Tb и W (*рисунок 2*).

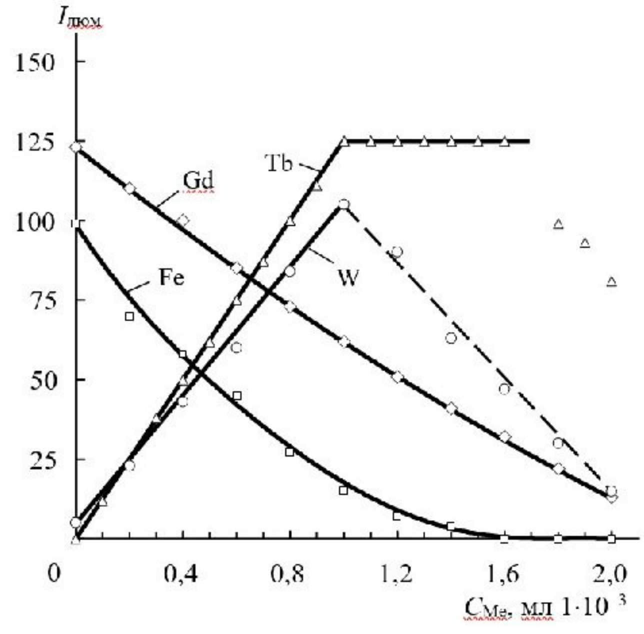


Рисунок 2 – Зависимости $I_{люм}$ раствора комплекса Eu с ОФ от содержания элементов-гасителей Gd, Fe и элементов-сенсибилизаторов Tb и W, C_{Eu} = 1 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М; $C_{Gd} = C_W = C_{Fe} = C_{Tb} = 1 \cdot 10^{-3}$ М;
λ = 614 нм; pH = 9,8; *V* = 10 мл; *l* = 1 см

Зависимость $I_{люм}$ Eu с ОФ на основе элементов-гасителей и сенсибилизаторов выражается прямой линией от 0,0 до C_n концентрации Eu.

Как видно из *рисунка 2,* элементы-гасители в разной степени снижают $I_{люм}$ Eu в комплексе с ОФ, а влияние элементов-сенсибилизаторов заключается в том, что до определенных пределов имеется линейная концентрационная зависимость, затем величина $I_{люм}$ комплекса Eu с ОФ постоянна или резко снижается.

Выводы

Проведённое исследование позволило всесторонне охарактеризовать люминесцентные свойства комплексов европия(III) с офлоксацином с лигандом на основе офлоксацина в водной среде. Установлено, что офлоксацин эффективно выступает в роли антенных лигандов, обеспечивая интенсивную сенсибилизированную люминесценцию Eu^{3+} за счёт механизма переноса энергии от триплетного состояния лиганда к иону лантаноида.

Определены оптимальные условия формирования люминесцирующих комплексов: для системы Eu – офлоксацин при контролируемом pH – в щелочной среде (pH = 9,8), при стехиометрическом соотношении 2:3. Максимум люминесценции наблюдается в области 614 нм, что соответствует «сверхчувствительному» электронному переходу $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, характерному для ионов Eu^{3+}.

На основе полученных данных разработаны высокоэффективные аналитические методики: люминесцентная, которая открывает реальные перспективы для их применения в контроле промышленных и природных объектов, а также в задачах, требующих ультравысокой чувствительности.

Кроме того, изучено влияние сопутствующих ионов f- и d-элементов, что позволило оценить селективность систем и устойчивость к мешающим воздействиям – ключевой параметр для практического использования.

Таким образом, работа вносит весомый вклад как в фундаментальную науку – в понимание механизмов комплексообразования, энергетических взаимодействий и поведения лантаноидов в организованных средах, так и в прикладную аналитическую химию. Результаты подтверждают перспективность использования фторхинолонов в качестве сенсибилизаторов люминесценции и открывают новые возможности для создания люминесцентных зондов, хемосенсоров и функциональных материалов на основе редкоземельных элементов.

Дальнейшие исследования могут быть направлены на модификацию структуры лигандов, комбинирование с наноматериалами и адаптацию разработанных систем для биоаналитических и диагностических применений.

Библиография

1. Мешкова С.Б., Дога П.Г. Увеличение чувствительности люминесцентного определения лантанидов при использовании их комплексных соединений // Журнал аналитической химии. 2020. Т. 75, № 3. С. 209–229.

2. Бельтюкова С.В., Кравченко Т.Б., Полуэктов Н.С. и др. Использование налидиксовой кислоты в люминесцентном анализе // Доклад АН СССР. Сер. Б. 1983. № 12. С. 29–32.

3. Бельтюкова С В., Полуэктов Н.С., Грицай Т.Л. и др. Люминесцентное определение тербия и дисирозия в оксидах лантанидов и иттрия // Заводская лаборатория. 1984. № 12. С. 25–26.

4. Бельтюкова С.В., Егорова А.В., Теслюк О.И. Сенсибилизация флуоресценции европия и тербия налидиксовой кислотой и ее производными // Журнал аналитической химии. 2000. Т. 55, № 7. С. 760–763.

5. Zhang T.L., Zhao H.C., Jin L.P. Photochemical fluorescence enhance-ment of the terbium-lomefloxacing complex and its application // Talanta. 1999. V. 47. P. 77.

6. You F., Zhao H.C. Sensitized fluorescence of terbium-enoxacing complexes // Anal. Commun. 1999. V. 36. P. 231.

7. Okana J.A., Callejon M., Barragan F.J. Terbium-sensitized lumines-cence determination of levofloxacin in tablets and human urine and serum // Analyst. 2000. V. 125. P. 1851–1852.

8. Эльчепарова С.А., Исупова З.Ю., Новикова Г.Я., Вересникова А.В., Кожемова К.Р., Шетов Р.А., Дышекова К.И., Батырова М.Б. Вязкость раствора карбоксилата неодима // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2024. Т. 14, № 3. С. 110–114.

9. Патент РФ № 2837076. Люминесцентный способ определения европия с ципролетом / С.А. Эльчепарова, З.Ю. Исупова, Г.О. Молоканов, А.Н. Бесланеева, О.Ю. Юрченко, А.С. Бондарева, И.А. Татрокова (Теплякова), А.А. Татрокова. Опубл. 25.03.2025.

10. Лауэр Р.С., Полуэктов Н.С. Микрообъемный хроматографический метод определения индивидуальных РЗЭ в их смеси // Заводская лаборатория. 1959. Т. 25, № 4. С. 391–396.

11. Алакаева Л.А. Спектрофотометрические методы исследования комплексных соединений: учебное пособие. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2003. 62 с.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 502/504:551:311.2

ОПАСНЫЕ СКЛОНОВЫЕ ПРОЦЕССЫ ГОРНЫХ ТЕРРИТОРИЙ КАБАРДИНО-БАЛКАРИИ В УСЛОВИЯХ МЕНЯЮЩЕГОСЯ КЛИМАТА

Гергокова З.Ж.*

Высокогорный геофизический институт

*zayna.gerg@mail.ru

Аннотация. *Исследовано влияние климатических изменений на активизацию опасных склоновых процессов в горных районах на примере сельского поселения Хабаз. Выявлена тенденция прогрессирующего усиления деструктивных процессов вследствие увеличения интенсивности осадков.*

Ключевые слова: склоновые процессы, изменение климата, наносоводные потоки, горные территории, мониторинг

DANGEROUS SLOPE PROCESSES IN THE MOUNTAIN TERRITORIES OF KABARDINO-BALKARIA IN THE FACE OF A CHANGING CLIMATE

Gergokova Z.Zh.

High-mountain Geophysical Institute

Abstract. *The influence of climate change on the activation of dangerous slope processes in mountainous areas is studied on the example of the village of Khabaz. A tendency of progressive intensification of destructive processes due to increased precipitation intensity is revealed.*

Keywords: slope processes, climate change, sedimentary flows, mountainous territories, monitoring

Введение. В условиях наблюдаемых климатических изменений актуализируется проблема оценки рисков возникновения опасных природных процессов в горных регионах [1–3]. На примере сельского поселения Хабаз Зольского района КБР исследованы последствия активизации склоновых процессов, вызванных экстремальными ливневыми осадками [4–6].

Методы. Обследование проводилось после выпадения мощных осадков: за 1,5 часа в районе исследования выпало около 15 % среднегодовой нормы, причем ливню предшествовало выпадение града диаметром 2–2,5 см. Анализ проводился для девяти водосборных бассейнов с различными морфометрическими характеристиками (*таблица 1*).

Таблица 1 – Параметры водосборных бассейнов прилегающей территории с.п. Хабаз

№ в-ра	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
Площадь, км^2	0,1	0,22	0,17	0,17	0,1	0,14	0,1	0,1	0,12
Длина тр. участка, м	460	730	770	660	500	580	400	570	270
Средний уклон, – градусов	18	21	18	21	26	24	29	21	35

Результаты. Наибольшие повреждения зафиксированы на водосборах 1–4 (*рисунок 1*), где потоки с расходами 0,4–0,8 м³/с подтопили более 80 домовладений на территории 42 га.

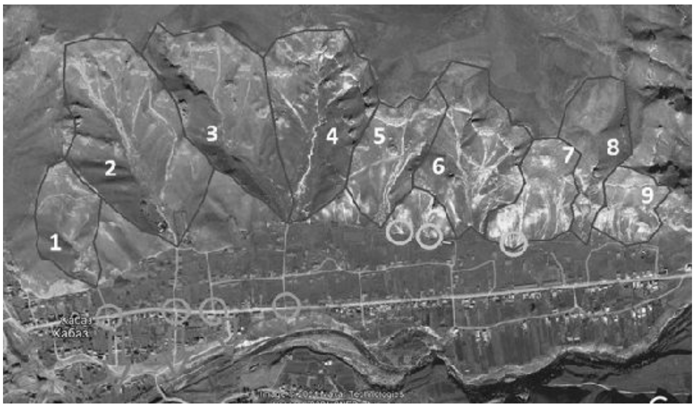


Рисунок 1 – Схема оценки негативного воздействия схода наносоводных потоков, по результатам обследования территории с. п. Хабаз: линиями обозначены границы водосборов; круги – места выхода наиболее мощных потоков на центральную автодорогу и выносы каменистого материала на газовую магистраль села

Морфологический анализ склонов водосборных бассейнов выявил их значительную расчлененность струйчатыми размывами различной интенсивности при фрагментарном характере растительного покрова. Важным фактором развития эрозионных процессов стало техногенное воздействие, проявившееся в наличии заброшенной дороги в верхних частях склонов, где искусственное подрезание склонов инициировало дестабилизацию поверхностных отложений.

Наибольшие повреждения инфраструктуры зафиксированы в результате воздействия наносоводных потоков, сформировавшихся в водосборах 1-4 порядка. Расчетные расходы потоков составили 0,4–0,8 м³/с, что привело к затоплению территорий вдоль улиц Ленина и Партизанской с последующим переходом потоков в русло р. Малки. Суммарная площадь повреждений достигла 42 га, где пострадало более 80 жилых домовладений.

В нижней части населенного пункта потоки из водосборов 5–9 порядка вызвали селевые выносы, оказавшие непосредственное воздействие на газовую магистраль и прилегающие территории *(рисунок 2)*.

Рисунок 2 – Аэрофотосъемка: а – завал селевой массой трубы газовой магистрали села; б – вынос селевых масс на приусадебные участки жителей села

Наиболее значительные повреждения критической инфраструктуры зарегистрированы в зоне влияния бассейнов 5–7 порядка, где отмечалось максимальное скопление твердого материала. Развитию эрозии способствует техногенный фактор – подрезка склона при строительстве, в настоящее время не используемой, дороги в верхних частях склонов.

Заключение. Полученные результаты свидетельствуют о необходимости реализации комплекса защитных мероприятий, включая организацию системы отведения стока, сооружение трубных переходов и инженерную защиту инфраструктуры. Наблюдаемое увеличение интенсивности осадков на фоне потепления климата требует совершенствования системы мониторинга опасных склоновых процессов.

Библиография

1. Кадастр селевой опасности Юга Европейской части России / под ред. Н.В. Кондратьева и др. М.: Феория; Нальчик: Печатный двор, 2015. 148 с.

2. Докукин М.Д. и др. О селях 2011 года на Северном склоне центрального Кавказа // Геориск. 2012. № 7. С. 30–40.

3. Селевые процессы на современном этапе деградации горного оледенения // Вестник ВНЦ. 2009. Т. 9, № 1. С. 44–49.

4. Сельское поселение Хабаз. Природно-климатические условия. Информационный архив. URL: https://wiki2.org/ru/Хабаз Дата обращения: 21.08.2021.

5. Заславский М.Н. Эрозиоведение. Основы противоэрозионного земледелия. М.: Высшая школа. 1987. 376 с.

6. Виды эрозии. Большой информационный архив. URL: http://bigarchive.ru/geography/pedology/89.php Дата обращения: 22.08.2021.

УДК 502/504:551:311.2

ДИСТАНЦИОННЫЙ МОНИТОРИНГ МОРФОМЕТРИИ ГОРНОГО РЕЛЬЕФА С ПРИМЕНЕНИЕМ БПЛА

Шерхов А.Х.*

Высокогорный геофизический институт

*fff.ddd.11@mail.ru

Аннотация. *В статье рассмотрены перспективы применения комплекса на основе беспилотных летательных аппаратов (БПЛА) и специализированного программного обеспечения для мониторинга динамики опасных природных объектов в горных условиях. На примере хвостохранилища Тырныаузского ГОКа показана возможность оценки пространственно-временных изменений рельефа с высокой точностью.*

Ключевые слова: беспилотный летательный аппарат, мониторинг, опасные склоновые процессы, сель, оползень, цифровая модель рельефа

REMOTE MONITORING OF MOUNTAIN TOPOGRAPHY MORPHOMETRY USING UNMANNED AERIAL VEHICLES

Sherkhov A.Kh.

High-mountain Geophysical Institute

Abstract. *The article discusses the prospects for using a complex based on unmanned aerial vehicles (UAVs) and specialized software for monitoring the dynamics of hazardous natural objects in mountainous conditions. Using the tailings storage facility of the Tyrnyauzsky Mining and Processing Plant as an example, the article demonstrates the possibility of assessing spatial and temporal changes in the relief with high accuracy.*

Keywords: unmanned aerial vehicle, monitoring, hazardous slope processes, mudflow, landslide, digital elevation model.

Введение. Комплексный мониторинг труднодоступных горных территорий требует сочетания натурных наблюдений с дистанционными методами [1]. Наиболее перспективным направлением является аэрофотосъемка с использованием БПЛА, позволяющая создавать ортофотопланы высокого разрешения с точной геопривязкой [2, 3]. Это обеспечивает возможность детального анализа динамики опасных геологических процессов.

Методы. Исследования проводились на участке хвостохранилища Тырныаузского ГОКа – объекта повышенной селевой опасности [4–7]. Съемка выполнялась с помощью квадрокоптера DJI Mavic Air 2 с варьированием высоты и скорости полета. Обработка данных включала поэтапное создание ортофотопланов и цифровых моделей рельефа в Agisoft Metashape Professional.

Результаты. Для анализа изменений за 2021–2024 гг. созданы две цифровые модели территории. На первом этапе обработки из 500+ снимков сгенерировано разреженное облако из 461 тыс. точек. Далее построено плотное облако из 167,7 млн точек и цифровая модель рельефа с устранением краевых артефактов (*рисунок 1*).

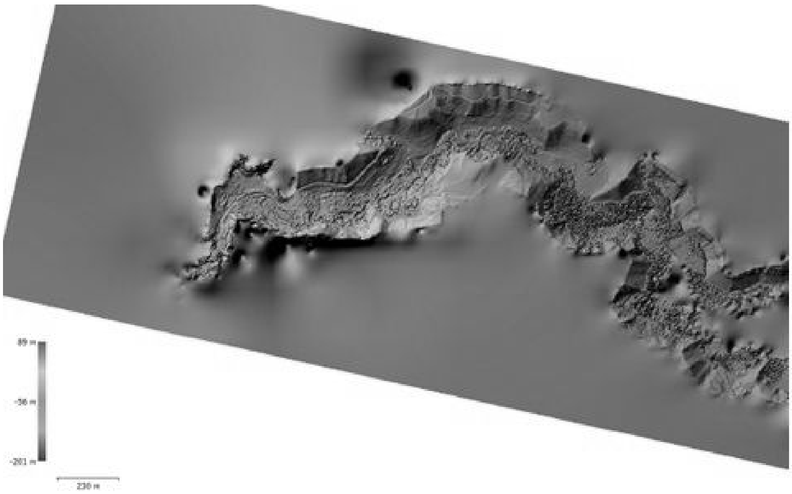


Рисунок 1 – Цифровая модель рельефа (ЦМР) исследуемого участка

Финальным этапом стало создание ортофотоплана (*рисунок 2*), позволившего провести детальный анализ изменений.

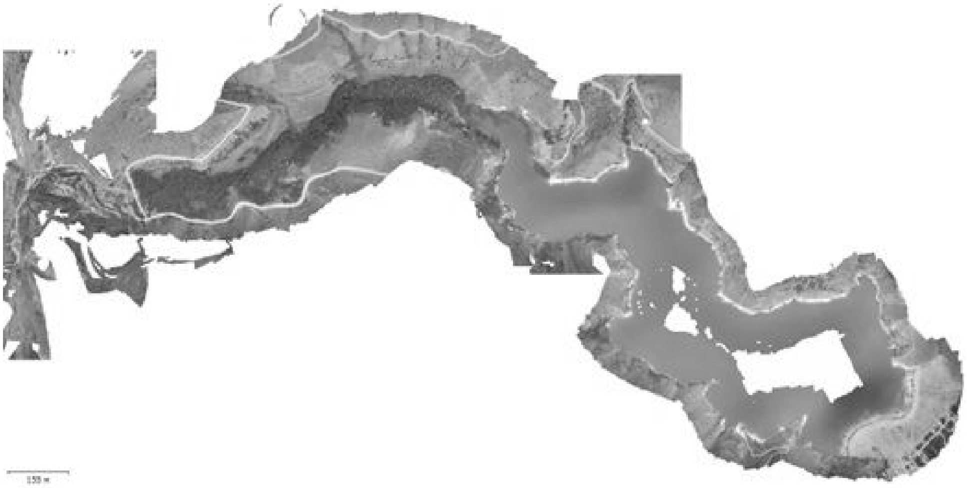


Рисунок 2 – Ортофотоплан исследуемого участка

Сравнение разновременных данных выявило значительные морфометрические изменения, связанные с оползневыми процессами и эрозией. Полученные результаты позволяют количественно оценить объемы перемещенных масс и динамику развития опасных процессов.

Заключение. Применение БПЛА-съемки продемонстрировало высокую эффективность для мониторинга опасных геологических процессов. Методика обеспечивает оперативное получение точных количественных данных о динамике рельефа, что необходимо для прогнозирования развития опасных процессов и проектирования защитных мероприятий.

Библиография

1. Ерофеев А.А., Ябаркин А.Ю., Еремеев В.Ф. Первые результаты аэрофотосъемки горно-ледникового бассейна Актру с использованием БПЛА // Применение беспилотных летательных аппаратов в географических исследованиях: Материалы Всероссийской научно-практической конференции. г. Иркутск, 22–23 мая 2018 г. Иркутск, 2018. С. 68–70.

2. Бляхарский Д.П., Волгушева Н.Э., Казаков Э.Э. Мониторинг ледников в сезон абляции с использованием беспилотных аэрофотосъемочных систем на примере ледников Потанина и Александры (массив Табын-Богдо-ола, Монголия) // Известия высших учебных заведений. Геодезия и аэрофотосъемка. 2019. Т. 63, № 2. С. 168–179.

3. Воскресенский И.С., Сучилин А.А., Ушакова Л.А., Шафоростов В.М., Энтин А.Л. Применение БПЛА для мониторинга оползневых и эрозийных процессов (на примере центра Русской равнины) // Применение беспилотных летательных аппаратов в географических исследованиях. Иркутск: изд-во Института географии им. В. Б. Сочавы СО РАН, 2018. С. 42–47.

4. Запорожченко Э.В., Докукин М.Д. Об угрозе разрушения Тырныаузского хвостохранилища на р. Гижгит в Кабардино-Балкарской Республике // Геориск. 2019. Т. 13, № 1. С. 72–85.

5. Запорожченко Э.В., Докукин М.Д. Хвостохранилище на р. Гижгит в Кабардино-Балкарской Республике (Россия) и его проблемы // IX International scientific and technical conference «Moderin problems of water management, environmental protection, architecture and construction». Tbilisi, 2019. P. 301–310.

6. Шерхов А.Х., Гергокова З.Ж. Оценка актуального состояния некоторых компонентов комплекса гидротехнических сооружений хвостохранилища Тырныаузского горно-обогатительного комбината // Природообустройство. 2022. № 4. С. 100–106.

7. Запорожченко Э.В., Докукин М.Д. Тырныаузское хвостохранилище – объект повышенного экологического риска. Устойчивое развитие горных территорий Кавказа. Коллективная монография. М.: РАН, 2019. Т. II. С. 224–237.

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);

• екст 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.

Патент РФ № 2102404. Способ получения полиэфиров / В.Н. Тамазина. Опубл. 20.01.1998 г. Бюлл. № 2.

электронный ресурс

Электронный ресурс: Чубыкин А. Российский рынок ПЭТ-пленок // Флексо Плюс. 2004. https://plastinfo.ru/information/news/19255_04.03.2013/

При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников. Вместо символа «№» в английском языке ставится буква «N».

При формировании списка литературы необходимо указать не менее 2-х ссылок на статьи из журнала «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета».

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.

4. Заявление о конфиденциальности

Имена и адреса электронной почты, введенные на сайте этого журнала, будут использованы исключительно для целей, обозначенных этим журналом, и не будут использованы для каких-либо других целей или предоставлены другим лицам и организациям.

Статьи представляются в редакционно-издательский отдел ИПЦ КБГУ.

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

Контактный телефон: (8662) 72-23-13.

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

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

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

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

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

Реквизиты КБГУ для платежей:

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

Почтовый и юридический адрес:
360004, Кабардино-Балкарская Республика,
г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173
Телефон: 42-25-60,
Voice/fax: +7(495) 3379955
Телетайп: 257245 «Альфа»
E-mail: yka@kbsu.ru
ОКПО 02069510
ОКОНХ 92110
ОГРН 1020700739234 от 22.07.11 г.
ОКОГУ 13240
ОКАТО 83401000000
ОКЭВД 80.30.1
ОКОПФ 72
ОКФС 12

Банковские реквизиты:
Получатель:
ИНН 0711037537/ КПП 072501001
Отдел № 1 УФК по Кабардино-Балкарской Республике
(0401 КБГУ л/с 20046Х17540)
Банк получателя:
ГРКЦ НБ Кабардино-Балкарск. Респ. Банка России
г. Нальчика
БИК 048327001
Р/с 40501810100272000002
КБК 00000000000000000130

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

Стоимость журнала по подписке, согласно Каталогу «Пресса России», с учетом расходов по доставке журнала по территории России, составляет 450 руб. (в т.ч. НДС).

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

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ Т. XV, 2025

Л

М

Н

П

Х

Ц

Ч

Ш

Э

ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

PROCEEDINGS OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

ТОМ XV, № 4, 2025

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

В печать 25.12.2025. Формат 60×84 $^{1}/_{8}$.
9,30 усл.п.л. 9,0 уч.-изд.л.
Дата выхода в свет 30.12.2025.

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

Печать трафаретная. Бумага офсетная.
Тираж 1000 экз. Заказ № 1125.

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